

09.2

## Влияние времени иодирования на спектральные и поляризационные характеристики поливинилспиртовых поляризаторов

© С.В. Лихоманова<sup>1–3</sup>, Н.В. Каманина<sup>1,3,4</sup>

<sup>1</sup> АО „Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“/  
АО „Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ „Курчатовский институт“,  
Гатчина, Ленинградская обл., Россия

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: lsv-87@bk.ru

Поступило в Редакцию 13 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 27 марта 2024 г.

Принято к публикации 3 апреля 2024 г.

С целью увеличения поляризующей способности поливинилспиртовых систем показано влияние концентрации иода на поляризационные и спектральные характеристики тонкопленочных поляризаторов. Установлено оптимальное время обработки поливинилспиртовой пленки в растворе иодида калия для получения оптически прозрачных поляризаторов, обладающих степенью поляризации на уровне 95–99%.

**Ключевые слова:** поливиниловый спирт, поляризаторы, степень поляризации, иодирование, иодид калия.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.14.58309.19891

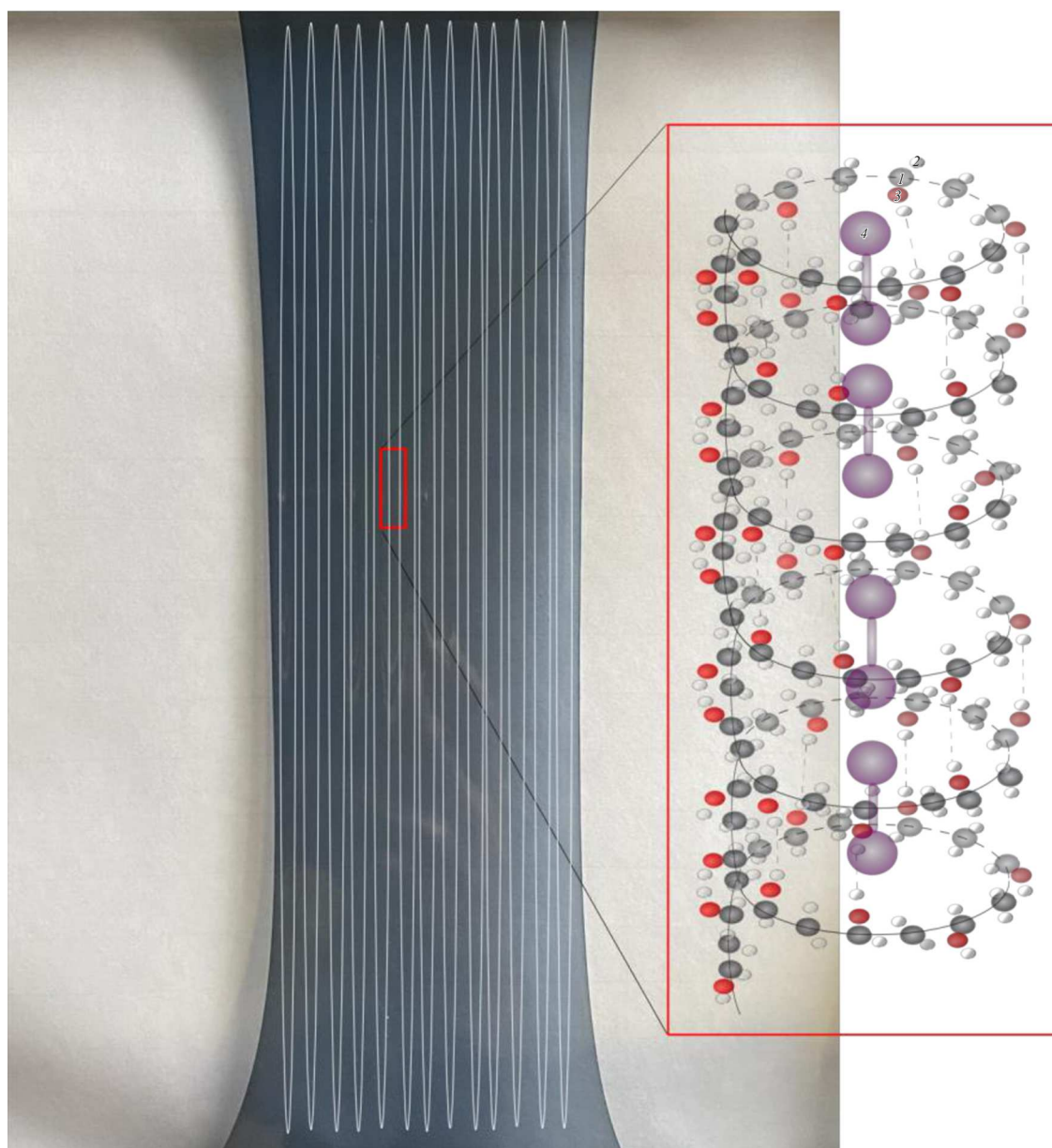
Известно (и широко используется в оптоэлектронике), что поляризованная световая волна может рассматриваться в качестве способа управления оптическими элементами. В качестве примера можно привести современные дисплейные элементы, работающие на основе жидких кристаллов [1–3]. Принцип действия жидкокристаллической ячейки основан на анизотропных оптических и электрических свойствах жидких кристаллов. В зависимости от способа сборки и ориентации молекул внутри ячейки при облучении ее поляризованным светом она как пропускает, так и поглощает электромагнитное излучение, т.е. на дисплее будет виден либо яркий, либо темный пиксель. Следовательно, ключевую роль в создании эффективно работающего оптического элемента будет играть поляризующее устройство, формирующее излучение с определенным направлением вектора электрической компоненты электромагнитной волны. Тенденции к миниатюризации технологических составляющих накладывают определенные требования на параметры поляризаторов. Поляризующие элементы должны иметь малую толщину, обладать механической прочностью, быть гибкими, характеризоваться высокой оптической прозрачностью и поляризующей способностью.

К поляризаторам, обладающим перечисленными свойствами, относятся пленочные поляризаторы, изготовленные из поливинилового спирта (ПВС). ПВС является водорастворимым полимером, широко используемым в пищевой промышленности, медицине, упаковочных материалах, а также в качестве основы для создания пленок и различных мембран [4–8]. Принцип работы ПВС-поляризаторов основан на дихроизме молекул кра-

сителя, вносимого в матрицу ПВС. В качестве дихроичных молекул используются органические красители, наночастицы, иод. Выбор красителя влияет на рабочий спектральный диапазон. Для создания поляризаторов в видимой области спектра (400–700 nm) в ПВС-матрицу внедряют молекулы иода. К основным недостаткам получаемых иодно-поливинилспиртовых поляризаторов относятся их термическая нестабильность и гидрофильность. Однако в ряде практических приложений указанные недостатки нивелируются высокими оптическими характеристиками и относительной простотой изготовления поляризаторов.

Как правило, в качестве растворителя ПВС для поливки пленок используется вода, но для получения термо- и влагоустойчивых пленок растворителем может являться вольфрамфосфорная кислота (tungstenphosphoric acid, ТРА). В результате отлива и нагревания пленок образуются дихроичные поляризационные пленки ПВС–полиен/ТРА [9]. Ведутся работы по синтезу новых дихроичных красителей на основаниях Шиффа [10] — азометинах, позволяющих получать более термостойкие поляризаторы, но работающие в узком видимом спектральном диапазоне (400–550 nm).

В настоящей работе продолжены исследования тонкопленочных поляризаторов света, изготавливаемых по традиционной технологии, разработанной ранее в ГОИ им. С.И. Вавилова [11,12]. Ранее в работах нашей группы было изучено влияние на поляризационные свойства тонкопленочных поляризаторов при сенсбилизации объема матрицы ПВС оксидом графена и при структурировании поверхности пленки углеродными нанотрубками [13,14]. Показано, что оксид графена

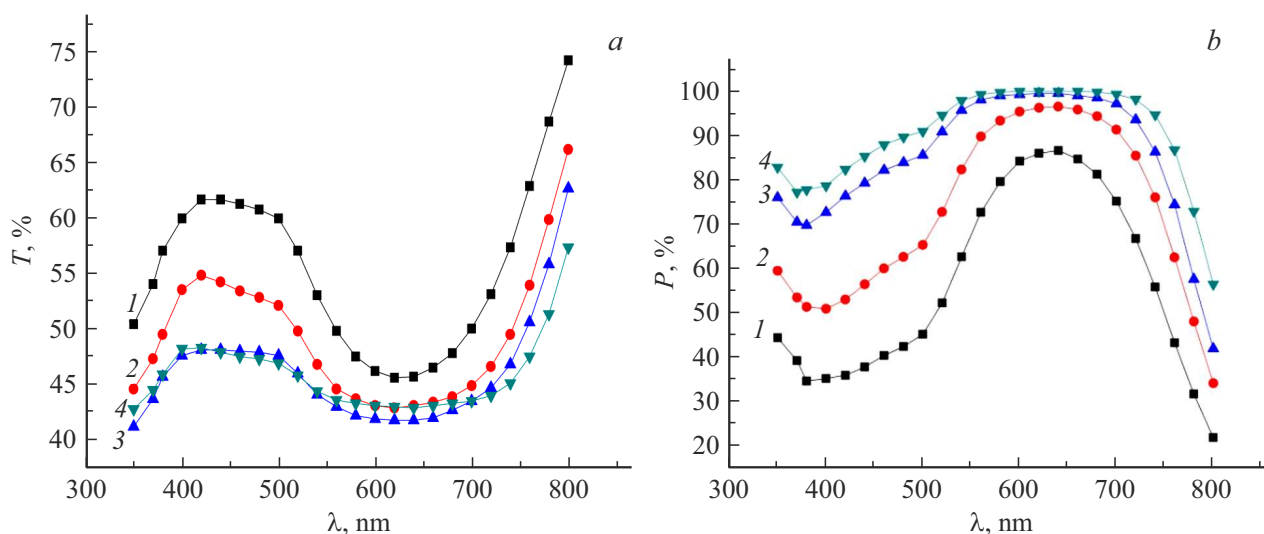


**Рис. 1.** Иодно-поливинилспиртовой поляризатор. Белым цветом показано ориентирование полимерных цепей после растяжения пленки в 3.5 раза относительно первоначальной длины. 1 — атом С, 2 — атом Н, 3 — атом О, 4 — атом I.

положительно влияет на поляризационные и оптические свойства поляризаторов. Настоящая работа посвящена оптимизации технологического процесса и затрагивает вопрос влияния времени иодирования на поляризационные свойства иодно-поливинилспиртовых поляризаторов в видимом диапазоне спектра.

Поляризационные пленки были отлиты из 8% водного раствора ПВС марки 40/2 (высший сорт), что соответствует требованиям действующего ГОСТ 10779–78. Технология изготовления иодно-поливинилспиртовых поляризаторов состоит из нескольких этапов. На первом этапе получают водный раствор поливинилового спирта, в котором молекулы ПВС обра-

зуют цепочки по принципу „голова к хвосту“:  $(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH})-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH})$  [15]. Из водного раствора ПВС отливают прозрачные пленки, которые высушивают при комнатной температуре ( $20-24^\circ\text{C}$ ) и влажности воздуха 40–60%. Полученные пленки, снятые со стеклянных подложек, дополнительно пластифицируют в парах воды в течение суток. Пластичные прозрачные ПВС-пленки обрабатываются в течение нескольких минут в растворе борной кислоты ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Молекула борной кислоты связывает гидроксильные группы в цепи ПВС, что приводит к образованию полимерных спиралей. Окрашивание обработанных борной кислотой пленок происходит в растворе иодистого калия ( $\text{I}_2-\text{KI}$ ).



**Рис. 2.** Спектры оптического пропускания иодно-поливинилспиртовых поляризаторов при разном времени иодирования (а) и степень поляризации рассматриваемых поляризаторов (b). 1 — 30 с, 2 — 1 мин, 3 — 1.5 мин, 4 — 2 мин.

Из раствора  $I_2$ –KI молекулы иода переходят внутрь спиралей ПВС. Ориентирование молекулярных спиралей ПВС с молекулами  $I_2$  реализуется путем механического растяжения окрашенных пленок в специальной растяжной машине. От степени растяжения зависит формирование одноосной молекулярной структуры. Как правило, пленку относительно первоначальной длины растягивают в 3–4 раза. В результате в структуру поляризационной пленки помимо молекул воды, борной кислоты и других компонентов входят одинаково расположенные полимерные спирали I–ПВС (рис. 1).

Иод, как было отмечено ранее, выполняет функцию дихроичного агента, поглощающего оптическое излучение. Основными центрами поглощения являются ионы  $I_3^-$ ,  $I_5^-$  и  $I_7^-$ , имеющие пики при 226, 288–350 и 650 nm соответственно [16]. Следует заметить, что для поляризаторов, работающих в видимом спектральном диапазоне, наличие ионов  $I_5^-$  значительно снижает оптическое пропускание и ограничивает возможности их применения. Поэтому целью настоящей работы является изучение времени иодирования, т. е. времени нахождения ПВС-пленки в растворе  $I_2$ –KI, на поляризационные характеристики и пропускание общего (неполяризованного) светового потока. Было исследовано четыре временных интервала нахождения пленок в растворе иода: 30 с, 1, 1.5 и 2 мин.

Спектры пропускания поляризаторов были изучены на спектрофотометре СФ-26 в интервале от 350 до 800 nm. Было измерено пропускание общего (неполяризованного) света ( $T$ , %) и двух компонент поляризованного излучения: параллельной ( $T_{||}$ , %) и ортогональной ( $T_{\perp}$ , %). Для получения поляризованного света была использована призма Николя, помещенная между выходной щелью спектрофотометра и исследуемым поляризатором. Вращением призмы относительно светового луча

создавалась поляризация излучения, параллельная оси поляризации образца, соответствующая максимальному значению  $T_{||}$ , или ортогональная, имеющая минимальные значения  $T_{\perp}$ .

На рис. 2 представлены измеренные спектры пропускания естественного света (а) и степень поляризации (b). Степень поляризации  $P$  была рассчитана по формуле [17]:

$$P = 100\% \cdot (T_{||} - T_{\perp}) / (T_{||} + T_{\perp}). \quad (1)$$

Из спектров пропускания видно, что при увеличении времени иодирования с 30 с до 1.5–2 мин оптическое пропускание поляризаторов уменьшается. Данное уменьшение происходит неравномерно. На длинах волн 350 и 600–700 nm пленки, время нахождения которых в растворе иода было в 3–4 раза больше (кривые 3, 4 на рис. 2, а), пропускают на 4–10% меньше, чем пленки с временем иодирования 30 с (кривая 1). Значительная разница (до 20%) в величине пропускания наблюдается на длинах волн 450–460 nm. Отметим, что степень поляризации пленок с меньшей концентрацией иода в начале рассматриваемого спектрального диапазона (350–400 nm) составляет порядка 35–45% (кривая 1 на рис. 2, b), что свидетельствует о недостаточных поляризационных свойствах поляризаторов. На длинах волн 600–700 nm поляризация малоиодированных пленок увеличивается до 80%, но остается ниже, чем для пленок с большей концентрацией иода (кривые 3, 4 на рис. 2, b).

Уменьшение пропускания на длинах волн 350 и 600–650 nm соответствует пикам поглощения иодидов  $I_3^-$  и  $I_5^-$ . Следовательно, рост концентрации иода в пленках приводит к увеличению числа указанных иодидов. В ряде работ [18,19] пик поглощения иода на длинах

волн 450–460 nm приписывается гидратированным молекулам иода. Таким образом, при увеличении времени иодирования молекулы иода не только в большем количестве переходят в состав полимерных молекул ПВС, но и образуют комплекс  $I_2-H_2O$ .

В работе показано, что увеличение времени иодирования ожидаемо приводит к уменьшению пропускания за счет увеличения центров поглощения на ионах иода и гидратированных молекул  $I_2$ . Отметим, что рост концентрации иода снижает пропускание на 3–4% в диапазоне 600–700 nm, т.е. происходит увеличение концентрации ионов  $I_5^-$ . Пропускание в области пика поглощения иона  $I_3^-$  (350 nm) снижается сильнее (с 50 до 40%), что свидетельствует об образовании большего количества  $I_3^-$  за счет реакции с ионами  $I_5^-$  [12] ( $I_5^- + I^- \rightarrow 2I_3^-$ ).

Образование комплекса  $I_2-H_2O$  при увеличении времени иодирования подтверждается ростом поглощения (уменьшением пропускания) на длинах волн 450–460 nm. Таким образом, показано, что увеличение времени обработки иодом до 1.5–2 min приводит к увеличению концентрации иода в поливинилспиртовых пленках. Сравнение степени поляризации и пропускания показывает ключевую роль иода в создании материалов для поляризации света. Меньшая концентрация иода в ПВС-пленках позволяет получать более оптически прозрачные поляризаторы, но степень поляризации значительно снижается (35–86%), минимальное значение наблюдается в диапазоне длин волн 400–500 nm. Максимальная степень поляризации (95–99%) наблюдается в иодно-поливинилспиртовых поляризаторах с временем иодирования от 1.5 до 2 min.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00021 ([https://rscf.ru/prjcard\\_int?24-23-00021](https://rscf.ru/prjcard_int?24-23-00021)).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S. Liu, Y. Li, Y. Su, *Crystals*, **13** (12), 1639 (2023). DOI: 10.3390/cryst13121639
- [2] T.-H. Choi, H.W. Lee, J.U. Ha, *Appl. Opt.*, **62** (3), 584 (2023). DOI: 10.1364/AO.480953
- [3] M. Kadam, A. Kodape, S. Kumbhar, *Int. J. Appl. Sci. Eng. Res.*, **10** (1), 585 (2022). DOI: 10.22214/ijraset.2022.38293
- [4] S. Alipoori, S. Mazinani, S.H. Aboutalebi, F. Sharif, *J. Energy Storage*, **27**, 101072 (2020). DOI: 10.1016/j.est.2019.101072
- [5] Ю.И. Головин, А.А. Самодуров, В.В. Родаев, А.И. Тюрин, Д.Ю. Головин, С.С. Разливалова, В.М. Васюков, В.М. Бузник, *Письма в ЖТФ*, **50** (2), 28 (2024). DOI: 10.61011/PJTF.2024.02.56980.19669 [Yu.I. Golovin, A.A. Samodurov, V.V. Rodaev, A.I. Tyurin, D.Yu. Golovin, S.S. Razlivalova, V.M. Vasyukov, V.M. Buznick, *Tech. Phys. Lett.*, **50** (1), 66 (2024)].
- [6] R. Surkatti, M.C.M. van Loosdrecht, I.A. Hussein, M.H. El-Naas, *Nanomaterials*, **14** (3), 249 (2024). DOI: 10.3390/nano14030249
- [7] A. Buasri, P. Poo Sri, P. Ninprasert, A. Niyasom, V. Loryuenyong, *Eng. Proc.*, **56** (1), 144 (2023). DOI: 10.3390/ASEC2023-15980
- [8] E. Beyazay, N. Sahin, Y. Karabul, M. Kilic, Z. Özdemir, *J. Appl. Polym. Sci.*, **140** (45), e54640 (2023). DOI: 10.1002/app.54640
- [9] O.N. Tretinnikov, N.I. Sushko, *Appl. Phys. A*, **125** (12), 828 (2019). DOI: 10.1007/s00339-019-3125-4
- [10] S. Shahab, H. Yahyaei, M. Sheikhi, L. Filippovich, H. Zhou, S. Kaviani, R. Alnajjar, V. Potkin, E. Dikumar, S. Petkevich, V.E. Agabekov, *J. Mol. Struct.*, **1239**, 130353 (2021). DOI: 10.1016/J.MOLSTRUC.2021.130353
- [11] В.И. Студенов, О.В. Виноградова, *Способ изготовления поляризационных светочувствительных фильтров для ультрафиолетовой области спектра*, патент SU 1 631 488 A1 (1991).
- [12] Н.В. Каманина, П.Я. Васильев, В.И. Студенов, *Поляризационные пленки для видимого диапазона спектра с наноструктурированной поверхностью на основе углеродных нанотрубок и нановолокон*, патент RU 2 498 373 C2 (2013).
- [13] С.В. Лихоманова, Ю.А. Зубцова, Н.В. Каманина, *Опт. журн.*, **90** (7), 101 (2023). DOI: 10.17586/1023-5086-2023-90-07-101-106 [S.V. Likhomanova, Y.A. Zubtsova, N.V. Kamanina, *J. Opt. Technol.*, **90** (7), 414 (2023). DOI: 10.1364/JOT.90.000414].
- [14] Н.В. Каманина, В.И. Студенов, А.Г. Ткачѳв, *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, **20** (4), 78 (2020). DOI: 10.18083/LCAppl.2020.4.78
- [15] Дж. Оудиан, *Основы химии полимеров* (Мир, М., 1974).
- [16] Y. Yang, Z. Zheng, J. Lin, L. Zhou, G. Chen, *Polymers*, **14** (7), 1413 (2022). DOI: 10.3390/polym14071413
- [17] С.А. Ахманов, С.Ю. Никитин, *Физическая оптика* (Изд-во МГУ, Наука, М., 2004), с. 45.
- [18] Н.Л. Алукер, М. Herrmann, *Опт. и спектр.*, **129** (5), 659 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.05.50895.303-20 [N.L. Aluker, M. Herrmann, *Opt. Spectrosc.*, **129**, 599 (2021). DOI: 10.1134/S0030400X21050027].
- [19] D.N. Makhayeva, G.S. Irmukhametova, V.V. Khutoryanskiy, *Rev. J. Chem.*, **10** (1-2), 40 (2020). DOI: 10.1134/S2079978020010033