УДК 535.514.4:546.57:535.34

ПОЛЯРИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПЛЕНКИ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА: ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ (ОБЗОР)

В. Е. АГАБЕКОВ¹⁺, А. Л. ПОТАПОВ¹, С. Н. ШАХАБ², Н. А. ИВАНОВА¹

¹ ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», ул. Ф.Скорины, 16, 220141 г. Минск, Беларусь.

² ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 13, 220072 г. Минск, Беларусь.

Рассмотрен принцип действия пленочных поляризаторов на основе поливинилового спирта (ПВС), приведены их разновидности, технология изготовления и спектральные характеристики. Детально рассмотрены особенности конструкции пропускающе-отражающих и отражающих поляризаторов. Приведены оптические характеристики разработанных широкополосных поляризаторов (270–900 нм) с дихроичными агентами, обладающих высокой поляризующей способностью (>90%). Представлены результаты исследований ПВС-пленок, допированных сферическими наночастицами (НЧ) серебра. Методами спектрофотометрии, атомной силовой микроскопии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии определены размеры НЧ Ag и установлен характер их распределения в ПВС-пленке в зависимости от состава ПВС-композиции, воздействия УФоблучения и постоянного тока. Приведены варианты применения пленок с НЧ Ag.

Ключевые слова: пленка, пропускающий поляризатор, дихроичный краситель, поляризующая способность, поливиниловый спирт, наночастицы серебра.

1. Поляризационные полимерные пленки

1.1. Поливиниловый спирт. Физико-химические свойства

В настоящее время ученые во многих научных центрах активно занимаются получением и изучением свойств пленочных полимерных композитов [1–8].

В Национальной академии наук Беларуси в течение двух последних десятилетий проводятся работы по созданию оптических пленок различного функционального назначения [9–11] на основе поливинилового спирта (ПВС) (рис. 1.1).

ПВС является превосходным пленкообразующим полимером. Он обладает высокой прочностью и гибкостью. Эти свойства зависят от влажности воздуха, так как полимер адсорбирует влагу. Вода действует на полимер как пластификатор. При большой влажности у ПВС уменьшается разрывная прочность, но увеличивается деформируемость. ПВС легко растворяется в горячей воде. Температура размягчения ПВС – 50–



Рисунок 1.1 – Структурная формула ПВС [–СН₂–СН(ОН)–]_n, где *n* – степень полимеризации (*a*) и молекулярная структура участка ПВС цепочки (*б*)

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: ichnm@ichnm.basnet.by.

60 °С, температура плавления – 200 °С (в среде азота). На воздухе при 220 °С ПВС разлагается с выделением СО, СО₂, уксусной кислоты. ПВС – неионное ПАВ, стабилен в отношении масел, жиров и органических растворителей, нетоксичен [12].

Основные области применения ПВС:

• поляризатор для ЖК устройств (мониторы, мобильные телефоны, дисплеи и т.д.);

 поверхностно-активное вещество для получения инкапсулированных наночастиц (НЧ);

• эмульгатор в пищевой промышленности (обеспечивает связывание воды), глазирующий агент (ПВС – пищевая добавка Е 1203);

 загуститель и адгезив парфюмерии, поливинилацетатных клеях, латексах;

• основа водорастворимых пленок для упаковочных материалов;

• барьерный слой для CO₂ в многослойных бутылках из полиэтилентерефталата (ПЭТ);

• волокна для арматуры в бетонах.

1.2. Пленочные поляризаторы

Пленочные поляризаторы или поляроиды на основе поляризационных пленок из ПВС широко используются в современных отраслях производства, таких как приборостроение, бытовая и промышленная электроника, медицинская техника и другие. Основные типы поляризаторов разработаны для видимой области спектра и применяются в жидкокристаллических устройствах отображения информации (ЖКУ), таких как ЖК-индикаторы (ЖКИ) и ЖК-дисплеи (ЖКД). Следует отметить, что пленочные поляризаторы также широко применяются в качестве светофильтров в различных оптических и оптоэлектронных устройствах, например в поляризационных микроскопах, магнитометрах, спектрополяриметрах, эллипсометрах, измерителях электрических сигналов. В последние годы заметно расширяется применение пленочных поляризаторов в производстве приборов и устройств для идентификации латентного изображения, позволяющих надежно защитить товарные знаки, ценные бумаги и документы от подделки.

В производстве ЖКУ заинтересованы производители различных измерительных приборов, панелей со световой индикацией, электронных часов, микрокалькуляторов и других электронных устройств. В настоящее время ряд предприятий республики («Интеграл», «Дисплей», «Планар», «Белвар» и др.) производят ЖК-индикаторы небольшого и среднего размера, которые находят спрос на рынках стран СНГ. ЖКУ работают на поляризационных оптических эффектах, их обязательным элементом является пленочный поляризатор, назначение которого – преобразовывать падающий свет в поляризованный. **Цель исследований**, проводимых в ИХНМ и ИФОХ НАН Беларуси – разработка и изготовление:

 высокоэффективных пропускающих поляризаторов, работающих в широком спектральном диапазоне (от УФ- до ближней ИК-области);

• отражающих и отражающе-пропускающих поляризаторов;

• поляризаторов с органическими красителями, работающих как в нормальных климатических условиях (15–35 °C, относительная влажность 45–75%), так и при расширенном диапазоне температур от -60 до +90 °C и относительной влажности до 85%;

• пленок с металлическими НЧ различного функционального назначения.

1.3. Принцип действия и типы пленочных поляризаторов

ПВС-пленки с дихроичным агентом используются в качестве поляризатора в подавляющем большинстве ЖК-устройств.

Пленочный ПВС-поляризатор представляет собой одноосно ориентированную полимерную пленку, содержащую дихроичный агент. Одноосное растяжение пленки приводит к ориентированию ПВС-цепей в одном направлении и, как следствие, выстраиванию дихроичного агента (например, йода) в цепочки. Когда падающий неполяризованный свет попадает на полимерную пленку с цепочками йода, составляющая светового пучка, поляризованная параллельно цепочкам (а, следовательно, и ПВС-цепям) поглощается, энергия электромагнитного излучения переходит в электрическую (линейное движение электронов по йодной цепочке). Электрическая энергия переходит в тепловую. Через ПВС-поляризатор проходит составляющая светового пучка, поляризованная ортогонально йодным цепочкам [13] (рис. 1.2).

Пропускающий поляризатор по принципу действия аналогичен wire grid polarizer¹ [13–14].

ПВС, способный формировать оптически прозрачные пленки, оказался весьма подходящим материалом для изготовления поляризаторов. Пленки из ПВС легко подвергаются одноосному ориентированию, после чего становятся оптически анизотропными и частично поляризуют проходящие световые лучи.

Тип поляризатора определяется природой дихроичных молекул, введенных в полимерную матрицу [15]. В поляризаторе Н-типа ПВС-пленка окрашена молекулярным йодом, в поляризаторе L-типа – дихроичным органическим красителем. Полимерная матрица поляризатора К-типа содержит поливиниленовые цепочки, образующиеся при дегидратации ПВС в присутствии катализатора. НR-поляризатор представляет собой ПВСпленку, содержащую хромофоры Н- и К-типов. Поляризаторы Н-, L- и К- типов предназначены

¹ – Проволочный решетчатый поляризатор.



Рисунок 1.2 – Принцип действия линейного пропускающего поляризатора. Естественный свет преобразуется в линейно-поляризованный



Йодные цепочки внутри ПВС-спиралей



Рисунок 1.3 – Взаимодействие йода с ПВС с образованием клатрата канального типа

для видимой области спектра, поляризатор HRтипа – для ИК-области.

Наибольшее распространение в мировой практике получил поляризатор Н-типа [16], полимерной матрицей которого является одноосно ориентированная ПВС-пленка, а дихроичным агентом – молекулярный йод.

В ориентированных пленках молекулы ПВС способны образовывать с йодом молекулярные соединения включения (клатраты²), подобно ами-

лозе в водных растворах [17].

При взаимодействии молекул ПВС и йода последний в виде цепей …I…I…I…I…I…I располагается в канале спирали диаметром ~1 нм, создаваемой молекулой ПВС … (рис. 1.3)

Попадая в спираль, молекулы йода испытывают сильное влияние со стороны ОН-групп молекул ПВС, в результате чего увеличивается длина связи I–I до 3,06 Å (в молекуле йода длина связи 2,67 Å). Образование клатрата сопровождается

² – Комплексное соединение, в котором частицы одного вещества (молекулы–«гости») внедряются в структуру молекул–

[«]хозяев». В роли молекул-«хозяев» выступают, например, молекулы ПВС, а «гостями» являются молекулы йода.

изменением бурой окраски йода на сине-фиолетовую ($\lambda_{max} = 620-680$ нм) [19].

В водном растворе борной кислоты происходит сшивка ПВС-спиралей друг с другом за счет образования сложноэфирных связей [20]. Образуется решетчатая структура (рис. 1.3).

1.4. Особенности изготовления и характеристики пленочных поляризаторов с йодом или органическими красителями

Йодные поляризаторы характеризуются высокой поляризующей способностью (ПС) по всему видимому спектру. Однако они недостаточно устойчивы к воздействию высоких температур и повышенной влажности окружающей среды, что приводит к снижению их ПС при эксплуатации ЖК-индикаторов в жестких климатических условиях. Необходимость получения термостабильных и влагостойких поляризаторов стимулировала проведение исследований по замене молекулярного йода более стойкими дихроичными соединениями и использованию в качестве последних термостойких органических красителей [21–23]. При внедрении красителя в полимерную матрицу возможны два предельных случая:

 – молекула связывается с полимерной матрицей одной или несколькими активными группами с образованием прочных химических связей;

 молекула не образует прочных связей, а механически включается в плотно упакованную полимерную матрицу (образуется твердый раствор красителя в полимере).

Возможно также Ван-дер-Ваальсово взаимодействие между макромолекулой полимера и молекулой красителя, вид которого зависит от их химической структуры.

Одним из условий получения пленок с высокой ПС является способность полимера переходить в высокоориентированное состояние. Среди факторов, препятствующих ориентации полимерных цепей, большое влияние оказывает присутствие в макромолекуле ацетатных групп, поэтому исходный ПВС должен содержать их как можно меньше [24]. Нежелательно также содержание в ПВС примеси ацетата натрия, образующегося в процессе омыления поливинилацетата.

При проведении экспериментальных работ были испытаны промышленные образцы ПВС следующих марок: В-Н1, П, 20/1 и 11/2, выпускаемые в России, и Mowiol 28-99 производства фирмы Hoechst Akiengesllschaft (Германия), которые имели следующие физико-химические характеристики (табл. 1.1).

Видно, что марки Mowiol 28-99 и П наиболее соответствуют требованиям, предъявляемым к ПВС, который используется для изготовления поляризационных пленок. Пленки, приготовленные из ПВС марки Mowiol 28-99 и П, обладали наибольшей прозрачностью и равномерностью окраски при введении в них дихроичного агента - молекулярного йода или органического красителя, а также выдерживали степень вытяжки ≥4. Марка П разработана в НПО «Пластполимер» (Россия) и выпускалась на Невинномысском комбинате. Однако в 90-х годах выпуск этого ПВС был прекращен в связи с остановкой производства поляризационной пленки в России. Поэтому при разработке отечественных поляризаторов использовали Mowiol 28-99. Следует отметить, что эта марка ПВС характеризуется большой молекулярной массой, что, как было установлено [25, 26], благоприятствует получению стабильных и качественных поляризаторов.

Для получения ПВС-пленок использовали метод полива, заключающийся в формировании пленок на стеклянных подложках из раствора ПВС при помощи «мажущей» фильеры. Первая задача состояла в разработке исходной композиции, которая соответствовала бы выбранной технологии и обеспечивала получение оптически прозрачных пленок. Вторая задача заключалась в разработке метода введения дихроичного красителя в пленку. Для йодных поляризаторов разработан способ, по которому ПВС-пленка окрашивалась йодом, образующимся непосредственно в ее объеме в результате окислительного превращения содержащегося в пленке иодида калия [27].

При использовании водорастворимых дихроичных красителей испытаны способы их введения в исходный раствор ПВС и окрашивания пленки в растворе красителя. Оба способа дали воспроизводимые результаты [28].

Разработанный технологический процесс изготовления пленочного поляризатора пропускающего типа состоит из следующих основных стадий:

• приготовление исходной композиции для отлива ПВС-пленок, включающей следующие основные компоненты: ПВС, дихроичный краситель или смесь красителей, пластификатор, желирующие добавки и дистиллированную воду;

Таблица 1.1 – Физико-химические характеристики различных марок ПВС

Марка	Молекулярная	Степень	Содержание	Содержание	Растворимость	Прозрачность*,
ПВС	масса	полимеризации	ацетатных групп, %	ацетата натрия, %	в воде, %	%
B-H1	66680	1500	5,8	до 7	99,8	88,0
П	86500	1966	2,5	≤1	99,8	69,9
20/1	23070	524	7,7	до 10	99,8	82,6
11/2	41300	939	8,9	до 10	99,8	90,4
Mowiol 28-99	145000	3300	0,6	≤1	99,9	94,6

- 4% водный раствор ПВС по ГОСТу.

 отлив жидкой композиции на стеклянных подложках с помощью фильеры мажущего типа;

• сушка пленок при t = 35 °C;

• обработка ПВС-пленок в растворах окисления, борирования и закрепления;

• одноосное ориентирование пленок растяжением при их обработке в растворе борирования;

• сушка и термофиксация (60 °С, 1 ч) окрашенных пленок.

Концентрация красителя в ПВС матрице варьируется от 0,1 до 0,4 мас.%, толщина поляризационной пленки – от 30,0 до 80,0 мкм (оптимальная толщина пленки – $60,0\pm5,0$ мкм). Обязательным условием проявления дихроизма окрашенной пленки является ее одноосная ориентация. Оптимальная степень вытяжки пленки R_s составляет 3,5–4,5. При такой вытяжке пленки для всех типов красителей зафиксирована максимальная ПС.

Готовая поляризационная пленка раскраивается на листы нужного размера и защищается с двух сторон пленками из триацетатцеллюлозы (ТАЦ) при помощи ПВС-клея (рис. 1.4). Омыленная ТАЦ-пленка способна прочно соединяться с гидрофильной поверхностью ПВС-пленки. Назначение ТАЦ-пленки – защита хрупкой поляризационной пленки от механических повреждений. ТАЦ широко применяется в качестве защитной пленки для поляризаторов благодаря высокому светопропусканию, низкому двулучепреломлению, высокой влагопроницаемости, однородности и эластичности.



Рисунок 1.4 – Устройство и принцип действия пропускающего поляризатора. Жирной линией обозначен неполяризованный свет, тонкой – поляризованный

На одну из поверхностей поляризатора наносится адгезионный слой из невысыхающего оптически прозрачного чувствительного к давлению клея, обеспечивающий сцепление готового поляризатора с ЖКИ (липкий слой, рис. 1.4). До использования поляризатора липкий слой защищен ПЭТпленкой с антиадгезионным покрытием (перед установкой на изделие ПЭТ-пленка удаляется).

1.5. Отражающие и пропускающе-отражающие поляризаторы

По типу прохождения света поляризаторы можно разделить на три группы:

• Пропускающий поляризатор – используется



Рисунок 1.5 – Схема прохождения света через ЖКУ с пропускающим (*a*), отражающим задним (б) и пропускающе-отражающим поляризатором (*в*). Показано как меняется плоскость поляризации света при прохождении через слой ЖК

только прошедший поляризованный свет ($T_0 \sim 44\%$; он же адсорбирующий или просветный, transmissive polarizer; рис. 1.4 и 1.5, *a*). Такой поляризатор можно назвать «классическим».

• Отражающий поляризатор (reflective polarizer) – используется только отраженный поляризованный свет (~40%), применяется в ЖКУ для отображения информации, например, в калькуляторах и электронных часах (рис. 1.5, б).

• Пропускающе-отражающий поляризатор (полупросветный, полупрозрачный, transflective polarizer) – универсальный поляризатор, может использоваться как отраженный поляризованный свет (~25%), так и прошедший через все слои поляризованный свет (~10%) (рис. 1.5, в и 1.6). Оптимальное светопропускание пропускающе-отражающего поляризатора составляет ~10% от интенсивности входящего света. Назначение – обеспечить условия для считывания информации независимо от освещенности и места наблюдения.

Последние два вида поляризаторов изготавливаются на основе пропускающего поляризатора, который дополняется отражающим или пропускающе-отражающим покрытием. Поляризатор изготавливается по принципу «конструктора».

Поляризационная пленка в любом случае защищается ТАЦ-пленкой (рис. 1.6).



Рисунок 1.6 – Устройство и принцип действия пропускающеотражающего поляризатора

Рассмотрим, как работают в ЖКУ пропускающий (рис. 1.5, a), отражающий (рис. 1.5, δ) и пропускающе-отражающий поляризаторы (рис. 1.5, a).

ЖКУ на основе пропускающего поляризатора (рис. 1.5, *a*) работает только при включенной задней подсветке. В ЖКУ с отражающим задним поляризатором (рис. 1,5, δ) падающий внешний свет полностью отражается. Таким образом, видимость информации на ЖКУ напрямую зависит от внешнего освещения (в темном помещении изображение отсутствует).

Пропускающе-отражающий тип дисплея изготавливается на базе пропускающего (рис. 1.5, *a*), но у него между слоем ЖК и подсветкой имеется пропускающе-отражающее покрытие (рис. 1.5, *в*).

Когда такой экран используется в помещении

(при недостаточном внешнем освещении), он работает аналогично пропускающему ЖКУ, в котором часть освещения от лампы подсветки проходит, а другая часть отражается пропускающеотражающим покрытием (часть энергии теряется и на поглощение).

При дневном (внешнем) освещении солнечный свет проходит через ЖК, при этом большая часть отражается от пропускающе-отражающего покрытия и освещает слой ЖК поляризованным светом, при этом свет проходит ЖК дважды (внутрь, а затем наружу) (рис. 1.5, *в*).

Как следствие, качество изображения при дневном освещении ниже, чем с лампой подсветки, когда свет проходит ЖК один раз. Баланс между качеством изображения с лампой подсветки и при дневном освещении достигается подбором характеристик пропускающе-отражающего покрытия [29]. Удобство данного ЖКУ с пропускающе-отражающим поляризатором заключается в том, что в случае отключения подсветки и при достаточном уровне внешнего освещения, информация на ЖКУ доступна для чтения.

Известно [30–33], что в качестве светоотражающих материалов для поляризаторов используются металлы с высокой электропроводностью: Al, Au, Ag, Ni, Cr, Pd, Cu. Предпочтительное применение Al обусловлено высокими стабильными коэффициентами отражения им волн видимого света (400–750 нм) [34], низкой стоимостью и высокой технологичностью при обработке. Для изготовления отражателей чаще всего применяются матированная алюминиевая фольга [30, 31], матовая полимерная пленка, металлизированная алюминием [32], а также дисперсии частиц алюминия в полимерной основе [33].

При разработке технологии изготовления пленочных поляризаторов отражающего и пропускающе-отражающего типов основное внимание уделялось поиску материала и способу формирования из него покрытия. Нами [35, 36] реализовано три способа изготовления покрытий («Аlэмаль», «Al-фольга» и «Перламутровый пигмент»), по которым можно изготовить как отражающие, так и отражающе-пропускающие поляризаторы.

Al-эмаль (отражающее покрытие)

Наиболее простым и экономичным является способ нанесения на поляризатор эмали, содержащей отражающий алюминиевый пигмент в виде Al-пудры марок ПАП с различным гранулометрическим составом [32].

В качестве полимерной матрицы для отражающей композиции использовали суспензии готовых промышленных лаков: А-50Т на основе сополимера бутилакрилата с винилацетатом и XC-720 из сополимера винилхлорида и винилацетата. Выбор этих лаков обусловлен их доступностью, хорошей адгезией к Al, способностью к формированию прозрачных атмосферо- и влагостойких покрытий.

Распределение светоотражающих плоских (чешуйчатых) частиц пигмента в лаковой основе осуществляли на шаровой мельнице при скорости перемешивания смеси 40 об/мин. При этом происходило не только полное смачивание частиц Al, но и пептизация первичных их агрегатов. В результате пигмент равномерно распределялся в полимерной матрице. После нанесения на поляризатор композиций с различными марками Alпигмента (ПАП-1 и ПАП-2) и удаления из них растворителя были сформированы покрытия, различающиеся по отражающей способности. Светоотражающая рабочая поверхность отражающих поляризаторов формируется в результате седиментации частиц АІ при высыхании эмали. Вид этой поверхности характерен для диффузных отражателей.

Об отражающей способности сформированного покрытия судили по величине относительного коэффициента диффузного отражения **r**. Измерения **r** проводили методом сравнения исследуемого образца со стандартизированным образцом белой поверхности на спектрофотометре СФ-46, снабженном приставкой диффузного отражения ПДО-1 [35, 37]. Наилучшими ($\mathbf{r} = 50\%$) оказались покрытия, изготовленные из эмали, содержащей пигмент ПАП-2 с наполнением 15 мас.%.

Оптимальные концентрации пленкообразователей выбирали на основании реологических зависимостей условной вязкости толуольных растворов лаков A-50T и XC-720 от содержания в них сополимеров [35]. Доказано [38], что наиболее приемлемы для диспергирования концентрации пленкообразователя, которые на 2-3% меньше соответствующих резкому подъему вязкости на реологических кривых. Поэтому для диспергирования использовали растворы исходных лаков в толуоле с условной вязкостью 30-35 сек и содержанием сополимера 20 мас.%. Установлено [38], что композиция, полученная при диспергировании 15% пудры ПАП-2 в 20%-ной суспензии лаков ХС-720 и А-50Т, является оптимальной для формирования отражающего покрытия на поляризаторе.

Al-фольга (отражающее покрытие)

Другой способ изготовления отражающего поляризатора был реализован путем ламинирования пропускающего поляризатора алюминиевой фольгой, которая имела одностороннее матирование и толщину 12–14 мкм [39]. Для склеивания пропускающего поляризатора с фольгой был разработан клей на основе натурального каучука с добавками канифоли и дибутилфталата [25]. С внешней стороны Al-фольга была защищена от механических воздействий ПЭТ-пленкой. Для приклеивания ПЭТ-пленки был разработан клей на основе сополимера бутилакрилата с винилацетатом [39]. Применение различных по природе и свойствам клеев для приклеивания Al-фольги к поляризатору и к ПЭТ-пленке позволило снизить внутренние напряжения и уменьшить стрелу прогиба листа слоистого материала.

Матированные металлические поверхности разработанных материалов характеризуются направленно-диффузным типом отражения и более высокими значениями относительного коэффициента отражения ($\mathbf{r} = 80\%$), чем у эмалевых покрытий [25].

Перламутровый пигмент (пропускающе-отражающее покрытие)

Известно [32], что в качестве светоотражающих компонентов наряду с порошкообразными металлами (Al, Cu, Au, Ag) можно использовать оксиды щелочноземельных металлов, Ti, Al, Si (предпочтительно с высоким коэффициентом преломления ~2,0). Предлагается диспергировать светоотражающие материалы практически в любой оптически прозрачной полимерной смоле в количествах, зависящих как от размера и формы частиц, так и от их отражающей и пропускающей способности. Однако предпочтение отдается слюдяным пигментам, покрытым полупрозрачным слоем оксида металла.

Особенность разработанного способа формирования пропускающе-отражающего покрытия заключается в нанесении пигментированной композиции непосредственно на поверхность поляризационной пленки, защищенной ТАЦ-пленкой, с последующей защитой покрытия ПЭТ-пленкой [40– 42] (рис. 1.6).

Дисперсионной средой для светоотражающих частиц служили толуольные растворы лака A-50T. В качестве пропускающе-отражающего материала использовали пигменты с перламутровым эффектом марок «Flonac» фирмы Эккарт Верке и Iriodin» фирмы Мерк. Эти пигменты состоят из слюдяных пластинок размером 10–15 мкм, покрытых полупрозрачным слоем НЧ диоксида титана рутильной формы.

Выбор в качестве пропускающе-отражающего материала именно перламутрового пигмента объясняется его блеском, яркостью и белизной, обусловленными прозрачностью и чешуйчатой структурой частиц, состоящих из веществ с различной оптической плотностью.

Для выбора условий диспергирования пигмента исследовали вязкость и прозрачность толуольного раствора сополимера A-50T в зависимости от его концентрации. По мере увеличения содержания пигмента светопропускание покрытия (и пропускающе-отражающего поляризатора в целом) уменьшается, а диффузное отражение растет (табл. 1.2). При содержании пигмента, равном 2,5 мас.%, достигается оптимальное соотношение светопропускания – 10% и коэффициента относительного диффузного отражения – 82%.

Содержание пигмента в пропускающе- отражающем покрытии,	Толщина пропускающе- отражающего покрытия,	Светопропускание пропускающего	Коэффициент относительного диффуз-
Mac.%	MKM	поляризатора, %	ного отражения r, %
0	25	65	—
1,5	25-30	17	55
2,0	30	14	77
2,5	30	10	82
3,0	30-35	6	85

Таблица 1.2 – Зависимость толщины и оптических характеристик пропускающе-отражающего поляризатора от содержания пигмента (22 мас.% сополимера А-50Т в толуольном растворе)

Таблица 1.3 – Основные характеристики пропускающих и пропускающе-отражающих поляризаторов различных фирм

			Светопропускание, %			
Марка	Фирма	Толщина с липким слоем, без защитных пленок [*] , мкм	Пропускающий поляризатор, T ₀	Пропускающе- отражающий поляризатор	r, %	
NPF-F-4205P1	Nitto Denko	235	44,5	9	82	
LN-1805H-1	Polatechno Sales	280	43,0	13	80	
AS1-305ST40	Saehan Achem	293	42,5	9	83	
ППО	ИХНМ	240	44,5	10	82	

* – Толщина клеевого слоя при склеивании ТАЦ-пленки и поляризатора – 5 мкм.

Пропускающе-отражающие поляризаторы, разработанные в ИХНМ НАН Беларуси аналогичны поляризаторам NPF-F-4205P1 фирмы «Nitto Denko». Пленки фирм «Polatechno Sales и «Saehan Achem» немного уступают разработанным образцам по толщине и светопропусканию T_0 (табл. 1.3).

Разработанные в ИХНМ НАН Беларуси пленочные поляризаторы пропускающего, отражающего и пропускающе-отражающего типов выдержали весь комплекс климатических и эксплуатационных испытаний в составе ЖКИ [40, 41].

1.6. Поляризаторы с органическими красителями, работающие в широкой области спектра и обладающие расширенным диапазоном температур эксплуатации

1.6.1. Поляризаторы для видимой области спектра

Замена традиционного дихроичного агента (йода) на органический краситель – актуальная задача при разработке термостабильных пленочных поляризаторов (-60 до +110 °C).

В качестве дихроичных органических красителей, поглощающих в видимой области спектра, использовали:

- Индигокармин (Indigo Carmine);
- Хинальдиновый красный (Quinaldine Red);
- Тартразин (*Tartrazine*);
- Прямой черный 3 (Direct Black 3);

• Синтезированный дисазокраситель класса азобензолазонафталина (M₁).

Из всех изученных красителей [26] наиболее высокой ПС в ПВС-пленке обладает синтезированный дисазокраситель М₁ (400–600 нм), а из коммерческих красителей – Индигокармин (рис. 1.7 и табл. 1.4).



М₁ – Динатриевая соль 6-амино-4-гидрокси-3-[[2-метокси-4-[(4-сульфофенил)азо]-фенил]азо]-2-нафталинсульфокислоты, λ_{max}- 550 нм



Индигокармин (Натриевая соль дисульфоиндиловой кислоты), $\lambda_{max} - 620$ нм

Рисунок 1.7 – Структурные формулы синтезированного красителя М₁ и Индигокармина

Таблица 1.4 – Пропускание в скрещенном Т⊥и параллельном состоянии Т₁₁ и поляризующая способность (ПС) дисазокрасителя М₁ и Индигокармина

Краситель	Концентрация, мас.%	T⊥, %*	T11, %*	ПС, %
M_1	0,18	1,3	31,6	92
Индигокармин	0,27	3,3	47,9	87

* – В литературе пропускание T_{\perp} и T_{II} двух поляризаторов могут соответственно обозначаться как T_{min} и $T_{\text{маx}}.$

Дисазокраситель M₁ синтезирован по методике, позволяющей избежать образования триазенов и продуктов их превращения. С этой целью азосочетание диазотированной сульфаниловой кислоты с *о*-анизидином проводили в муравьиной кислоте. При этом была получена 4-(4-амино-3метоксифенилазо)-бензолсульфокислота в виде хроматографически чистого продукта с выходом 58%, которую диазотировали и азосочетали с γкислотой в щелочной среде [26]. Готовый дисазокраситель M₁ представлял собой темно-фиолетовые кристаллы. Содержание основного вещества составляло не менее 90%.

Для всех красителей наблюдается одинако-

вый характер зависимости ПС окрашенной пленки от содержания в ней дихроичного компонента (рис. 1.8). С повышением концентрации в пленке дихроичного красителя ПС растет, достигая максимальных значений при 0,2–0,5 мас.%. Дальнейшее увеличение количества красителя приводит к снижению поляризационных и теплофизических характеристик пленки [26].

Термогравиметрические кривые (рис. 1.9) доказывают положительное влияние красителя на термостойкость поляризатора. При увеличении концентрации M₁ (не более 0,5 мас.%) термостойкость поляризатора увеличивается. Наибольшей термостойкостью обладает поляризатор с содержанием 0,23 мас.% дисазокрасителя M₁, однако образец с содержанием 0,18 мас.% M₁ обладает лучшей ПС.

1.6.2. Квантово-химическое моделирование молекул дихроичных красителей

Для создания поляризатора, работающего в УФ- (300–400 нм) и видимой (400–700 нм) областях спектра, требуются красители, поглощающие при различных длинах волн. Ранее [43] синтезировали азосоединения с максимумом поглощения



Рисунок 1.8 – Зависимость поляризующей способности ПВС-пленки от концентрации красителя



Рисунок 1.9 – Термогравиметрические кривые для ПВС-пленок, содержащих дисазокраситель М1

при 349–400 нм. Однако для расширения спектрального диапазона поляризатора в область более коротких длин волн требовался краситель, поглощающий при $\lambda \leq 300$ нм. Кроме того, отсутствовал эффективный дихроичный компонент для поляризации света при 450–460 нм [43].

Моделирование спектра поглощения молекулы М₁₃ (УФ-область)

Известно [44], что производные бифенила поглощают свет в УФ-области спектра, что и объясняется выбором такой структуры. Теоретический спектр поглощения молекулы M_{13} представлен на рис. 1.10.

В спектре поглощения M_{13} имеется полоса поглощения при $\lambda_{max} = 297$ нм и силе осциллятора f = 0,6 (рис. 1.10), которая относится к переходу молекулы M_{13} в возбужденное синглетное состояние S₁. Этот переход описывается волновой функцией, состоящей из смеси двух конфигураций для одноэлектронных возбуждений (95 \rightarrow 96 и 94 \rightarrow 101). Возбуждение электрона с МО (молекулярной орбитали) 95 на НВМО (нижнюю вакантную молекулярную орбиталь) 96 и МО 91 на МО 101 дают главный вклад в формирование полосы поглощения с максимумом 297 нм. Как видно из рис. 1.11, ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) 95 в значительной степени локализована на бензольных кольцах и NHгруппах, (ВЗМО-1) 94 – на бензольных кольцах и NH-группах, НВМО 96 распределена в основном в центре молекулы между бензольными кольцами, (HBMO+6) 101 – на NH- и СОО-группах.

Экспериментальный спектр поглощения красителя M_{13} в ДМФА (рис. 1.12) совпадает с рассчитанным спектром поглощения (рис. 1.10).

$$H_5C_2OOC - H_2C - HN - HN - CH_2 - COOC_2H_5$$

М₁₃ – Диэтил 2,2'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил-бис(азанедиил)диацетат



Рисунок 1.10 – Спектр поглощения соединения М₁₃ в растворе диметилформамида (ДМФА), рассчитанный методом TDB3LYP/6-31+G*



Рисунок 1.11 - МО молекулы М₁₃, рассчитанные методом B3LYP/6-31+G*



Рисунок 1.12 – Экспериментальный спектр поглощения красителя $M_{13}~(7,0{\cdot}10^{-4}~M/{\pi}$ в растворе ДМФА), $\lambda_{max}-297$ нм

Моделирование спектра поглощения молекулы *M*₁₂ (видимая область)



М₁₂ – Натриевая соль 2-гидрокси-5-((2-метокси-4((4натрийсульфофенил)диазенил)фенил)-диазенил)-3бензойной кислоты

Спектр рассчитывали для 10 одноэлектронных возбуждений в области 270–600 нм (табл. 1.5).

Рассчитанный спектр поглощения красителя M_{12} представлен на рис. 1.13. Широкая и интенсивная (f = 2,20) полоса поглощения с максимумом при 459 нм относится к переходу молекулы в возбужденное синглетное состояние S_2 , которое описывается волновой функцией, отвечающей наложению двух конфигураций для одноэлектронных возбуждений ($81 \rightarrow 84$ и $82 \rightarrow 83$). Возбуждение электрона с MO 81 на (HBMO+1) 84 дает главный вклад в полосу поглощения при 459 нм (таблица 1.5). MO 81 и 84 преимущественно локализованы на 4-х атомах азота. Это свидетельствует о том, что данное возбуждение соответствует $\pi - \pi^*$ переходу электронов. В MO 82 преимущественный

Таблица 1.5 – Рассчитанный спектр поглощения молекулы М₁₂

λ_{max} ,	Энергия	Разложение волновых функций	Сила
HM	перехода,	по однократно возбужденной	осцил-
	эВ	конфигурации	лятора,
			f
587	2,11	0,50 (77→83) - 0,40 (77→84) -	0,00
		0,10 (77	
		0,14 (80→84)	
459	2,70	-0,14 (81→84) + 0,68 (82→83)	2,20
332	3,73	0,49 (78→83) + 0,21 (79→83) -	0,17
		$0,37 (81 \rightarrow 83) + 0,13 (82 \rightarrow 84) +$	
		$0,21 \ (82 \rightarrow 87)$	
321	3,87	- 0,22 (78→83) - 0,13 (81→83) +	0,10
		0,64 (82→84)	
306	4,06	$0,53 (73 \rightarrow 83) + 0,25 (73 \rightarrow 84) -$	0,02
		$0,12 (74 \rightarrow 83) + 0,15 (77 \rightarrow 83) +$	
		0,18 (77→84) – 0,10 (82→86)	
302	4,11	$0,17 (75 \rightarrow 83) - 0,13 (75 \rightarrow 84) -$	0,00
		$0,15 (77 \rightarrow 85) + 0,55 (80 \rightarrow 85) +$	
		0,11 (80→90) - 0,12 (80→91) -	
		0,21 (80→92) + 0,17 (82→85)	
301	4,12	- 0,12 (73→83) + 0,37 (75→83) -	0,00
		$0,27 (75 \rightarrow 84) - 0,25 (80 \rightarrow 85) +$	
		0,15 (81→85) + 0,35 (82→85)	
285	4,35	$0,26 (78 \rightarrow 83) - 0,16 (78 \rightarrow 84) +$	0,04
		$0,15 (79 \rightarrow 83) + 0,55 (81 \rightarrow 83) +$	
		0,21 (82→84)	
269	4,61	$0,14 \ (74 \rightarrow 83) + 0,12 \ (77 \rightarrow 83) -$	0,01
		$0,20 (78 \rightarrow 83) + 0,44 (79 \rightarrow 83) +$	
		$0,20 (79 \rightarrow 84) + 0,10 (79 \rightarrow 88) -$	
		0,31 (80→83) + 0,20 (80→84)	
268	4,62	- 0,15 (77→83) + 0,12 (77→84) -	0,00
		$0,13 (78 \rightarrow 83) + 0,28 (79 \rightarrow 83) +$	
		$0,16 (79 \rightarrow 84) + 0,50 (80 \rightarrow 83) -$	
		0,22 (80→84)	

вклад вносят атомы кислорода карбоксильной группы, а в МО 83 – атомная орбиталь иона Na. Таким образом, поглощение при 459 нм связано не только с возбуждением центрального фрагмента молекулы, включающего все 4 атома азота, но и локализацией электронного облака вокруг группы – COONa.

Полоса поглощения M_{12} , расположенная при 332 нм, характеризуется силой осциллятора f = 0,17 (табл. 1.5). Пики поглощения M_{12} в коротковолновой области спектра (<250 нм) еще менее интенсивны и не играют значительной роли



Рисунок 1.13 - Спектр поглощения красителя M₁₂ в растворе ДМФА, рассчитанный методом TDB3LYP/6-311+G*

в формировании спектра поглощения из-за небольших значений *f*. Теоретический (рис. 1.13) и экспериментальный (рис. 1.14) спектры поглощения удовлетворительно совпадают.



Рисунок 1.14 – Экспериментальный спектр поглощения красителя M_{12} (7,0·10⁻⁴ М/л в растворе ДМФА); λ_{max} – 334 и 455 нм

Моделирование азосоединений, поглощающих в ближней ИК-области спектра

Выбор молекулярных структур для квантовохимического моделирования ИК-красителей, был сделан на основании следующих положений:

1. Молекула должна быть вытянута в длину, с минимальным количеством функциональных групп [45]. Это объясняется тем, что пространственные препятствия могут вызвать нежелательное изменение положения и интенсивности полос поглощения [46].

2. Структура должна содержать сопряженную

систему связей. Известно [47–48], что максимальное сопряжение двойных связей достигается при планарном строении молекулы, когда оси *p*орбиталей параллельны и перекрываются в максимальной степени. Удлинение сопряженной цепочки сопровождается смещением полосы поглощения в длинноволновую часть спектра.

3. Нежелательно присутствие объемных заместителей, поскольку их наличие в сопряженной системе или по соседству с ней может вызвать взаимное отталкивание атомов, непосредственно друг с другом несвязанных [46].

3. Введение в молекулу электронодонорных (ЭД) и электроноакцепторных (ЭА) заместителей позволяет смещать полосы поглощения в длинноволновую часть спектра. Это достигается за счет делокализации π -электронов в основном состоянии [49]. Важным фактором влияния ЭД и ЭА заместителей на спектр поглощения является снятие запретов по симметрии на вероятность электронных переходов. Введение ЭД и ЭА заместителей позволяет также воздействовать на интенсивность поглощения света.

Нами были смоделированы 10 соединений, поглощающих в ближней ИК-области спектра. В качестве примера на рис. 1.15 представлена структурная формула одного из смоделированных красителей, выбранного согласно вышеперечисленным требованиям. Абсорбционный спектр соединения был смоделирован методом B3LYP/6-311G*. Для нее приведен теоретически рассчитанный спектр поглощения (рис. 1.16), сила осциллятора *f* и разложение волновых функций по



Рисунок 1.15 – Структурная формула молекулы красителя, смоделированного методом TDB3LYP/6-311+G*. $\lambda_{max} = 952-967$ нм, f = 1,14 - 1,05, разложение: -0,17 (66 \rightarrow 71) + 0,50 (68 \rightarrow 69) -0,42 (68 \rightarrow 70) + 0,16 (68 \rightarrow 72)



Рисунок 1.16 - Спектр поглощения смоделированной молекулы красителя (метод TDB3LYP/6-311+G*)

однократно возбужденной конфигурации.

ИК-спектр смоделированной молекулы красителя содержит интенсивную полосу поглощения при 967 нм. Способность этой молекулы поглощать свет в видимом диапазоне спектра (492–700 нм) представляет интерес для создания поляризатора, работающего в видимой и ближней ИК-областях спектра.

1.6.3. Поляризаторы для УФ- и видимой областей спектра

УФ-поляризаторы могут быть использованы для фотоориентации жидких кристаллов, индуцированного экспонирования голографических сред, обработки материалов поляризованным светом (селективная полимеризация, фотодеструкция под действием УФ-излучения) с целью их механического упрочнения и повышения их термостойкости, в системах защиты и контроля ценных бумаг, документов и банкнот (формирование латентного изображения и его визуализация под действием поляризованного света) [50].

Создание УФ-поляризаторов требует использования новых красителей, выявления специфики формирования на их основе поляризационных пленок. Работы по получению поляризаторов с расширенным рабочим диапазоном (видимая и УФобласти) проводились совместно в ИФОХ и ИХНМ НАН Беларуси. На первом этапе были созданы полимерные композиции на основе ПВС и новых производных азогидроксибензойной кислоты, растворенных в трехкомпонентной смеси «вода - этиловый спирт – ДМФА», которые позволили получить окрашенные оптически прозрачные бездефектные пленки, являющиеся основой поляризаторов для УФ-области спектра [25]. Был синтезирован ряд новых азокрасителей (16 модификаций) и протестированы некоторые красители фирмы Aldrich:

 Chicago Sky Blue 6В (Чикагский синий 6В), *λ*_{max} – 324 и 641 нм;

• Brilliant Yellow (Бриллиантовый желтый), $\lambda_{max} - 397$ нм;

• Chrysophenine, Direct Yellow 12 (Хризофенин), $\lambda_{max} - 389$ нм.

Структурная формула синтезированного нами красителя М₃ приведена на рис. 1.17.



Рисунок 1.17 – Структурная формула синтезированного красителя **М**₃ (Натриевая соль 6-амино-4-гидрокси-3-[[4-(фенил) азо)фенил]азо]-2-нафталин-сульфокислоты), $\lambda_{max} - 580$ нм

Коммерческие красители в качестве дихроичных компонентов сравнимы с дисазокрасителем М₃ по величинам ПС, однако окрашенные ими ПВС-пленки поляризуют свет в более узком спектральном диапазоне. Особенность пленки, окрашенной красителем $M_{3,}$ – способность поляризовать свет при $\lambda = 330-610$ нм (рис. 1.18).



Рисунок 1.18 – Поляризующая способность (1) и спектры пропускания в скрещенном (2) и параллельном (3) состоянии ПВС-пленки, окрашенной дисазокрасителем M₃ (концентрация – 0,4 мас.%, толщина пленки 60 мкм)

Также был синтезирован ряд узкополосных дихроичных азокрасителей, эффективно поляризующих в УФ-области [50]. Такие дихроичные красители отличаются высокой ПС в УФ-области (>95%). Пленки окрашивались производными азобензойной и азогидроксибензойной кислот (табл. 1.6, синтезированные красители XII–XX) и соединением с –С=С– фрагментом (краситель XI), полосы поглощения которых расположены в спектральном диапазоне 350–400 нм. Характеристики высокоэффективных узкополосных поляризационных пленок с $T_{\parallel} \sim 60-80\%$, $T_{\perp} \le 1,3\%$, толщиной 50–60 мкм и ПС = 95–99% представлены в табл. 1.6.

Краситель M_{13} (УФ-область, раздел 1.62) является эффективным в узком спектральном диапазоне 297–320 нм (как и красители, представленные в табл. 1.6).

На втором этапе, в исходную ПВС-композицию (с йодом) последовательно вводили добавки синтезированных (МР₁ и МР₂, см. рис. 1.19) и коммерческих красителей (Хризофенин и Бриллиантовый желтый).



МР₁ – Натриевая соль 5-((4-аминофенил) диазенил)-2гидроксибензойной кислоты, λ_{max} – 405 нм



MP₂ – 4-((4-аминонафт-1-ил)диазенил)-2гидроксибензоат калия, λ_{max} – 540 нм

Рисунок 1.19 – Структурные формулы синтезированных красителей MP₁ и MP₂

Поляризаторы на основе поливинилового спирта и пленки с наночастицами серебра: получение и применение 19

Таблица 1.6 – Спектрально-поляризационные характеристики узкополосных поляризаторов на основ	e ПВС,
содержащих 0,2–0,3 мас.% красителей (ХІ–ХХ)	

Краситель	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX
λ _{max} , нм	349-360	349-353	349-353	380-382	380-382	375-377	376-384	399-409	380-391	380-383
T⊥, %	0,7	1,0	4,1	1,3	0,5	0,8	0,8	0,5	1,3	0,6
T∥, %	40,5	84,8	95,0	49,0	42,5	53,1	64,4	64,7	51,4	41,7
ПС, %	97	98	92	95	98	97	98	99	95	97

Таблица 1.7 – Пропускание в скрещенном (T₁) и параллельном (T₁) состоянии и поляризующая способность (ПС) йодных ПВС-пленок с органическими красителями

Дихроичные красители	λ, нм	T⊥, %	T _{II} , %	ПС, %	Дихроичные красители	λ, нм	T⊥, %	T _{II} , %	ПС, %
	350	6	60	83		350	6	66	83
	370	5	57	85		370	2	64	85
$VI(0.5, y_{00}, \frac{9}{2})$	400	3	60	95	$VI(0.5, y_{0.0}, \frac{9}{2})$	400	5	68	94
KI (0,5 Mac. 76)	450	3	69	95	KI (0,5 Mac. 76)	450	2	72	97
+	500	6	84	96	\top	500	4	82	93
$MP_1(0,1 \text{ Mac.}\%)$	550	2	82	99	Аризофенин (0,1 мас. %)	550	1	80	97
	$\begin{bmatrix} 600 & 0,1 & 80 & 99 \\ 700 & 0,1 & 84 & 99 \end{bmatrix}$	600	0,7	78	98				
	700	0,1	84	99		700	0,5	82	98,7
	350	5,7	60	82,6		350	1,6	54,8	94,3
	370	8,6	65,8	76,8		370	1,6	51,5	93,9
VI (0.5 yrac %)	400	7,1	71,5	80,6	КІ (0,5 мас.%)	400	0,1	60	99,6
KI (0,5 Mac. %)	450	2,8	71,5	92,7	+	450	0,1	64,7	99,7
+ MD (0.1 was 9/)	500	0,1	74,4	99,7	Бриллиантовый Желтый	500	1,6	83,3	96,2
$MP_2(0,1 \text{ Mac}.76)$	550	0,1	75	99,9	(0,1 мас.%)	550	0,1	82,5	99,7
	600	0,1	80	99,9		600	0,1	76,4	99,9
	700	0,1	84,3	99,9		700	0,1	80	99,7

Таблица 1.8 – Пропускание в параллельном Т_П и скрещенном Т₁ состоянии и поляризующая способность (ПС) йодных ПВС-пленок с Хризофенином

Дихроичные красители	λ, нм	T⊥, %	T _{II} , %	ПС, %	Дихроичные красители	λ, нм	T⊥, %	T _{II} , %	ПС, %
KI	350	2,8	60	91	KI	350	0,5	38	95
(0,5 мас.%)	370	1,4	55	95	(0,5 мас.%)	370	0,5	32	99
+	400	0,5	50	99	+	400	0,5	20	99
Хризофенин (0,3 мас.%)	450	0,5	56	99,9	Хризофенин (0,6 мас.%)	450	0,5	20	99
	500	2,8	84	92		500	0,5	70	99
	550	1,4	84	96,1		550	1,0	82	98
	600	0,5	83	99,9		600	0,5	80	97
	700	1,4	88	99,9		700	1,0	83	97,6

В отличие от предыдущих экспериментов, на данном этапе работ в ПВС-композицию добавлялись сразу два дихроичных агента, что позволило получить поляризаторы, эффективно работающие как в УФ-, так и в видимой области спектра (табл. 1.7).

Преимущество Хризофенина по сравнению с остальными дихроичными красителями – высокие значения T_{II} в УФ-области и возможность увеличивать ПС поляризатора за счет увеличения концентрации Хризофенина (табл. 1.8).

С использованием разработанной технологии изготовлены пленочные поляризаторы пропускающего типа для УФ- и видимой областей спектра с техническими характеристиками, представленными в табл. 1.9.

Эффективность поляризатора в первую очередь характеризуется значениями поляризующей способности:

$$\Pi C = \frac{T_{II} - T_{\perp}}{T_{II} + T_{\perp}} \cdot 100 \%$$

Таблица 1.9 – Характеристики пленочных поляризаторов пропускающего типа

Поляризующая способность (ПС) в диапазоне длин волн 350–770 нм, %	96
Среднее значение пропускания по- ляризационной пленки Т ₀ , %	44
Среднее значение пропускания поля- ризационной пленки в перпендику- лярном состоянии (T _⊥), %	1,5
Среднее значение пропускания по- ляризационной пленки в параллель- ном состоянии T _{II} ³ , %	65
Цвет	Нейтрально-серый

и пропускания T_0 . Пропускание поляризационной пленки T_0 напрямую зависит от концентрации дихроичного агента. Это еще один аргумент против увеличения концентрации красителя в поляризационной пленке (для одного красителя – $\leq 0,4$ мас.%, для 2-х и более красителей – $\leq 0,7$ мас.%).

1.6.4. Поляризаторы для УФ-, видимой и ближней ИК-областей спектра

На примере создания поляризаторов для УФи видимой областей было установлено, что для расширения рабочего диапазона поляризаторов

³ – Оси поляризации двух поляризаторов (эталонного и тестируемого) параллельны друг другу. Пропускание эталонного поляризатора принято за ноль, пропускание тестируемого поляризатора в таком режиме составляет 30–80%.



Рисунок 1.20 – Структурная формула синтезированного красителя **М**₁₄ (Натрий 4-(4-(2-(2-хлор-1-(2-(4-сульфонато-бутил) хинолин-4(1Н)-илиден) этилиден)-1Н-инден-3-ил) винил)-хинолин-1-иум-1-ил)бутан-1-сульфонат), $\lambda_{max} = 832$ нм

Пленка				Краситель,	мас.%	УФ-область	Видимая область	Ближняя ИК-область		
N₂	M ₁₃	M ₁₂	M ₂	Congo Red	Chicago Sky Blue 6B	Sky B M_{3H} M_{14} $λ$, HM (ΠC = 90–999		%)		
1	0,1	-	-	-	-	-	-	297-320	-	-
2	Ι	0,2	-	-	-	-	-	-	404-484	-
3	-	-	0,2	-	-	-	-	-	528-597	-
4	Ι	-		0,2	-	-	-	-	- 483–556	
5	-	-	-	-	0,2	-	-	-	572-697	-
6	Ι	-		-	-	0,2	-	300-	-610	-
7			-	-	-		0,4	-		819-857
11	-	-	-	-	0,2	0,2	-	272-	695	-
17	Ι	-	-	-	0,2	0,2	0,4	308-695		800-845
21	0,1	0,2	_	0,2	0,2	-	0,4	275-	700	808-857
22	0,1	0,2	0,2	-	0,2	-	0,4	260-	-698	819-840

Таблица 1.10 – Спектральный диапазон и поляризующая способность (ПС) каждого из красителей в отдельности и лучших образцов, содержащих смеси дихроичных агентов

целесообразно использование смесей дихроичных агентов. Каждый краситель отвечает за свою область в спектре поглощения. Таким образом, подбирая и комбинируя несколько дихроичных агентов (2 и более) и варьируя их концентрацию можно получить поляризатор, работающий в широком диапазоне длин волн (широкополосный). Такой широкополосный поляризатор будет эффективно работать в УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра.

Для получения широкополосных пленочных поляризаторов были протестированы некоторые коммерческие и синтезирован ряд новых азокрасителей (M₂, M_{3H}, M₁₄):

• Congo Red (Конго Красный), $\lambda_{max} - 340$ и 500 нм;

• **IR-806** (Infrared-806), λ_{max} – 806 нм;

 • M₂ – Натрий 6-амино-4-гидрокси-5-[[4-(фенил)азо) фенил-]азо]-2-нафталинсульфонат, λ_{max} – 322, 360 и 562 нм;

• **М**_{3H} – 6-Амино-4-гидрокси-3-[[4-(фенил) азо)фенил-]азо]-2-нафталин сульфокислота, λ_{max} – 336, 426 и 560 нм.

Структурная формула одного из синтезированных красителей (M_{14}) приведена на рисунке 1.20^4 .

Как было показано (рис. 1.8) для всех использованных красителей характер зависимости ПС от концентрации красителя одинаков: максимум на кривой зависимости наблюдается при его содержании 0,2–0,5 мас.%. Таким образом, смешивая в определенных пропорциях красители (работающие в разных областях спектра) можно получить эффективный широкополосный поляризатор. Использовались бинарные и тройные смеси, а также смеси, состоящие из четырех и пяти красителей. Содержание дихроичных красителей и спектральные характеристики каждого из красителей в отдельности (образцы 1–7) и лучших образцов (№ 11, 17, 21 и 22) представлены в табл. 1.10. В данной серии образцов сделана попытка отказаться от йода в качестве дихроичного агента, то есть полностью перейти на смесь, состоящую из азокрасителей [51].

На рис. 1.21 представлены спектральные характеристики синтезированного азокрасителя М₁₄, эффективно поляризующего свет в ИК-диапазоне (образец № 7).

На основании сравнения параметра геометрической анизотропии молекулы со значением максимальной ПС установлено, что оптимальное соотношение длины к ширине молекулы составляет 3,5–4,5 [52]. Например, при использовании в поляризаторе в качестве дихроичного агента вытянутых молекул Chicago Sky Blue 6B или M₁₃ с соотношением длины к ширине 4,0–4,5 можно получить высокоэффективный поляризатор (рис. 1.22).

Среди образцов с бинарными смесями лучшим оказался образец № 11 (рис. 1.23). Комбинация красителей Chicago Sky Blue 6B и М_{3H} охватывает видимый диапазон (400-695 нм) и УФобласть спектра (272–400 нм) (оба красителя работают в УФ-диапазоне).

Пленка № 17, содержащая смесь красителей

⁴ Структурные формулы синтезированных красителей M₁₂ и M₁₃ приведены в разделе 1.6.2. Структурные формулы красителей M₂ и M_{3H} приведены в [51].



Рисунок 1.21 – Поляризующая способность (1) и спектры пропускания в скрещенном (2) и параллельном (3) состоянии образца ПВС-пленки № 7, окрашенного дисазокрасителем М₁₄ (0,4 мас.%)



Рисунок 1.22 – Зависимость максимальной поляризующей способности окрашенных пленок от анизотропии геометрии (длина/ширина) молекул красителей



Рисунок 1.23 – Поляризующая способность (1) и спектры пропускания в скрещенном (2) и параллельном (3) состоянии образца ПВС-пленки № 11, с М_{3H} (0,2 мас.%) и Chicago Sky Blue 6B (0,2 мас.%)

 M_{3H} , Chicago Sky Blue 6В и M_{14} (рис. 1.24) охватывает УФ-, видимую и ближнюю ИК-области спектра, ПС составляет \geq 90,0% в диапазонах 308–

695 нм и 800-845 нм. По сравнению с предыдущим спектром ПС (рис. 1.23) наблюдается сужение УФ-диапазона (с 272-695 нм до 308-695 нм,



Рисунок 1.24 – Поляризующая способность (1) и спектры пропускания в скрещенном (2) и параллельном (3) состоянии ПВСпленки № 17 с М_{3H} (0,2 мас.%), Chicago Sky Blue 6B (0,2 мас.%) и М₁₄ (0,4 мас.%)



Рисунок 1.25 – Поляризующая способность (1) и спектры пропускания в скрещенном (2) и параллельном (3) состоянии ПВСпленки с повышенным содержанием йода (3 мас.% KI) и добавкой Хризофенина (0,1 мас.%)

табл. 1.10).

Композиции № 21 и 22, состоящие из смеси пяти дихроичных красителей (табл. 1.10) также поляризуют свет в широком диапазоне от УФ- до ближней ИК-области спектра. Особенность этих комозиций – высокие значения ПС в УФ-области [51–53].

Однако йодные поляризаторы, несмотря на снижение термостойкости, по оптическим параметрам превосходят поляризаторы, изготовленные с помощью органических красителей (поляризатор с 0,5 мас.% КІ обладает ПС > 90% в диапазоне 415–750 нм).

Чтобы подтвердить, что йод действительно является эффективным дихроичным агентом, рассмотрим, как будет изменяться ПС пленки с большим количеством йода. При увеличении содержания КІ в ПВС-пленке в 6 раз (до 3 мас.%), по сравнению со стандартной пленкой, содержащей 0,5 мас.% КІ, и дополнительно модифицировав такой поляризатор красителем, работающим в УФ-диапазоне (например, Хризофенином) можно получить поляризатор с высокой ПС (Т_{П среднее} = 62,6 %, $T_{\perp \text{ среднее}} = 0,7$ %, ПС _{среднее} = 97,7 % в диапазоне 290–790 нм, рис. 1.25).

Однако при высокой ПС у данного поляризатора имеется ряд недостатков:

• меньшее пропускание *T*₀ (в ближней УФ- и видимой областях спектра);

 уменьшенное время эксплуатации (пониженная светостойкость);

• ниже термостойкость.

В следующей серии опытов на основании принципа комбинирования красителей была подобрана смесь дихроичных агентов (включающая йод) необходимая для получения широкополосного поляризатора, работающего в УФ-, видимой и ближней ИК-областях. Рекомендуемая суммарная концентрация дихроичных агентов – не более 0,7 мас.%.

Введение в ПВС-композицию КІ и IR-806 (0,5 и 0,2 мас.% соответственно) способствует формированию пленок с высокой ПС ≥ 90,0% в диапазоне 428–894 нм, рис. 1.26. Краситель IR-806 (концентрация 0,2 мас.%) эффективно поляризует в ближней ИК-области спектра (750–894 нм).



Рисунок 1.26 – Поляризующая способность (1) и спектры пропускания в скрещенном (2) и параллельном (3) состоянии ПВСпленки с KI (0,5 мас.%) и IR-806 (0,2 мас.%)



Рисунок 1.27 – Поляризующая способность (1) и спектры пропускания в скрещенном (2) и параллельном (3) состоянии ПВСпленки, содержащей: КІ (0,5 мас.%), Хризофенин (0,1 мас.%) и IR-806 (0,1 мас.%); Т_{∥среднее} = 66.7 %, Т_{⊥среднее} = 0,9 %, ПС_{среднее} = 96,7 % (в диапазоне 300–880 нм)

Из рис. 1.27 видно, что ПВС-пленка с добавками 3-х дихроичных агентов (КІ – 0,5 мас.%, IR-806 – 0,1 мас.% и Хризофенин – 0,1 мас.%) имеет высокую ПС в широком диапазоне длин волн (\geq 90,0% λ – 328–890 нм). Молекулы Хризофенина отвечают за поляризующую способность ПВСпленки в УФ-области, йод – за видимую область спектра, а IR-806 – за ближнюю ИК-область.

Особенностью данного широкополосного поляризатора является небольшое снижение ПС при $\lambda = 810$ нм (ПС = 92%), что вызвано двукратным уменьшением концентрации IR-806 (по сравнению с предыдущим образцом). Подбирая смеси дихроичных агентов (на основании спектров поглощения, геометрической анизотропии молекул и эффекта синергизма) и варьируя их концентрацию, можно получить эффективный поляризатор.

Сравнив данные табл. 1.9 и рис. 1.27 можно

констатировать существенное расширение спектрального диапазона работы поляризатора (с 350– 770 нм до 300–880 нм).

1.7. Теплофизические свойства пленочных поляризаторов

Поляризационные ПВС-пленки, обладают анизотропией теплофизических свойств, в частности, анизотропией теплопроводности. Факторами, повышающими термостойкость ПВС-пленок, является одноосная ориентация в борсодержащем растворе, сопровождающаяся сшивкой ПВС, а также присутствие красителя в пленке. С ростом теплопроводности поляризационной пленки увеличивается ее термостойкость.

Теплопроводность η пленок измеряли индикаторным методом с помощью комплексного оборудования марки LC–201 (фирма Фринкл, Швеция). На поверхность пленки наносили ровный слой специальной термокраски с критической температурой до 350 °С толщиной 0,1 мм. После небольшого периода сушки и закрепления на подложке слой приводили на 50 сек. в плотный контакт с точечным источником тепла - тонким стержнем, нагретым до 55 °C. Для изотропного материала фронт оплавления сохраняет форму окружности, в случае анизотропных пленок имеет вид правильного эллипса, из соотношения осей которого рассчитывают степень анизотропии тепловых свойств ориентированных пленок. Были использованы термоиндикаторы с такой теплопроводностью, которая позволила бы избежать термодеструкции полимерного материала. Отношение составляющих теплопроводности **n** || (вдоль оси ориентации пленки) и **η**₁ (в направлении, перпендикулярном этой оси) является мерой анизотропии теплопроводности пленки.

 $\eta_{\lambda} = \eta_{||} / \eta_{\perp}$

В процессе исследований установлено:

• Краситель слабо влияет на перенос тепла вдоль оси ориентации пленки и резко снижает перенос тепла в перпендикулярном направлении. Чем более разветвлена молекула красителя, раздвигающая полимерные спиралевидные цепи, тем больше тепловое сопротивление вдоль межмолекулярных связей и меньше теплопроводность пленки в этом направлении.

• Теплопроводность пленки зависит от степени ее растяжения. Максимальные значения теплопроводности достигаются при степени вытяжки $R_s = 3,5-4$.

• Термостойкость повышается с увеличением концентрации введенного красителя (до 0,4 мас.%) [26]. При дальнейшем росте концентрации красителя теплопроводность начинает уменьшаться, термостойкость понижается (избыточная концентрация красителя в полимере приводит к снижению подвижности макромолекул).

• Дополнительная обработка йодсодержащей ПВС-пленки тетраборатами щелочных металлов, формалином, а также УФ- и ИК-облучение [25] приводит к стабилизации дихроичной структуры поляризатора и повышению его термостойкости.

• Растяжение ПВС-пленки в борсодержащем растворе увеличивает степень сшивки, за счет чего повышается жесткость пленки. В результате растяжения теплопроводность поляризатора растет (особенно вдоль оси растяжения), а, следовательно, растет и термостойкость. Таким образом, растяжение не только ориентирует молекулы ПВС с дихроичным агентом, формируя при этом поляризационную пленку, но и улучшает термофизические характеристики пленки.

• Исследования термодеструкции поляризационных ПВС-пленок свидетельствуют о том, что ПВС может быть использован для получения поляризаторов с красителями, эксплуатирующихся при температуре до 110 °C [50].

Влияние условий получения поляризационных пленок с дихроичными агентами (природа и концентрация агента, степень ориентации пленки) на их спектрально-поляризационные и теплофизические характеристики приведены в ряде публикаций [9–11, 21–23, 25–28, 35–36, 39–41, 43–44, 50–60].

2. ПВС-пленки, допированные наночастицами серебра: формирование и свойства

Влияние добавок НЧ различной природы на свойства полимеров интенсивно изучается в последние годы [5–8, 61–63], поскольку введение их в полимерную матрицу, даже в небольших количествах, может сильно изменить механические, термические, оптические и другие свойства материала.

Уникальные оптические свойства НЧ Ад, обусловленные поверхностным плазмонным резонансом, позволяют создавать пленки с новыми свойствами. Пленки с НЧ Ад применяются в Stealth технологии, при создании термофотоэлектрических элементов, фотодетекторов (сенсоров), для радиационного охлаждения/нагрева оптоэлектронных устройств, в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния, при изготовлении ЖК устройств. Хорошо известны бактерицидные свойства серебра, благодаря которым пленки с НЧ Ад находят широкое применение в медицине. Оптические и биологические свойства полимерных композитов с НЧ Ад в значительной степени зависят от таких характеристик, как концентрация, размер НЧ и их стабильность.

Цель данного этапа работы заключалась в усовершенствовании метода получения композитных пленок на основе ПВС с высокой концентрацией НЧ Аg без образования субмикронных частиц и агломератов.

2.1. Материалы и методы исследования

Традиционные методики получения полимерных композитов с металлическими НЧ, описанные в литературе [5, 64–66] предусматривают синтез и стабилизацию НЧ Аg, которые затем вводятся в полимерную матрицу. В отличие от традиционных способов введения готовых НЧ в полимерную композицию, в разработанном методе НЧ Аg образуются в процессе сушки ПВСкомпозиции за счет медленного восстановления прекурсора – азотнокислого серебра [67–72].

Для изменения степени заполнения и стабилизации формирующихся в ПВС-пленке НЧ Ад использовали постоянный ток [73].

Для изготовления пленок из ПВС использовали 10% раствор ПВС марки Mowiol 28-99. Исходная ПВС-композиция содержит дозированные количества добавок «мягких» восстановителей, стабилизатора и пластификаторов, а также AgNO₃. После введения AgNO₃ ПВС-композиция гомогенизировалась в ультразвуковой ванне. Время обработки ПВС-композиции в ультразвуковой ванне – 1 ч при T = 50 °C (W = 100 Br, v = 42 кГц).

Содержание основных компонентов ПВСкомпозиции варьировали в следующих пределах:

• ПВС – от 2,5 до 15 мас.%.

• четвертичное аммониевое соединение (ЧАС) – триметилоктадециламмоний бромид – от 0 до 0,5 мас.%.

• AgNO₃ – от 0,05 до 1 мас.%.

Поливочный раствор наносили на обезжиренное зеркальное стекло с помощью фильеры мажущего типа. ПВС-композицию высушивали в сушильной камере при $T = 35,0\pm2,0$ °C в течение 36 ч, до остаточной влажности 5,0–7,0% [72].

В качестве восстановителей ионов Ag выступали компоненты композиции и дополнительно вводимый водный раствор ЧАС, который, кроме того, является катионным ПАВ. При высыхании пленки за счет реакции восстановления ионов Ag образуются HЧ Ag.

Дополнительно для полного восстановления Ag^+ и ускорения сушки часть образцов ПВСпленки с Ag облучали лампой «искусственное солнце» (Osram 300W Ultra-Vitalux, смешанное излучение кварцевой горелки и вольфрамовой нити накала, UVA – 13.6 W, UVB – 3.0 W). Интегральная мощность (W) светового потока лампы Osram (330 нм – 10 мкм) на расстоянии 60 см – 10,9 мВт/см²).

2.2. Преимущества предлагаемого метода синтеза НЧ Аg

Известно несколько основных методов синтеза НЧ Аg:

 Цитратный метод (метод Туркевича, восстановление Ag⁺ цитратом Na при кипячении в водном растворе) [74].

 – Боргидридный метод (восстановление охлажденного раствора AgNO₃ избытком NaBH₄ при интенсивном перемешивании) [75].

– Метод синтеза НЧ Ад в двухфазных водноорганических системах, основанный на способе Бруста–Шифрина [76]. Идея синтеза в двухфазных системах заключается в получении НЧ из реагентов, пространственно разделенных в двух несмешивающихся фазах. В качестве неполярной среды, как правило, используется толуол, межфазный переносчик – бромид тетра-н-октиламмония. Недостатком метода является трудность одновременного контроля роста частиц AgBr и металлического Ag. Так, можно предположить, что конечный размер НЧ Ag будет зависеть от размеров частиц бромида и его коэффициента распределения между фазами [77].

В литературе часто используют такие мето-

ды, как «Creighton method» и «Lee and Meisel method». В обоих методах НЧ образуются в растворе, а не в композите. Эти методы похожи или идентичны методу Туркевича и боргидридному методу. Стоит отметить, что НЧ Ад обладают сочетанием редких и важных свойств, благодаря которым их весьма успешно используют во многих областях науки и техники. Уникальные оптические свойства НЧ Ад, обусловленные поверхностным плазмонным резонансом (ППР), дают возможность создать оптические пленки с новыми свойствами. Нестабилизированные НЧ Ад подвергаются быстрому окислению, легко агрегируют в растворах. Известно, что недостатком большинства традиционных и новых методов синтеза НЧ Ад в водных средах является невозможность достижения их высоких концентраций в конечных растворах, а также сложность исполнения и использование агрессивных веществ [5]. Кроме того, многие методы получения НЧ Ад требуют тщательной и трудоемкой очистки полученного продукта.

Нами предлагается синтезировать НЧ Ад непосредственно в водорастворимой полимерной матрице, которую можно применять для создания оптических пленок. В качестве полимерной матрицы использовался ПВС, так как он образует высоковязкие водные растворы, которые, как и полученные из них пленки, обладают высокой оптической прозрачностью и стабилизируют НЧ Ад [78]. Данный синтез легко исполним, не требует больших затрат, является экологически чистым.

Преимущества метода:

 – полимерная пленка на основе ПВС, которая в жидком виде является стабилизатором НЧ Ад и, после высыхания, в отличие от жидких растворов с НЧ Ад, препятствует дальнейшему осаждению Ад.

 возможность достижения высоких концентраций НЧ Ад за счет ПВС-матрицы и стабилизатора, которые после высыхания не позволяют НЧ образовывать фракталы.

2.3. Исследование свойств ПВС-пленок с НЧ Ад

2.3.1. Динамика высыхания ПВС-пленки и изменение электропроводности при высыхании

Важными параметрами, влияющими на качество сформированной ПВС-пленки, являются время, в течение которого пленка теряет избыточную влагу, потеря массы и остаточная влажность.

Состав приготовленной водной ПВС-композиции: ПВС – 9,45 мас.%, ЧАС – 0,05 мас.%, нитрат серебра – 0,5 мас.%, другие компоненты и дистиллированная вода. Температура при высыхании – 18 °C, относительная влажность воздуха – 38%.

Общая потеря массы при высыхании составила 89,6%. Высыхание ПВС-пленки происходит в два этапа. Сначала в течение 2,5 ч происходит интенсивное испарение растворителей с верхних слоев ПВС-пленки с потерей ~55 % массы (пары воды свободно проходят сквозь жидкий ПВС). Затем процесс замедляется вследствие образования на поверхности высохшего слоя, препятствующего свободному испарению. Через ~28 ч пленка теряет всю избыточную влагу.

Динамика высыхания ПВС-пленки может быть оценена по изменению сопротивления Rsq. Значение Rsq вязкой пленки в процессе испарения воды из ПВС-композиции в течение первых 2,5 ч составляет 25 к Ω . При дальнейшем высыхании ПВС-пленка теряет электропроводность, сопротивление вырастает до 10 М Ω и более.

Как следует из сказанного, интервал времени, в течение которого можно модифицировать высыхающую ПВС-композицию – 2,5 ч.

Толщина полученной ПВС-пленки составляет 90 ± 10 мкм. В ней содержится до 90 мас.% ПВС и других нелетучих веществ, 5–7% воды (остаточная влажность), ~3–5 мас.% нано- и субмикронных частиц Ag.

2.3.2. Спектры поглощения и их анализ

На спектрофлуориметре Solar CM 2203 (Беларусь) записывали спектры поглощения полученных ПВС-пленок с НЧ Ад (более 30 образцов, различных по составу и способу приготовления). В спектрах всех образцов имеется два характерных пика: первый с максимумом 240±10 нм, второй – 440±20 нм. Один из полученных спектров поглощения показан на рис. 2.1.

По максимуму пика поглощения НЧ Аg (пику плазмонного резонанса) с помощью калибровочного графика [79] можно определить средний размер НЧ Аg. Наличие двух пиков плазмонного резонанса в полученных спектрах свидетельствует о том, что на поверхности пленки находятся НЧ Аg двух определенных размеров. Пик поглощения с максимумом 440±20 нм соответствует размеру HЧ 48-55 нм, пик с максимумом 240 ± 10 нм соответствует размеру НЧ менее 5 нм («малые» НЧ Ag).

Высота пика поглощения зависит от количества НЧ наиболее часто встречающегося размера, ширина пика – от разброса НЧ по размерам.

2.3.3. Исследование ПВС-пленки методом оптической микроскопии

Образец был получен из композиции: ПВС – 10 мас.%, AgNO₃ – 0,5 мас.%, ЧАС – 0,05 мас.% и другие вещества. Композиция высыхала на воздухе при УФ-облучении в течение первых 85 мин.

На поверхности ПВС-пленки наблюдали субмикронные НЧ Ад (диаметр выступающей на поверхность НЧ около 200 нм). Это предел возможностей оптического микроскопа. Поверхность ПВС-пленки после высыхания неоднородна. Имеются как зоны без НЧ Ад, так и крупные агломераты (фракталы) НЧ Ад с размерами более 1 мкм.

2.3.4. Исследование ПВС-пленки методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

На рис. 2.2, *а* приведен снимок, полученный с помощью атомно-силового микроскопа (NanoScope IVD MultiMode, Veeco, США). На нем четко видны нано- и субмикронные частицы Ag, находящиеся на поверхности ПВС-пленки. Форма НЧ Ag – близкая к сферической. Образец также исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2.2, *б*) (JEM-100 CX, Япония). Толщина образца пленки с НЧ Ag для ПЭМ составляет не более 100 нм.

2.3.5. Исследование ПВС-пленки методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Основным методом, позволяющим получить представление о структуре ПВС-пленок с НЧ Аg, является сканирующая электронная микроскопия.



Рисунок 2.1 - Спектр поглощения ПВС-пленки с НЧ Ад

Поляризаторы на основе поливинилового спирта и пленки с наночастицами серебра: получение и применение 27



Рисунок 2.2 – Нано- и субмикронные частицы Ag в ПВС-пленке: *а* – ACM-снимок ПВС-пленки с внедренными нано- и субмикронными частицами Ag (частицы Ag, выступают из ПВС-пленки), Оптическое увеличение ACM при размере окна 5 мкм – 35 000 крат, разрешение 10 нм, tapping mode, топография поверхности; *б* – ПЭМ-снимок, оптическое увеличение ПЭМ – 270 000 крат, диаметр отдельных HЧ Ag – до 30 нм, разрешение ПЭМ – 3 нм

СЭМ-снимок, выполненный с помощью микроскопа SEM S-4800, Hitachi (Japan), ввиду высокого разрешения (3 нм) позволяет увидеть реальное расположение и размер НЧ Ад в ПВС-пленке (рис. 2.3). На поверхности видны нано- и субмикронные частицы Ад трех характерных размеров: ~200 нм, 50 нм и менее 5 нм («малые« НЧ Ад в левом нижнем окне).



Рисунок 2.3 – СЭМ-снимок поверхности ПВС-пленки под углом 5° к поверхности (увеличение 29 000 крат, разрешение 3нм, предельное – до 1 нм). Образец: ПВС – 10 мас.%, ЧАС – 0,05 мас.%, AgNO₃ – 0,5 мас.%; без УФ-облучения

СЭМ-снимок подтверждает выводы о размерах НЧ Аg, сделанные на основе спектров поглощения.

2.4. Оптимизация состава полимерной ПВС композиции для формирования НЧ Аg

В процессе работы варьировалось количественное соотношение в композиции ПВС, ЧАС и AgNO₃. При увеличении концентрации ПВС до 15 мас.% ПВС-композиция становится слишком вязкой и малопригодной для проведения исследований. При уменьшении концентрации ПВС до 5 мас.% ПВС перестает выступать в качестве эффективного стабилизатора НЧ Аg, изменяется характер распределения НЧ Ад, уменьшается средний размер НЧ Ад. Это можно объяснить изменением режима сушки – в жидкой фазе (с меньшим содержанием ПВС – 5 мас.%) увеличивается подвижность Ад⁺ и восстановителя и образуется больше зародышей НЧ Ад. На микроснимке (рис. 2.4) видны «малые» НЧ Ад (размером 10 нм и менее), «средние» НЧ Ад (60 нм, соответствует пику поглощения с максимумом 450 нм) и образующиеся фракталы с диаметром 80 нм и более.



Рисунок 2.4 – АСМ-снимок поверхности ПВС-пленки с НЧ Ад (разрешение 4 нм, tapping mode, фазовый контраст поверхности). Образец: ПВС – 5 мас.%, AgNO₃ – 0,5 мас.%, ЧАС – 0,05 мас.% (диаметр НЧ Ag ≤ 10 и ~60 нм)

При увеличении концентрации ЧАС (рис. 2.5) происходит быстрое восстановление Ag^+ , образуются субмикронные частицы Ag в виде крупных агломератов (300 нм и более). Эти образования хорошо заметны на поверхности пленки (рис. 2.5, δ). Таким образом, увеличение концентрации ЧАС способствует укрупнению частиц Ag.



Рисунок 2.5 – АСМ-снимки поверхности ПВС-пленок (a, δ) с НЧ Аg: $a - \Pi BC - 5$ мас.%, AgNO₃ – 1 мас.%, ЧАС – 0,05 мас.%. Режим работы АСМ – бесконтактный (tapping mode), фазовый контраст поверхности; $\delta - \Pi BC - 5$ мас.%, AgNO₃ – 1 мас.%, ЧАС – 0,5 мас.%. Режим работы АСМ – контактный (contact mode), фазовый контраст поверхности, analyzer probe DNP-S (or NP-S)

В отсутствие ЧАС образуется большое количество НЧ Ag с характерным размером 50 нм (АСМ-снимок на рис. 2.6, *a*). Для сравнения приведен АСМ-снимок ПВС-пленки с ЧАС, и соответствующие сравниваемым образцам спектры поглощения (рис. 2.6, δ и *в*). Кривая поглощения для образца с ЧАС смещена в область длинных

волн, что свидетельствует о формировании более крупных частиц Ag в ПВС-пленке – «средние» НЧ Ag с характерным размером 72 нм (пик поглощения 465 нм) и крупные субмикронные частицы Ag с размером ~200 нм (не идентифицируются в спектре поглощения).

У образца с добавлением ЧАС нет пика по-



Рисунок 2.6 – ACM-снимки поверхности (a, δ) и спектры поглощения ПВС-пленок с НЧ Ag (c): a – ПВС – 10 мас.%, AgNO₃ – 0,5 мас.%, без ЧАС. НЧ Ag двух характерных размеров: менее 5 нм (пик поглощения 248 нм, НЧ Ag < 5 нм не видны средствами ACM) и 50 нм, с максимумом пика поглощения 440 нм. Режим работы ACM – tapping mode, фазовый контраст поверхности, разрешение 4 нм; δ – ПВС – 10 мас.%, AgNO₃ – 0,5 мас.%; ЧАС – 0,05 мас.%. НЧ Ag двух характерных размеров: 72 нм (максимум пика поглощения 465 нм) и ~200 нм (нет плазмонного резонанса для частиц Ag такого размера). Режим работы ACM – контактный, топография поверхности, analyzer probe DNP-S (or NP-S)

глощения в области 245 нм, что связано с отсутствием зародышей НЧ Ag (с размером <5 нм). Отсутствие зародышей НЧ Ag свидетельствует о том, что все они вошли в состав более крупных частиц Ag.

При варьировании концентрации AgNO₃ (от 0,05 до 1 мас.% в жидкой ПВС-композиции) установлено, что добавление свыше 0,5 мас.% AgNO3 приводит к неизбежному образованию фракталов и постепенной металлизации поверхности ПВСпленки. К тому же за счет постоянного тока можно вводить меньшее количество Ад и концентрировать его на близлежащих к катоду участках. Оптимальное количество AgNO₃, необходимое для равномерного распределения НЧ Ад по поверхности (без образования агломератов и достаточное для модификации ПВС-пленки), находится в диапазоне 0,1-0,5 мас.%. Таким образом, варьируя концентрационные соотношения ПВС, восстановителя и AgNO₃, можно получить НЧ Ag определенного диаметра и с небольшим отклонением по размерам непосредственно в полимерной матрице.

На основании проведенных исследований был установлен оптимальный состав водной ПВС-композиции, включающий следующие основные компоненты:

– ПВС – 10 мас.%;

– ЧАС (четвертичные аммониевые соединения) – 0,05 мас.%;

– нитрат серебра – 0,5 мас.% (0,03 моль/л).

2.5. Воздействие УФ-облучения на ПВС-композицию с НЧ Аg

Цель – определить зависимость среднего размера НЧ Аg от воздействия УФ-облучения. Предполагалось (по некоторым литературным данным), что в процессе УФ-облучения активизируется процесс восстановления Ag⁺, что приводит к образованию большого количества "малых" НЧ (до 5 нм). НЧ Ag не будут агломерироваться (а если и будут, то агломераты распадутся под действием УФ), а будут укрупняться только за счет дополнительного восстановления Ag^+ . В результате под воздействием УФ-облучения размер НЧ Ag должен стать заметно меньше, количество НЧ Ag – больше.

Результат эксперимента не подтвердил эти предположения (рис. 2.7).

Анализ рис. 2.7 свидетельствует о том, что в процессе УФ-облучения активизируется (ускоряется) восстановление Ag⁺ до частиц строго определенного размера, то есть размер НЧ Ад не изменяется, а изменяется соотношение между количеством малых» НЧ Ад и «средних» НЧ Ад. В результате УФ-облучения «малых» частиц становится меньше (на 40%), а «средних» – больше (на 25%). Эти выводы подтверждаются и визуально. Так, в процессе сушки под воздействием УФоблучения ПВС-пленка пожелтела, а ПВС-пленка, не подвергшаяся воздействию УФ, осталась бесцветной. С течением времени спектры облученных и необлученных пленок становятся идентичными, что свидетельствует о том, что УФоблучение играет роль катализатора процесса восстановления Ag⁺, и не вносит существенных изменений в композицию в процессе высыхания.

2.6. Воздействие на ПВС-пленку постоянного тока

Как отмечалось выше, в первые 2,5 ч после приготовления ПВС-композиции можно активно влиять на концентрацию НЧ Аg. Один из способов такого влияния – использование постоянного тока. Ниже представлены АСМ-снимки участков поверхности ПВС-пленки, демонстрирующие влияние постоянного тока. В результате воздействия тока ПВС-композиция разделилась на два основных участка (рис. 2.8). Высокие концентрации НЧ Аg достигались за счет сдвига НЧ с помощью постоянного тока [73].



Рисунок 2.7 – Спектры поглощения образцов ПВС-пленки с Ag, полученных без УФ-облучения и с УФ-облучением. Пик поглощения 234 нм соответствует «малым» НЧ Ag с размерами менее 5 нм. Пик поглощения 435 нм соответствует «средним» НЧ Ag с размером ~50 нм



Рисунок 2.8 – АСМ-снимки ПВС-пленки, контактный режим (contact mode), топография поверхности, analyzer probe DNP-S (or NP-S): *a* – участок, обедненный нано- и субмикронными частицами Ag; *б* – участок, куда в результате дрейфа сместилась большая часть Ag

2.7. Сферы применения

Полимеры с НЧ Ад могут использоваться:

1. В технологии радиолокационной невидимости (stealth technology) [80].

2. Для создания термофотоэлектрических (ТФЭ) элементов [81–83].

Обычная солнечная батарея на кристаллическом кремнии в силу его запрещенной зоны преобразует излучение, относящееся к ближнему ИКдиапазону. Остальное излучение фотоэлемент теряет. Излучение в видимой области спектра перегревает кремниевые фотоэлементы, снижая их эффективность. На практике обычный однослойный фотоэлемент такого типа имеет КПД не более 24%. ТФЭ-устройства созданы специально для решения этой проблемы. В них солнечный свет попадает не прямо на фотоэлемент, а на промежуточный компонент, состоящий из высокоэффективного поглотителя излучения, нагревающегося на солнце (солнечный свет концентрируется рефлектором), и излучателя, который при нагреве (~1400 °С) испускает электромагнитное излучение в ИК-диапазоне. Именно ИК-излучение оказывается на полупроводнике, где и превращается в электричество. Таким образом можно вырабатывать электроэнергию в отсутствие яркого солнечного света, т.е. существенно увеличить эффективность преобразования солнечного света в электричество [83].

3. Для радиационного охлаждения/нагрева оптоэлектронных устройств с использованием гиперболических плазмонных метаматериалов (ГПМ) [84, 85]. ГПМ способен очень эффективно поглощать свет. В одном из направлений относительная диэлектрическая проницаемость имеет аномальное значение – меньше нуля.

4. Для конструирования фотодетекторов [86– 89].

5. В ЖК устройствах (компенсирующие пленки, поглощающие покрытия, внедрение в структуру жидких кристаллов) и OLED технологиях [90].

6. Для спектроскопии гигантского комбина-

ционного рассеяния (ГКР, эффект, проявляющийся в увеличении до 10⁶ раз интенсивности линий при комбинационном рассеянии света на адсорбированных молекулах). Оно же – SERS (Surfaceenhanced Raman scattering – поверхностно-усиленное рамановское рассеяние или поверхностноусиленное комбинационное рассеяние) [91]. Молекулы для наблюдения ГКР адсорбируют на специально приготовленных шероховатых поверхностях металла (как правило, Ag, Au, Cu).

7. При изготовлении бактерицидных покрытий (например, пленка для хранения продуктов, защитное покрытие на поверхности имплантатов, лаки и краски с НЧ Ag) [61, 92–95]. Эффективность бактерицидного действия НЧ Ag объясняется их способностью подавлять работу фермента, с помощью которого обеспечивается кислородный обмен у простейших организмов. Поэтому чужеродные простейшие микроорганизмы гибнут из-за нарушения снабжения кислородом, необходимым для их жизнедеятельности.

Заключение

Найдены оптимальные условия получения и определены спектрально-поляризационные и теплофизические характеристики ПВС-пленок, окрашенных йолом и лихроичными органическими красителями. Установлено влияние природы красителя и его содержания в полимерной матрице, а также степени одноосной ориентации на формирование анизотропной поляризационной структуры. Выполнено квантово-химическое моделирование молекул дихроичных красителей, позволяющее прогнозировать равновесную молекулярную структуру и спектр поглощения красителей. Показано, что совместное действие двух и более дихроичных агентов позволяет создать высокоэффективный широкополосный поляризатор. На основе ориентированного ПВС, окрашенного дихроичным агентом или смесью дихроичных агентов, созданы пленочные поляризаторы как для видимой области спектра, так и для широкого спектрального диапазона, включающего УФ-, види-

мую и ближнюю ИК-области.

Разработана методика получения ПВСпленок, допированных НЧ Аg. Исследованы особенности формирования ПВС-пленки, распределения в ней НЧ Аg, динамика высыхания, влияние УФ-облучения и постоянного тока. Найдена корреляция между спектрами поглощения и микроснимками, выполненными с помощью оптического микроскопа, АСМ, ПЭМ, СЭМ. Проведен сравнительный анализ изменения размеров и особенностей распределения НЧ Аg в зависимости от концентраций основных реагентов и условий формирования ПВС-пленки.

3. Перспективы создания поляризаторов

Разработка многослойной отражающей структуры для разделения s- и p-поляризаций

Большинство линейных пленочных поляризаторов, использующихся в настоящее время, являются дихроичными поляризаторами, которые генерируют поляризованный свет за счет поглощения одной из компонент падающего излучения. В идеальном случае выход поляризованного света, создаваемого таким устройством, может составлять не более 50%. Использование принципа селективного отражения и пропускания s- и рполяризаций и преобразование одной поляризации в другую позволяет достигнуть выхода поляризованного света свыше 50 %.

Широкополосное поляризующее устройство (рис. 3.1) содержит 2 призмы, выполненные из оптического стекла с показателем преломления 1,52. Боковые грани призм срезаны под углом $36,2^{\circ}$, и свет попадает в призму без преломления. На нижнюю призму нанесено покрытие из чередующихся слоев материалов с высоким и низким показателями преломления. При падении света на поверхность под углом, близким к углу Брюстера, происходит его разделение: отраженный луч содержит *s*-поляризованную компоненту, прошедший луч *s*- *u р*-поляризованные компоненты. Предложенная структура слоев, нанесенных на призму, выбрана таким образом, что в прошедшем

свете *s*-компонента отсутствует. Увеличение диапазона высокой поляризации (99,9 %) достигается созданием структуры, слои которой разделяются на две части со смещенными зонами непропускания. Для реализации данного элемента необходимо:

• использовать в качестве подложки две призмы, изготовленные из оптического стекла марки ВК7 с показателем преломления 1,52 и со срезом боковых граней под углом 36.2°;

• нанести на призму структуру из 10 пар слоев TiO₂/SiO₂ или ZnS/SiO₂, при этом первым (примыкающим к входной призме) наносится слой с высоким показателем преломления из TiO₂ или ZnS, вторым – из SiO₂ [96–98].

В настоящее время проводятся исследования по разработке многослойной отражающей структуры для разделения s- и p-поляризаций на эластичной полимерной основе.

Разработка пленочных поляризаторов для дальней УФ- и ближней и дальней ИК-областей

Одно из перспективных направлений в области создания поляризаторов для дальней УФобласти (122–200 нм) – разработка нанотрубного поляризатора из набора параллельных нановолокон. При прохождении луча света через этот поляризатор фотоны, имеющие направление поляризации вдоль оси нанотрубок, поглощаются, в то время как перпендикулярно поляризованные проходят через них. При диаметре нанотрубок порядка 10 нм поляризатор может работать в дальней УФ-области спектра.

Для работы в средней (3–50 мкм) и дальней (50–1000 мкм) ИК-областях перспективным является разработка полиэтиленовых поляризаторов, представляющих собой дифракционные решетки, работающие на пропускание. Решетка поляризатора формируется нанесением штрихов треугольного профиля, на одну из граней которых напыляется металлическое покрытие (из алюминия). В зависимости от материала подложки поляризаторы изготавливаются по технологии производства



Рисунок 3.1 – Схема разделения падающего излучения на *p*-и *s*-поляризованные лучи с помощью отражающего устройства (*a*); фотография широкополосного поляризующего устройства (б)

дифракционных решеток, то есть с использованием метода нарезки штрихов, либо методом фотолитографии. Для соответствующего спектрального диапазона могут быть применены разные материалы подложки: CaF₂, BaF₂, ZnSe, Ge, тефлон и полиэтилен [99].

Обозначения

ПВС – поливиниловый спирт, УФ – ультрафиолетовый, ИК – инфракрасный, НЧ – наночастицы, АСМ – атомная силовая микроскопия, ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия, СЭМ - сканирующая электронная микроскопия, ПАВ – поверхностно-активное вещество, ПЭТ – полиэтилентерефталат, ЖКУ – жидкокристаллическое устройство, ЖКИ - жидкокристаллический индикатор, ЖКД – жидкокристаллический дисплей, ПС – поляризующая способность, ТАЦ – триацетатцеллюлоза, ДМФА – диметилформамид, МО – молекулярная орбиталь, НВМО нижняя вакантная молекулярная орбиталь, ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь, ЭД – электронодонорный, ЭА – электроноакцепторный, ЧАС - четвертичное аммониевое соединение, UVA – ultraviolet A, UVB – ultraviolet В, ППР – поверхностный плазмонный резонанс, ТФЭ – термофотоэлектрический, ГПМ – гиперболический плазмонный метаматериал, OLED organic light-emitting diode, ГКР – гигантское комбинационное рассеяние, SERS – Surface-enhanced Raman scattering.

Литература

- Бристон, Д.Х. Полимерные пленки / Д.Х. Бристон, Л.Л. Катан; пер. с англ. под ред. Э.П. Донцовой, А.М. Чеботаря. – М.: Химия, 1993. – 380 с.
- Блинов, Л.М. Ленгмюровские пленки / Л.М. Блинов // Успехи физических наук. – 1988. – Т. 155, № 3. – С. 443– 480.
- Kubacki, E. A practical look at polarizers reveals their suitability for various applications / E. Kubacki // Photonics Spectra. – Dec. 2006.
- Freebod, M. Trends in optics: old and new technologies set to flourish / M. Freebod // Photonics Spectra. – Jan. 2014.
- 5. Крутяков, Ю.А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А. Крутяков [и др.] // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 3. – С. 242–269.
- Cesar, A.S. Experimental Mechanics of Solids / A.S. Cesar, M.S. Federico. – New York: John Wiley & Sons, 2012. – 808 p.
- Liang, R. Biomedical Optical Imaging Technologies: Design and Applications / R. Liang. – Berlin: Springer, 2012. – P. 400, 328–331.
- Quinten, M. Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond / M. Quinten. – New York: John Wiley & Sons, 2011. – 486 p.
- Иванова, Н.А. Спектрально-поляризационные свойства пленок из поливинилового спирта с наночастицами серебра / Н.А. Иванова [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 4. – С. 24–30.
- Agabekov, V.E. Polarized laser light reflection by polymeric films modified with TiO₂ or silver nanoparticles / V.E. Agabekov [et al.] // Optical Memory & Neural Networks (Information Optics). – 2009. – Vol. 18, No. 2. – P. 77–84.
- 11. Agabekov, V.E. Scattering and birefringence properties of polymeric films modified by nanoparticles of different nature

/ V.E. Agabekov [et al.] // J. Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2010. – Vol. 13, No. 3. – P. 280–285.

- Кабанов, В.А. Поливиниловый спирт / В кн. «Энциклопедия полимеров». – М.: Сов. энц., 1974. – Т. 2. – С. 787– 792.
- Hecht, E. Optics / E. Hecht. 2nd ed. MA: Addison Wesley, 1990. – Chapter 8.
- Polarcor glass polarizers: product information. Corning.com. – Dec. 2006. – Retrieved 2008-08-08.
- Жевандров, Н.Д. Анизотропия и оптика / Н.Д. Жевандров. М.: Наука, 1974. 165 с.
- Gunning, W.J. Improvement in the transmission of iodinepolyvinyl alcohol polarizers / W.J. Gunning, J. Foschaar // Applied Optics. – 1983. – Vol. 22, No. 20. – P. 3229–3231.
- Zwick, M.M. The blue complexes of iodine with poly(vinyl)alcohol and amilose / M.M. Zwick // J. Polymer Science. – Pt. A-1. – 1966. – Vol. 4. – P. 1642–1644.
- Bozhko, N.N. Nanostructural encapsulation of iodine in polyvinyl alcohol / N.N. Bozhko [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. – 2010 – Vol. 1, No. 4. – P. 329–334.
- Atwood, J.L. Clathrates of metal complexes / J.L. Atwood, J.W. Steed. In the book «Encyclopedia of Supramolecular Chemistry». – 2004. – Vol. 1. – P. 256.
- Каррер, П. Курс органической химии / П. Каррер; пер. с нем. – Л.: Госхимиздат, 1960. – С. 148.
- Шахаб, С.Н. Влияние хинальдинового красного на оптические и термические свойства одноосно растянутых поливинилспиртовых пленок / С.Н. Шахаб [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2002. № 2. С. 62–65.
- 22. Арико, Н.Г. Дихроизм окрашенных поливинилспиртовых пленок / Н.Г. Арико [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2002. – № 3. – С. 70–75.
- 23. Шахаб, С.Н. Оптические свойства одноосно растянутых поливинилспиртовых пленок, окрашенных индигокармином / С.Н. Шахаб [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2002. – № 2. – С. 50–54.
- 24. Ярив, А. Оптические волны в кристаллах / А. Ярив, П. Юх. – М.: Мир, 1987. – 616 с.
- 25. Агабеков, В.Е. Пленочные поляризаторы для жидкокристаллических устройств отображения информации / В.Е. Агабеков [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2002. – № 4. – С. 98–112.
- 26. Шахаб, С.Н. Пленочные поляризаторы для видимой области спектра на основе поливинилового спирта и дихроичных красителей / С.Н. Шахаб. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Минск, 2007.
- 27. Арико, Н.Г. Роль йодида калия при окрашивании поливинилспиртовой пленки в окислительном растворе / Н.Г. Арико, В.Е. Агабеков // Журн. приклад. химии. – 2003. – Т. 76, № 10. – С. 1715–1719.
- Formation conditions of polarizing structure of H- and Ltype polarizers in view of optical anisotropy / N. Ivanova [et al.] // Advanced Display Technologies: proc. of the 14th Intern. Symp., Alushta, Ukraine, Oct. 10–14, 2005 / Soc. Inform. Display. – P. 263–267.
- 29. Ракович, Н.Н. ТFT-дисплеи информативно, функционально, просто / Н.Н. Ракович // Компоненты и технологии. – 2004. – № 2. – С. 52–56.
- Reflecting thermoplastically deformable semi-finished product and a process for producing it: pat. GB 1572123(A), IPC1-7: B32B7/02, B44C1/14, B44F1/04 / Applicant Metzeler Schaum GMBH. – Appl. number GB 19770009180; appl. 19770304; publ. 19800723 // Espacenet.
- Polarizer lamination: pat. US 40256889(A), IPC1-7: B32B15/08, G02B5/30, G02F1/1335 / A.W. Nagy, G.B. Trapani; applicant Polaroid Corporation. – Appl. number US 19750634635; appl. 19751124; publ. 19770524 // Espacenet.
- 32. Light transmitting and reflecting polarizer: pat. US 4268127(A), IPC1-7: G02B5/30, G02F1/1335, G02F1/13 / N. Oshima, S. Maeda; applicant Nitto Electric Industrial Co. Appl. number US 19790031798; appl. 19790420; publ. 19810519 // Espacenet.
- 33. Состав для получения отражающего покрытия для поля-

ризаторов: пат. RU 1819280(С), МПК1-7: С09D131/04, С09D133/08, С09D5/33 / И.Г. Маслеха, Ю.В. Лебедев, В.И. Бекичев; заявитель НИИ электронных материалов (СССР). Заявка № SU 19894744301; заявл. 09.08.1989; опубл. 30.05.1993 // Espacenet.

- 34. Долгополов, В.И. Светотехнические материалы / В.И. Долгополов. – М.: Энергия, 1972. – С. 162.
- 35. Иванова, Н.А. Светоотражающие покрытия для пленочных поляризаторов / Н.А. Иванова [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1999. № 1. С. 125–128.
- Composite materials for the optical film polaroid / V.E. Agabekov [et al.] // Advanced Display Technologies: proc. of the 6th Intern. Symp., Oct. 12–16, 1997. Partenit, Ukraine / Soc. Inform. Display. – P. 148–151.
- 37. Панов, В.А. Справочник конструктора оптикомеханических приборов / В.А. Панов, М.Я. Кругер, В.В. Кулагин; под общ. ред. В.А. Панова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Машиностроение, 1980. – 742 с.
- 38. Индейкин, Е.А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е.А. Индейкин, Л.Н. Лейбзон, И.А. Толмачев. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.
- 39. Способ формирования отражающего покрытия для пленочных поляризаторов отражающего типа: пат. ВУ 4678, МПК7: G02B5/30, C09J7/02, C09K3/34 / В.Е. Агабеков, Н.А. Иванова, В.В. Дайнеко [и др.]; заявители ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», Научно-производственное унитарное предприятие «Дисплей» ОАО «МНИПИ» (РБ). Заявка № 19990106, заявл. 10.02.1999; опубл. 30.09.2002 // Национальный центр интел. собственности РБ, базы данных.
- 40. Композиционные поляризующие материалы для ЖКиндикаторов / В.Е. Агабеков, Н.А. Иванова, Н.Г. Арико [и др.] // Сб. тр. Междунар. науч.-техн. конф. POLYCOM 2000 (Полимерные композиты 2000), Гомель, Беларусь. 12–13 сент. 2000 / Нац. акад. Беларусі, Ин-т механики металлополимер. систем. – Гомель, 2000. – С. 76–81.
- 41. Агабеков, В.Е. Влияние эфиров канифоли на адгезионные свойства невысыхающего клея / В.Е. Агабеков [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2000. – № 4. – С. 115–117.
- Гуревич, М.М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий / М.М. Гуревич, Э.Ф. Ицко, М.М. Середенко. – Л.: Химия, 1984. – 120 с.
- Поляризационные пленки для ближней УФ-области спектра / В.Е. Агабеков, Н.Г. Арико, Л.Н. Филиппович [и др.]
 // Материалы II науч. конф. армянского хим. общества, 4–8 октября 2010, Ереван–Горис. – С. 45–48.
- 44. Almodarresiyeh, H. Spectral properties of polarizing films containing mixture of dichroic dyes / H. Almodarresiyeh [et al] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2013. № 3. С. 55–59.
- 45. Киприанов, А.И. Цвет красителей и пространственные помехи в их молекулах / А.И. Киприанов [и др.] // Успехи химии. 1966. Т. 35, № 5. С. 823–852.
- 46. Киприанов, А.И. Спектры поглощения органических красителей, содержащих в молекуле два хромофора / А.И. Киприанов // Успехи химии. – 1971. – Т. 40, № 7. – С. 1283–1308.
- Хедвиг, П. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии / П. Хедвиг; пер. с англ. – М, 1977. – 245 с.
- 48. Свердлова, О.В. Электронные спектры в органической химии / О.В. Свердлова. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1985. – 248 с.
- 49. Харитонова, А.Г. Связь топологических характеристик с физико-химическими параметрами производных бензойной кислоты / А.Г. Харитонова, А.В. Буланова // Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. – 2005. – Т. 36, № 2. – С. 207–220.
- 50. Филиппович, Л.Н. Термостойкие поляризационные пленки с азокрасителями для ближней ультрафиолетовой и видимой областей спектра / Л.Н. Филиппович. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Минск, 2013.

- Алмодарресие, Х.А. Поляризационные пленки широкого спектрального диапазона на основе поливинилового спирта, дихроичных красителей и наночастиц / Х.А. Алмодарресие. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Минск, 2014.
- 52. Алмодарресие, Х.А. Широкополосные дихроичные поляризаторы / Х.А. Алмодарресие [и др.] // Вестник МГОУ. Сер.: Физика-математика. – 2013. – № 1. – С. 82–90.
- 53. Алмодарресие, Х.А. Получение и оптические свойства широкополосных поливинилспиртовых пленок, окрашенных смесью дихроичных красителей / Х.А. Алмодарресие [и др.] // Доклады Нац. акад. наук Беларуси. – 2014. – Т. 58, № 1. – С. 57–61.
- 54. Филиппович, Л.Н. Спектральные характеристики поливинилспиртовых пленок, содержащих дисазокрасители на основе азобензолазонафталина / Л.Н. Филиппович // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2005. – № 5. – С. 112–115.
- 55. Thermo-optical properties of polyvinyl alcohol film modificated by dichroic dyes / S. Shahab, V. Agabekov, N. Ariko, N. Ivanova // Advanced Display Technologies: Basic Studies of Problems in Inform. Display (FLOWERS 2003): proc. of the 12th Intern. Symp., Korolev, Moscow Region, Russia, Aug. 25–28, 2003. – P. 166–169.
- Anisotropy of polarizing polyvinyl alcohol films / S. Shahab, V. Agabekov, N. Ariko, L. Filippovich // Advanced Display Technologies: proc.of the 15th Intern. Symp., Moscow, Russia, Oct. 3–5, 2006 / Soc. Inform. Display. – P. 163–166.
- 57. Агабеков, В.Е. Влияние природы дихроичного красителя и структуры полимера на спектральные и тепловые свойства пленочных поляризаторов / В.Е. Агабеков [и др.] // Доклады БГУИР. – 2008. – № 5. – С. 109–118.
- 58. Филиппович, Л.Н. Спектральные свойства и светостойкость поляризационных пленок, окрашенных бриллиантовым желтым / Л.Н. Филиппович [и др.] // Журн. приклад. спектроскопии. – 2009. – Т. 76, – № 3. – С. 466–472.
- Filippovich, L.N. Structure effect and orientation distribution of azo dyes on optical anisotropy of dyed PVA-films / L.N. Filippovich [et al.] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. - 2013. - Vol.16, No. 2. - C. 220-223.
- 60. Chemical and optical investigations of film polarizers with azo dyes / V. Agabekov, N. Ariko, N. Ivanova [et al.] // SPIE Conference: Photonics Europe, Strasbourg, France, Apr. 26– 30, 2004 / Intern. Soc. for Optical Eng. – P. 292–296.
- 61. Особенности формирования в плазме нанокомпозиционных биосовместимых антибактериальных покрытий / М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, А.В. Рогачев [и др.] // Материалы VII Международной науч.-техн. конф. «Intermatic-2010», Москва, 23–27 ноября 2010. С. 244–249.
- Korte, K. Rapid Synthesis of Silver Nanowires / K. Korte // NNIN REU Research Accomplishments. – 2007. – P. 27–28.
- Oh, M.-C. Silver nanoparticle overlayered polymeric waveguide polarizers / M.-C. Oh [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 48, No. 7R. – P. 072203.
- 64. Dielectric film with nanoparticles: pat. US 20130207231(A1), IPC: H01L49/02 / L. Huang, S. O'Brien, S. Liu; applicant City university of New York [US]. Appl. number US 201313744726; appl. 20130118; publ. 20130815 // Espacenet.
- 65. Способ получения наночастиц серебра: пат. RU 2385293(С2), МПК: B82B3/00, C01G5/00 / Е.В. Золотухина, Т.А. Кравченко, С.В. Пешков; заявитель ГОУ «Воронежский государственный университет» [РФ]. Заявка № RU 20080112454, заявл. 31.03.2008, опубл. 31.03.2010 // Espacenet.
- 66. Durable antireflective film: pat. US 2007286994(A1), IPC: B32B27/20, B32B27/30, B32B5/16 / C.B. Walker, M.D. Radcliffe, T.P. Klun [et al.]. Appl. number US 20060427055; appl. 20060628; publ. 20071213 // Espacenet.
- Potapov, A.L. Formation and properties of films based on polyvinyl alcohol and doped with silver nanoparticles / A.L. Potapov, O.A. Daineko, N.A. Ivanova, V.E. Agabekov, M. Bin-Hussain // Applied Surface Science. - 2015. - Vol. 350. - P. 121-128.

- 68. Поверхностное распределение наночастиц серебра, сформированных в поливинилспиртовой пленке / А.Л. Потапов, Н.А. Иванова, О.А. Дайнеко, В.Е. Агабеков, М. Бен-Хусаин // Сб. докл. XI Международной конф. «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» (БелСЗМ-2014), Минск, Беларусь, 21–24 октября 2014. – Минск: Беларуская навука. – С. 124–128.
- 69. Формирование и структура ПВС пленок, допированных наночастицами серебра / Н.А. Иванова, А.Л. Потапов, О.А. Дайнеко, В.Е. Агабеков, М. Бен-Хусаин // Сб. тез. докл. IV Международной науч. конф. «Наноструктурные материалы-2014: Беларусь-Россия–Украина» (НАНО-2014), Минск, Беларусь, 7–10 октября 2014. – Минск: Беларуская навука. – С. 92–93.
- Optical films of polyvinyl alcohol with silver nanoparticles on carbon nanotubes / V.E. Agabekov, O.A. Daineko, N.A. Ivanova, A.L. Potapov, V.A. Dlugunovich // Science. Innovation. Production. Proceedings of the 2nd Belarus-Korea Forum, Minsk, Belarus, Nov. 19–20, 2013. – Minsk : BNTU, 2013. – P. 46.
- Formation and properties of films based on polyvinyl alcohol and doped with silver nanoparticles / A.L. Potapov, O.A. Daineko, N.A. Ivanova, V.E. Agabekov, M. Bin-Hussain // Book of Abstracts of the Conference & Exhibition "Science and Application of Thin Films" (SATF-2014), Cesme, Turkey, Sept. 15–19, 2014. – P. 74.
- 72. Agabekov, V. Optical properties of polyvinyl alcohol films modified with silver nanoparticles / V. Agabekov [et al.] // J. Nanomater. – 2012. – Article ID 206384. – 5 p.
- Preparation of composite films on the basis of polyvinyl alcohol with silver nanoparticles / A.L. Potapov, N.A. Ivanova, M. Bin-Hussain, V.E. Agabekov // Proceedings of the 2nd Iran-Belarus Intern. Conf. on «Modern Applications of Nanotechnology», Minsk, Belarus, May 6–8, 2015 / Minsk: Kovcheg LTD – P. S501-1–3.
- Schmid, G. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state / G. Schmid // Chem. Rev. – 1992. – Vol. 92, No. 8. – P. 1709–1727.
- Creighton, J.A. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength / J.A. Creighton [et al.] // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1979. – Vol. 75. – P. 790–798.
- He, S. Investigation of passivated silver nanoparticles / S. He [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 343, No. 1–2. – P. 28–32.
- 77. Антибактериальный агент: пат. ВУ 16485, МПК(2006.01): А61К33/38, А61Р31/04, А01N59/16 / М.Н. Ничик, А.И. Лесникович, С.В. Войтехович [и др.]; заявитель учреждение БГУ «НИИ физико-химических проблем» (РБ). Заявка № 20101805; заявл. 15.12.2010; опубл. 30.10.2012 / Национальный центр интел. собственности РБ, базы данных.
- Lee, P.C. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols / P.C. Lee, D. Meisel // J. Phys. Chem. - 1982. - Vol. 86. - P. 3391-3395.
- Oldenburg, S.J. Silver Nanoparticles: Properties and Applications / S.J. Oldenburg // Sigma-Aldrich. - 2012.
- Tunable flat absorbing material for electromagnetic waves: pat. CN 102303429(A), IPC: B32B15/04, B32B3/14, B32B9/04 / Q. Wen [et al.]; applicant Univ. Electronic Science & Tech. – Appl. number CN 20111167384; appl. 20110621; publ. 20120104 / Espacenet.
- Thermophotovoltaic system: pat. US 2012/0024359(A1), IPC: H01L31/02 / W.-C. Hou [et al.]; applicants W.-C. Hou [et al.]. – Appl. number US 12/960456; appl. 20101203; publ. 20120202 / Espacenet.
- Thin-film integrated spectrally-selective plasmonic absorber/emitter for solar thermophotovoltaic applications: pat. US 2012/0312360(A1), IPC: H01L31/0248 / G. Shvets, C.-H. Wu; applicants G. Shvets, C.-H. Wu [US]. – Appl. number US 201113306975; appl. 20111129; publ. 20121213 / Espacenet.
- Nefedov, I.S. Total absorption in asymmetric hyperbolic media / I.S. Nefedov [et al.] // Scientific Reports. – 2013. – Vol.

3. – Article number 2662.

- Radiative Radiative cooling of optoelectronic devices using hyperbolic metamaterials: pat. US 20130340990(A1), IPC: F28F3/00 / I.I. Smolyaninov, E. Narimanov; applicant BAE System Information and Electronic Systems Integration Inc. [US]. – Appl. number US 201313920790; appl. 20130618; publ. 20131226 / Espacenet.
- Hyperbolic metamaterials as distributed Bragg mirrors for high power VCSEL devices: pat. US 20140059830(A1), IPC: B23P11/00 / Y.C. Morel, I.I. Smolyaninov; applicants Y.C. Morel and I.I. Smolyaninov, BAE System Information and Electronic Systems Integration Inc. [US]. – Appl. number US 201213604713; appl. 20120906; publ. 20140306 / Espacenet.
- Optical refractive index sensor based on metamaterial absorber: pat. CN 103063607(A), G01N21/45 / X. Zhao [et al.]; applicant Univ. northwestern polytechnic. – Appl. number CN 20111321616; appl. 20111020; publ. 20130424 / Espacenet.
- Increasing intensity of electromagnetic source with optical metamaterial: pat. GB 2500232(A), IPC: F21V5/00, G02B1/00 / G. Palikaras, T. Kallos; applicants G. Palikaras and T. Kallos [GB]. – Appl. number GB 20120004517; appl. 20120314; publ. 20130918 / Espacenet.
- Optical enhancement with nanoparticles and microcavities: pat. US 6608716(B1), IPC: G01N21/65, G02F1/355, G11B7/0045, H01S3/06, H01S3/30 / R.L. Armstrong [et al.]; applicant New Mexico State University Technology Transfer Corp. [US]. – Appl. number US 20000572721; appl. 20000516; publ. 20030819 / Espacenet.
- 89. Nanofibers with modified optical properties: pat. US 20120077280(A1), IPC: B32B15/02, B32B5/02, C09K11/02 / G.G. Chase [et al.]; applicants G.G. Chase [et al.] [US]. Appl. number US 201113222296; appl. 20110831; publ. 20120329 / Espacenet.
- 90. Display devices with light absorbing metal nanoparticle layers: pat. US 2006263593(A1), IPC: H01L51/52, H05B33/02 / H. Aziz [et al.]; applicant Xerox Corp. [US]. – Appl. number US 20050133753; appl. 20050520; publ. 20061123 / Espacenet.
- 91. Sensors for detecting an analyte using silver nanoparticles: pat. US 2006286684(A1), IPC: B01J13/00, C12M1/34, G01N33/543, G01N33/553 / M.E. Brennan [et al.]; applicants M. Brennan [et al.], College of the Holy and Undivided Trinity of Queen Elizabet [IE]. – Appl. number US 20050235053; appl. 20050927; publ. 20061221 / Espacenet.
- 92. Bactericidal sorbent material and method for producing same; pat. WO 2011071417(A1), IPC: A61F13/00, A61K9/70, A61L15/18, B82B1/00 / M.I. Lerner [et al.]; applicants M.I. Lerner [et al.], Institute of Strength Physics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences [RU]. Appl. number WO 2010RU00734; appl. 20101206; publ. 20110616 / Espacenet.
- 93. Раневое покрытие: пат. RU 2314834(С1), МПК: А61F13/00, A61L15/18, A61L15/44, A61P17/02 / С.В. Добыш, А.А. Волков; заявители С.В. Добыш, А.А. Волков [RU]. – Заявка № RU 20060124606; заявл. 10.07.2006; опубл. 20.01.2008 / Espacenet.
- 94. Morones, J.R. The bactericidal effect of silver nanoparticles / J.R. Morones [et al.] // Nanotechnology. – 2005. – Vol. 16. – P. 2346–2353.
- 95. Евтушенко, А.М. Защитные полимерные покрытия со специальным комплексом свойств для биологических объектов / А.М. Евтушенко. Автореф. дис. ... доктора хим. наук. – Москва, 2008.
- 96. Широкополосное поляризационное устройство / С.Н. Курилкина, А.Г. Мащенко, Н.С. Казак, В.Е. Агабеков, Н.Г. Арико, С.Н. Шахаб // Тезисы докладов IX Международного симпозиума «Перспективные технологии дисплеев и полупроводниковой осветительной техники». – Логойск (РБ), 2011. – С. 12.
- Infrared radiation polarizers: pat. ES 2018930, IPC1-7: G02B5/30 / M.F. Fernandez, P. Ventana, G. Oviedo; applicant M.F. Fernandez [ES]. – Appl. number ES 19890003454; appl. 19891013; publ. 19910516 / Espacenet.
- 98. Поляризационный делитель: Заявка ВУ 20130247;

МПК(2006.01): G02F1/01 / В.Е. Агабеков, С.Н. Курилкина, Н.С. Казак, В.Н. Белый, А.Г. Мащенко, Н.Г. Арико, С.Н. Шахаб; заявители ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси» [ВҮ], ГНУ «Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси» [ВҮ]. – Заявл. 26.02.2013; опубл. 30.10.2014 / Национальный центр интел. собственности РБ, базы данных.

99. Ren, L. Carbon nanotube terahertz polarizer / L. Ren [et al.] // Nano Letters. – 2009. – Vol. 9, No. 7. – P. 2610–2613.

Agabekov V. E., Potapov A. L., Shahab S. N., and Ivanova N. A. Polarizers based on polyvinyl alcohol and films with silver nanoparticles: manufacturing and using (a review).

The operating principle of the film polarizers based on polyvinyl alcohol (PVA) is considered. The kinds of the film polarizers, their manufacturing methods and spectral characteristics are given. Design features of transflective and reflective polarizers are discussed in detail. Optical characteristics of the developed broadband polarizers (270–900 nm) with dichroic agents and the high polarizing ability (>90%) are shown. Research results relative to PVA films doped with spherical silver nanoparticles (Ag NPs) are presented. The sizes of Ag NPs are determined and character of their distribution in PVA-film depending on the components of PVA-composition, UV-irradiation and direct current influence is established by means of spectrophotometry, atomic force microscopy, transmission and scanning electron microscopy. Use cases of PVA-films with Ag NPs are submitted.

Keywords: film, transmissive polarizer, dichroic dye, polarizing ability, polyvinyl alcohol, silver nanoparticles.

Поступила в редакцию 24.12.2015.

© В. Е. Агабеков, А. Л. Потапов, С. Н. Шахаб, Н. А. Иванова, 2015.