

УДК 535.514:544.164

## ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ-ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТА

Н.И. СУШКО, С.А. ЗАГОРСКАЯ, Т.В. ШЕВЧЕНКО, О.Н. ТРЕТИННИКОВ<sup>+</sup>

ГНУ «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси», лаборатория физики полимеров, пр. Независимости, 68, 220072, г. Минск, Беларусь.

*Получены поляризационные пленки полиенового типа на основе наноконкомпозитов поливинилового спирта-гетерополикислота и изучены их оптические свойства в зависимости от режимов получения. Установлена высокая устойчивость поляризационных характеристик пленок к воздействию повышенных температур (60 °С) при высокой относительной влажности воздуха (90%).*

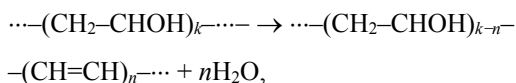
**Ключевые слова:** поливинилового спирта, фосфорно-вольфрамовая кислота, полиены, поляризационная пленка, оптические свойства.

Практически все промышленные поляризационные пленки для поляризаторов жидкокристаллических устройств отображения информации представляют собой одноосно вытянутые пленки ПВС, содержащие в качестве дихроичной добавки полииодидные комплексы [1]. ПВС-полииодидные пленки обладают высокой поляризующей способностью в широком спектральном диапазоне при относительно невысокой стоимости. Критическим недостатком этих пленок является низкая термо- и влагостойкость, что ограничивает их применимость в ЖК устройствах, предназначенных для эксплуатации в жестких условиях внешней среды.

Исследуются и предлагаются различные способы повышения стабильности ПВС-полииодидных поляризационных пленок, например, нанесение на их поверхность углеродных нанотрубок [2] или введение в их состав поверхностно-модифицированных неорганических наночастиц [3]. Более высокую термовлагостойкость имеют пленки ПВС, поляризующая способность которых обусловлена добавками дихроичных красителей. Ведутся активные работы по синтезу, изучению структуры и свойств таких красителей и дихроичных ПВС-пленок на их основе [1, 4]. Для этих пленок остается нерешенной проблема, известная как «утечка цвета». Она связана с тем, что красители имеют относительно узкие полосы поглощения. Использование нескольких красителей позволяет расширить рабочий спектральный диапазон, но неравномерно, с провалами между индивидуальными полосами поглощения. Еще одним

недостатком этих пленок является повышенная чувствительность к УФ излучению.

Недостатки, присущие поляризационным ПВС-пленкам на полииодидах и красителях, отсутствуют у поляризационных ПВС-полиеновых пленок. Их получают частичной дегидратацией цепей ПВС в его одноосно вытянутой пленке путем её выдерживания при повышенных температурах в присутствии кислотного катализатора. Реакция дегидратации ПВС заключается в отрыве от него гидроксильных групп и атомов водорода, в результате чего образуется вода и блок-сополимер поливинилового спирта и линейных полиенов [5, 6]:



где  $-(\text{CH}_2-\text{CHOH})_{k-n}$  и  $-(\text{CH}=\text{CH})_n$ , соответственно, поливинилспиртовые и полиеновые звенья. Линейные полиены имеют сильную полосу электронного поглощения, которая смещается к большим длинам волн с ростом числа сопряженных двойных связей ( $n$ ). Полиены, содержащие не более 7 сопряженных связей  $\text{C}=\text{C}$ , поглощают в УФ области, а полиены с более длинной цепью ( $n \geq 8$ ) – в видимой области [7]. Основной вклад в поглощение дает высокозапрещенный электронный переход  $1^1\text{A}_g^- \rightarrow 1^1\text{B}_u^+$ , который ориентирован почти параллельно оси полиеновой цепи [8, 9]. Поэтому линейные полиены являются высоко-дихроичными соединениями, сильно поглощающими свет, поляри-

<sup>+</sup> Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by

зованный примерно вдоль оси полиеновой цепи, и пропускающими свет с ортогональной поляризацией.

В отсутствие катализатора дегидратация ПВС протекает при высоких температурах (160–190 °С) и приводит к образованию преимущественно короткоцепных полиенов [10–12]. В присутствии сильных жидких минеральных кислот, таких как соляная или серная кислота, реакция протекает при существенно меньших температурах (100–140 °С) и дает на выходе не только короткоцепные, но и длинно-цепные полиены ( $n = 8–14$ ), которые поглощают на длинах волн 400–650 нм [10, 11, 13]. В поляризационных ПВС-полиеновых пленках дихроичный компонент (полиены) встроены в химическую структуру самого ПВС. Кроме того, снижение содержания ОН-групп в структуре ПВС в результате дегидратации снижает его гидрофильность. Эти две структурные особенности в совокупности способствуют высокой стойкости поляризационных пленок к повышенным температурам и влажности. Существенным недостатком известных ПВС-полиеновых поляризационных пленок является использование в их производстве сильных жидких минеральных кислот для катализа термической дегидратации ПВС. Пленку ПВС обрабатывают в парах соляной кислоты при 140–180 °С, либо пропитывают соляной или серной кислотами, погружая в их концентрированный раствор, с последующей термообработкой. Это накладывает жесткие требования на антикоррозийную защиту оборудования и безопасность производства, усложняет технологию, сильно увеличивает стоимость. По этим причинам ПВС-полиеновые поляризационные пленки не нашли широкого промышленного применения в качестве поляризаторов для ЖК дисплеев.

Нами было обнаружено [14–16], что эффективным катализатором термической дегидратации ПВС, приводящей к образованию в его химической структуре полиенов, является фосфорно-вольфрамовая кислота (ФВК) – кластерное соединение на основе оксидов вольфрама, относящееся к гетерополикислотам и известное как экологичный («green») и безопасный твердый катализатор [17, 18]. На этой основе был предложен и запатентован состав и способ получения поляризационных ПВС-полиеновых пленок нового типа [19, 20]. Из водного раствора ПВС и ФВК формируется пленка ПВС-ФВК, которая затем подвергается одноосной ориентации и последующей термообработке при температуре не выше 140 °С в течение 5–20 мин. Наночастицы ФВК, входящие в состав данного органо-неорганического композита, катализируют дегидратацию ПВС и, благодаря отсутствию собственного поглощения в видимой области спектра и малым размерам (~ 10 нм), не влияют на оптические свойства получаемой поляризационной пленки ПВС-полиены-ФВК. Важными преимуществами данных пленок по отношению к поляризационным ПВС-полиеновым пленкам, получаемым с использованием в качестве катализаторов дегидратации ПВС сильных

жидких минеральных кислот, является то, что их производство не требует антикоррозийной защиты оборудования и повышенных мер безопасности, является экологически чистым и экономичным.

**Цель работы** – изучение зависимости оптических свойства поляризационных пленок на основе нанокмозитов ПВС-ФВК от степени и условий ориентационной вытяжки пленок, а также анализ стабильности этих свойств при повышенных температурах и при высокой влажности среды.

### Материалы и методы исследований

Использовали ПВС марки Mowiol 28–99 (Aldrich) со степенью гидролиза  $\geq 99,0\%$  и средней молекулярной массой 145000, ФВК (ч.д.а.). Предварительно готовили 4%-ные растворы ПВС и ФВК в воде. Затем к определенному количеству раствора ПВС при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке по каплям добавляли раствор ФВК в количестве, необходимом для получения совместного раствора с содержанием ФВК 10 мас.%. Пленки ПВС с добавками ФВК (пленки ПВС-ФВК) получали поливом приготовленных растворов на дно пластиковых чашек Петри (Cell Culture Dish, Corning) с последующей сушкой при комнатной температуре в течение 24–72 часов. Толщину пленок определяли по расстоянию между интерференционными полосами в спектрах электронного поглощения в области 700–1000 нм, принимая показатель преломления пленок равным 1,50.

Для получения поляризационной пленки ПВС-полиены-ФВК пленку ПВС-ФВК толщиной 35–50 мкм фиксировали в лабораторном механическом устройстве для одноосной вытяжки полимерных пленок и вытягивали в заданное число раз на воздухе при требуемых температуре и относительной влажности. Ориентированную пленку, зафиксированную в устройстве для вытяжки, сушили на воздухе 60 мин при температуре 60 °С, после чего ее отжигали в течение 6–7 мин при 140 °С. Одноосную вытяжку пленок ПВС-ФВК и испытания поляризационных пленок ПВС-полиены-ФВК проводили в климатической камере TS-408-70M (Yuelian Testing Machines Co, China). Отжиг пленок проводили в низкотемпературной лабораторной электропечи SNOL 58/350, при этом обе поверхности пленок находились в контакте с воздухом.

Спектры электронного поглощения поляризационных пленок ПВС-полиены-ФВК регистрировали на спектрофотометре UV-Vis-NIR Cary 500. Оптические характеристики пленок рассчитывали из полученных спектров по формулам:

$$\text{степень поляризации } k (\%) = \frac{T_{\perp} - T_{\parallel}}{T_{\perp} + T_{\parallel}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\text{дихроичное отношение } R_d = \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $T_{\perp}$ ,  $T_{\parallel}$ ,  $D_{\perp}$ ,  $D_{\parallel}$  – соответственно пропускание ( $T$ ) и поглощение ( $D$ ) пленки при перпендикулярном и параллельном расположении электрического вектора линейно поляризованного света, падающего на образец, и оси ориентации пленки. Количественное сравнение пленок по дихроичному отношению, степени поляризации и светопропусканию проводили при  $\lambda = 465$  нм, отвечающей максимуму полосы поглощения света полиенами с числом сопряженных связей равным 10.

### Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлены поляризационные спектры поглощения (*a*) и пропускания (*б*) пленки ПВС-полиены-ФВК, полученной ориентационной вытяжкой при 20 °С и относительной влажности воздуха 90%, а также рассчитанные из этих спектров кривые дихроичного отношения и степени поляризации.

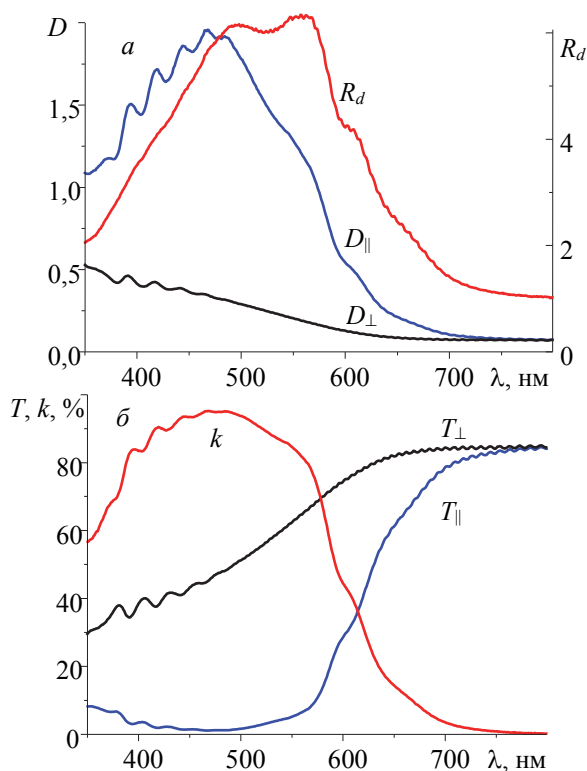


Рисунок 1 – Спектральные характеристики поляризационной пленки ПВС-полиены-ФВК, полученной одноосной вытяжкой в 4 раза при 20 °С и влажности 90%: *a* – спектры поглощения при перпендикулярной и параллельной поляризации света ( $D_{\perp}$ ,  $D_{\parallel}$ ) и дихроичное отношение ( $R_d$ ); *б* – спектры пропускания при перпендикулярной и параллельной поляризации ( $T_{\perp}$ ,  $T_{\parallel}$ ) и степень поляризации света пленкой ( $k$ )

Из данных рис. 1 видно, что для пленки ПВС-полиены-ФВК достигнута степень поляризации  $k_{465} = 95,2\%$  при достаточно высоком светопропускании перпендикулярно поляризованного света ( $T_{\perp}^{465} = 44,69\%$ ), значение дихроичного отношения при этом составляет 5,6.

Оптические характеристики дихроичных пленок ПВС-полиены-ФВК, полученных вытяжкой при

температурах 10, 25 и 30 °С на воздухе с относительной влажностью 90% и последующим отжигом при 140 °С приведены в табл. 1. Зависимость дихроичного отношения от температуры вытяжки пленок для температурного интервала 20–50 °С представлена на рис. 2. Видно, что максимальное дихроичное отношение дает вытяжка при 20 °С. Увеличение температуры приводит к быстрому снижению значений данной характеристики. Это можно объяснить тем, что повышение температуры вытяжки в диапазоне 20–50 °С при влажности воздуха 90% увеличивает подвижность полимерных цепей настолько, что по мере вытяжки они начинают проскальзывать друг относительно друга и релаксировать в исходное неориентированное состояние.

Таблица 1 – Оптические характеристики при  $\lambda = 465$  нм поляризационных пленок ПВС-полиены-ФВК, полученных вытяжкой в 4 раза при различных температурах и относительной влажности 90%

Температура вытяжки, °С	$R_d$	$T_{\perp}, \%$	$k, \%$
20	5,6	44,6	95,2
25	5,2	40,3	95,7
30	4,8	38,1	94,9

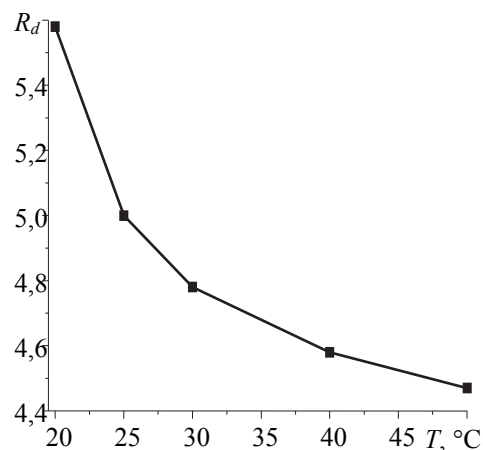


Рисунок 2 – Зависимость дихроичного отношения поляризационных пленок ПВС-полиены-ФВК от температуры вытяжки при влажности 90%

Очевидно, что поляризационные характеристики одноосно вытянутых ПВС-полиеновых пленок будут тем выше, чем выше степень ориентации полиенов, достигаемая в результате вытяжки пленок, а значит – чем выше дихроичное отношение.

В табл. 2 представлены оптические характеристики пленок ПВС-полиены-ФВК, степень вытяжки которых изменялась от 3 до 6 раз. Остальные условия получения пленок были идентичными.

Зависимость дихроичного отношения исследуемых пленок от степени их вытяжки приведена на рис. 3. Из представленных данных следует, что дихроичное отношение растет с увеличением степени вытяжки пленок, что обеспечивает достижение более высоких значений светопропускания для перпендикулярно поляризованного света при сохранении высокой степени поляризации.

Таблица 2 – Зависимость оптических характеристик поляризационных пленок ПВС-полиены-ФВК, ориентированных при температуре 30 °С и относительной влажности 90%, от степени вытяжки

Степень вытяжки	$R_d$	$T_{\perp}, \%$	$k, \%$
3	3,7	26	94,8
4	4,9	38,1	94,3
5	5,9	48,2	93,6
5,7	6,7	56,4	92,7
6	6,9	56,3	93,4

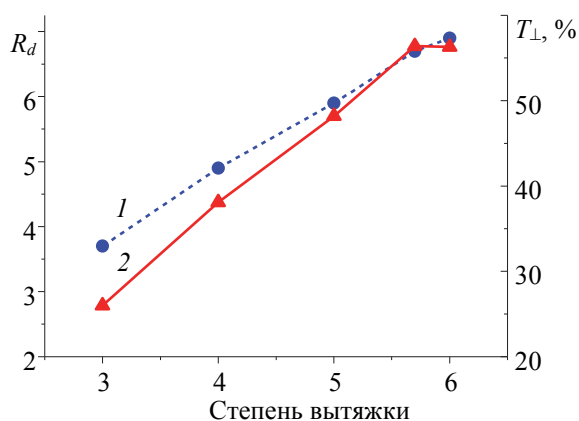


Рисунок 3 – Зависимость дихроичного отношения (1) и светопропускания для перпендикулярно поляризованного света (2) поляризационных пленок ПВС-полиены-ФВК, полученных одноосной вытяжкой при 30 °С и влажности 90%, от степени вытяжки

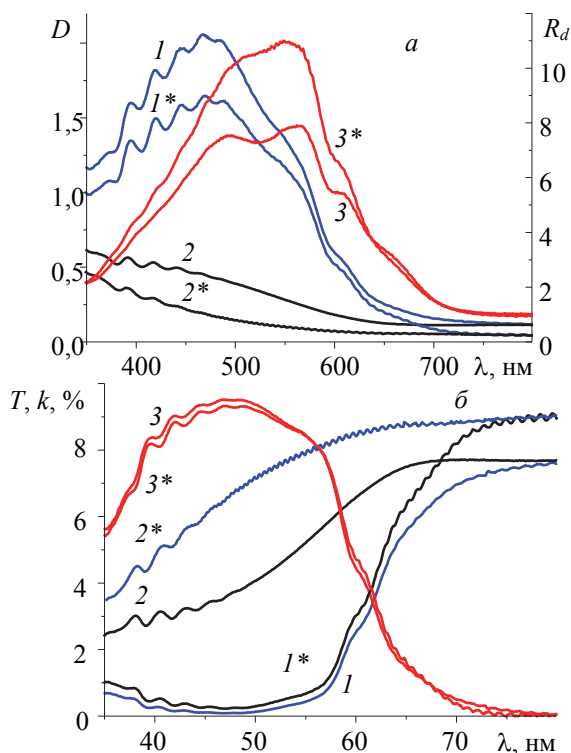


Рисунок 4 – Спектральные характеристики поляризационной пленки ПВС-полиены-ФВК до (1, 2, 3) и после (1\*, 2\*, 3\*) выдержки при 60 °С и влажности 90% в течение 50 часов: а – спектры поглощения ( $D_{\perp}, D_{\parallel}$ ) и дихроичное отношение ( $R_d$ ); б – спектры пропускания ( $T_{\perp}, T_{\parallel}$ ) и степень поляризации пленкой ( $k$ )

На рис. 4 представлены поляризационные спектры электронного поглощения (а) и пропускания (б)

пленки ПВС-полиены-ФВК, которая была получена вытяжкой в 4 раза при 30 °С и относительной влажности 90% и последующим отжигом при 140 °С в течение 7 мин. Затем пленка была помещена в климатическую камеру, в которой поддерживалась температура 60 °С и относительная влажность 90%. Через определенные промежутки времени (4–6 ч) пленку доставали из камеры и регистрировали ее спектры поглощения и пропускания. Общее время нахождения пленки при данных условиях испытания составило более 50 часов.

На рис. 5 приведены зависимости степени поляризации света ( $k$ ), пропускания света с перпендикулярной поляризацией ( $T_{\perp}$ ) и дихроичного отношения  $R_d$  на  $\lambda = 465$  нм для этой пленки от времени ее нахождения в климатической камере. Видно, что степень поляризации света пленкой лишь незначительно понижается, а прозрачность для перпендикулярно поляризованного света и дихроичное отношение даже повышаются при нахождении в этих жестких условиях внешней среды в течение более 50 часов. Вполне вероятно, что в условиях повышенных температуры и влажности происходит доориентация полиеновых структур, о чем свидетельствует увеличение дихроичного отношения. Как результат – улучшение светопропускания пленки.

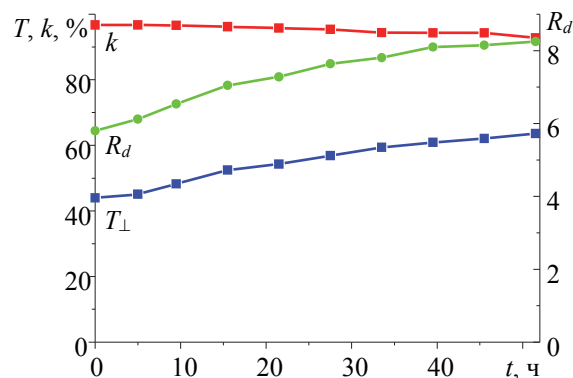


Рисунок 5 – Пропускание света с перпендикулярной поляризацией ( $T_{\perp}$ ), степень поляризации света ( $k$ ) и дихроичное отношение ( $R_d$ ) на  $\lambda = 465$  нм поляризационной пленки ПВС-полиены-ФВК в зависимости от времени ее нахождения в воздушной среде с температурой 60 °С и относительной влажностью 90%

## Выводы

Исследовано влияние условий получения поляризационных пленок полиенового типа на основе нанокomпозитов ПВС-ФВК на их оптические свойства. Установлены режимы, позволяющие получать пленки с высокой поляризующей способностью ( $k > 95\%$ ) при одновременном высоком светопропускании для перпендикулярно поляризованного света ( $T_{\perp} \approx 50\%$ ). Показана высокая устойчивость поляризационных характеристик пленок к длительному нахождению в воздушной среде при температуре 60 °С и относительной влажности 90%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундамен-

тальных исследований (проект Ф15–099).

### Обозначения

ФВК – фосфорно-вольфрамовая кислота; ЖК – жидкокристаллический;  $k$  – степень поляризации света;  $R_d$  – дихроичное отношение;  $\lambda$  – длина волны;  $T_{\perp}$  и  $T_{\parallel}$  – соответственно пропускание ( $T$ ) пленки при перпендикулярном и параллельном расположении электрического вектора линейно поляризованного света, падающего на образец, и оси ориентации пленки;  $D_{\perp}$  и  $D_{\parallel}$  – соответственно поглощение ( $D$ ) пленки при перпендикулярном и параллельном расположении электрического вектора линейно поляризованного света, падающего на образец, и оси ориентации пленки.

### Литература

- Агабеков, В.Е. Пленочные поляризаторы для ЖК-устройств на основе йода и дихроичных красителей / В.Е. Агабеков, С.Н. Шахаб // Электронные компоненты. – 2004. – № 12. – С. 95–96.
- Каманина, Н.В. Тонкопленочные поляризаторы для видимого диапазона спектра с наноструктурированной поверхностью на основе углеродных нанотрубок / Н.В. Каманина, П.Я. Васильев, В.И. Студенов // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36, № 15. – С. 89–93.
- Пат. 20130045390 А1 США, Base Film of Modified Polyvinyl Alcohol and its Preparation Method / Rui Xu [et al.]; заявл. 09.10.2011; опубл. 21.02.2013.
- Поляризаторы на основе поливинилового спирта и пленки с наночастицами серебра: получение и применение (обзор) / В.Е. Агабеков [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2015 – Т. 1, № 2, С. 6–35.
- Tsuchiya, Y. Thermal decomposition products of poly (vinyl alcohol) / Y. Tsuchiya, K. Sumi // Journal of Polymer Science Part A-1 Chemistry. – 1969. – Vol. 7, No. 11. – P. 3151–3158.
- Gilman, J. W. Thermal decomposition chemistry of poly (vinyl alcohol) / J. W. Gilman, D. L. VanderHart, T. Kashiwagi // Fire and Polymers II: Materials and Test for Hazard Prevention ACS. – 1994. – Vol. 599. – P. 161.
- Kuhn, H. A Quantum-Mechanical Theory of Light Absorption of Organic Dyes and Similar Compounds / H. Kuhn // The Journal of Chemical Physics. – 1949. – Vol. 17. – P. 1198–1212.
- Transition dipole orientation of linear polyenes: Semiempirical models and extrapolation to the infinite chain limit / R.R. Birge [et al.] // The Journal of Physical Chemistry. – 1999. – Vol. A103, No. 14. – P. 2251–2255.
- Linear dichroism and the transition dipole moment orientation of the carotenoid in the LH2 antenna complex in membranes of Rhodospseudomonas acidophila strain 10050 / P.M. Dolan [et al.] // The Journal of Physical Chemistry. – 2001. – Vol. B105, No. 48. – P. 12134–12142.
- Смирнов, Л.В. Изменение цвета поливинилового спирта при термообработке (дегидратация и образование полиеновых участков) / Л.В. Смирнов, Н.В. Платонова, К.Р. Попов // ЖПС. – 1967. – Т. 7, № 1. – С. 94–98.
- Assignment of Conjugate Double Bond Systems Produced in Heated PVA Film by Absorption and Excitation Spectra / K. Maruyama [et al.] // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1985. – V. 50. – P. 2923–2928.
- Кулак, А.И. Влияние хлорида алюминия на формирование системы полисопряженных связей на начальной стадии термического разложения поливинилового спирта / А.И. Кулак, Г.В. Бондарева, О.А. Щуревич // ЖПС. – 2013. – Т. 80, № 1. – С. 33–38.
- Попов, К. Р. Спектроскопическое исследование поливинилена / К. Р. Попов, Л.В. Смирнов // Опт. и спектр. – 1963. – Т. 14, № 6. – С. 787–792.
- Третинников О.Н., Сушко Н.И. Образование линейных полиенов при термической дегидратации поливинилового спирта, катализированной фосфорно-вольфрамовой кислотой // ЖПС. – 2014. – Т. 81, № 6. – С. 954–957.
- Третинников, О.Н. Образование полиенов в тонких пленках поливинилового спирта, катализированное добавками фосфорно-вольфрамовой кислоты и хлорида алюминия / О.Н. Третинников, Н.И. Сушко, А.Б. Малый // ЖПС. – 2015. – Т. 82, № 6. – С. 832–836.
- Третинников, О.Н. Образование полиенов в тонких пленках поливинилового спирта, катализированное добавками фосфорно-вольфрамовой кислоты и хлорида алюминия / О.Н. Третинников, Н.И. Сушко, А.Б. Малый // Опт. и спектр. – 2016. – Т. 121, № 1. – С. 59–65.
- Kozhevnikov, I.V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multi-component Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions / I.V. Kozhevnikov // Chem. Rev. – 1998. – Vol. 98. No. 1. – P. 171–198.
- Heteropolyacids. Versatile green catalysts usable in a variety of reaction media. / M. Misono [et al.] // Pure Appl. Chem. – 2000. – V. 72, no. 7. – P. 1305–1311.
- Пат. 2520938 Российская Федерация, Поляризационная пленка и способ ее получения / Третинников О.Н., Сушко Н.И.; заявл. 13.02.2013; опубл. 27.06.2014.
- Пат. 19759 Республика Беларусь, Поляризационная пленка и способ ее получения / Третинников О.Н., Сушко Н.И.; заявл. 24.01.2013; опубл. 28.09.2015.

Sushko N.I., Zagorskaya S.A., Shevchenko T.V., Tretinnikov O.N.

#### Preparation and optical properties of polarizing films of polyene type on the basis of nanocomposites poly(vinyl alcohol) - heteropolyacid.

The polarizing films of polyene type on the basis of nanocomposites poly(vinyl alcohol)-heteropolyacid were obtained and their optical properties depending on the conditions of preparation were investigated. High resistance of the polarizing properties of the films to the action of elevated temperatures (60 °C) at high relative humidity (90%) was shown.

**Keywords:** poly(vinyl alcohol), phosphotungstic acid, polyenes, polarizing films, optical properties

Поступила в редакцию 15.07.2016.

© Н.И. Сушко, С.А. Загорская, С.В. Шевченко, О.Н. Третинников, 2016.