Доклады Национальной академии наук Беларуси

2014 **январь–февраль** **Том 58 № 1**

УДК 535.14;535.18

Х. А. АЛМОДАРРЕСИЕ[1], С. Н. ШАХАБ[1], Л. Н. ФИЛИППОВИЧ[1],
Н. Г. АРИКО[1], академик В. Е. АГАБЕКОВ[2]

ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШИРОКОПОЛОСНЫХ ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫХ ПЛЕНОК, ОКРАШЕННЫХ СМЕСЬЮ ДИХРОИЧНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

[1]Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск
[2]Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск

Поступило 10.06.2013

Поляризационные пленки на основе ПВС и дихроичных дисазокрасителей, находящие практическое применение в различных областях техники, поляризуют свет в видимой области (400–750 нм) электромагнитного спектра, где расположены основные полосы поглощения красителя с полисопряженными системами. Некоторые из них способны поляризовать излучение и в ближней УФ-области, например, пленки, содержащие коммерческие азокрасители – Конго Красный и Хризофенин [1], водорастворимые дихроичные дисазокрасители: Прямой оранжевый 39, Прямой красный 91, Прямой красный 28 и их металлсодержащие производные [2]. Однако в УФ-области поляризующая способность этих пленок гораздо ниже, чем в видимой области спектра. Для поляризации в области 350–385 нм разработаны пленки, полимерной основой которых являются полиэтилен, полиэтилентерефталат или полиамид-1,2, а дихроичным компонентом – специально синтезированные красители, содержащие хромофор азобензола, с абсорбционным максимумом при 365 нм [3]. Для их изготовления требуются красители с повышенной термостойкостью, поскольку формование пленки происходит из расплава полимера.

Для получения поляризационных пленок с расширенным спектральным диапазоном используют смеси красителей, поглощающих при различных длинах волн [4–7]. Авторы [4] для окрашивания ПВС-пленок использовали смесь азокрасителей Прямой голубой светопрочный К и Прямой коричневый светопрочный 2ЖХ, поляризующих в области 400–700 нм. Однако поляризующая способность полученных пленок зависела от длины волны и достигала максимальных значений (≥90 %) только в длинноволновой области спектра [5–7].

Цель работы – получение пленок на основе ПВС и смесей дихроичных красителей, обладающих поляризующей способностью в ближней УФ- и видимой областях спектра.

Экспериментальная часть. В работе использовали ПВС марки «Moviol 28–99» (производства ФРГ). Пленки, отлитые из его растворов, характеризуются высокой оптической прозрачностью и легко подвергаются механическому одноосному растяжению.

В качестве дихроичных компонентов применяли Конго Красный (КК) и Чикагский Синий 6В (ЧС) фирмы Merck без дополнительной очистки и синтезированные нами M_{12} и M_2 (табл. 1). Методика синтеза и спектральные характеристики M_2 описаны в [8].

Синтез дихроичного красителя M_{12}. 2-гидрокси-5-[[2-метокси-4-((4-сульфонатофенил)диазенил)-фенил]-диазенил бензоат натрия (M_{12}) получали из 4-(4-амино-3-метоксифенилазо)-бензолсульфокислоты, которую синтезировали диазотированием сульфаниловой кислоты с последующим азосочетанием с о-анизидином в среде муравьиной кислоты (рис. 1).

Приготовление исходной композиции. Пленки отливали из 10 %-ного водного раствора ПВС, содержащего 2,8 масс. % глицерина, 0,05 – борной кислоты, 5,5 – этилового спирта, 4,5 масс. % диметилформамида и дихроичный компонент (или их смесь). Растворителем служила трехком-

Таблица 1. **Дихроичные красители**

Краситель ($\lambda_{max,\ нм}$)	Структура
M_{12} (340, 454)	натрий 2-гидрокси-5-((2-метокси-4((4-сульфофенил)диазенил)фенил)диазенил)бензоат
M_2 (360, 562)	натриевая соль 6-амино-4-гидрокси-5 [[4-(фенил)азо)фенил]азо]-2-нафталин-сульфокислоты
КК (340, 528)	Конго Красный
ЧС (328, 666)	Чикагский Синий 6В

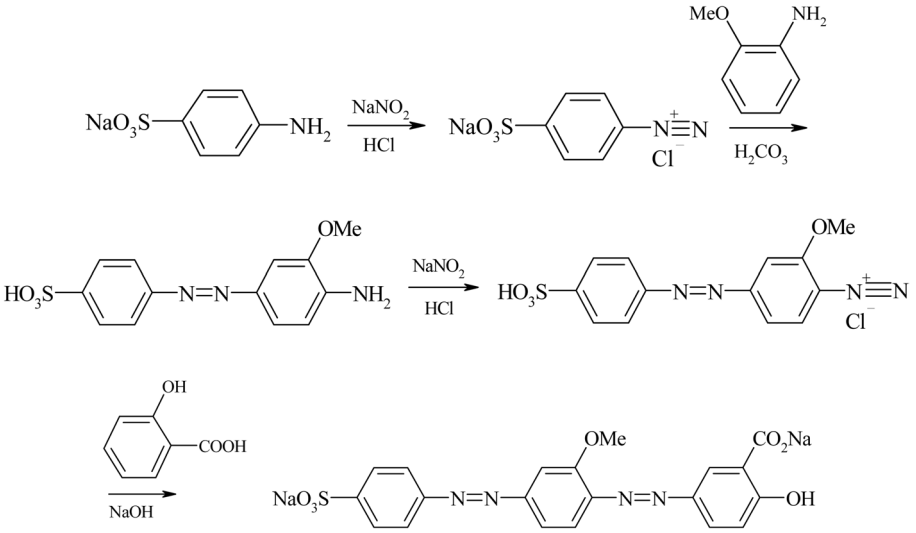

Рис. 1. Схема получения красителя M_{12}

понентная смесь «вода–этиловый спирт–диметилформамид (ДМФА)». Добавка этилового спирта способствовала повышению качества раствора, снижала гелеобразование ПВС, борная кислота обеспечивала требуемую вязкость композиции, необходимую для формования пленок на поверхности твердых стеклянных подложек, ДМФА вводили для регулирования скорости высыхания пленки с целью предотвращения образования на ее поверхности разнообразных дефектов. Используя полимерный раствор указанного состава, получали ПВС-пленку толщиной 110–120 мкм, а после ее одноосного растяжения – до 50–60 мкм. Степень растяжения пленки (R_s) – соотношение длины пленки после растяжения к ее длине до этого.

Измерение спектральных характеристик пленок. Спектры поглощения и пропускания пленок в области 200–700 нм в поляризованном свете регистрировали на UV-NIR Spectrophotometer HR400 (Ocean optics, США).

Степень поляризации (СП) пленки рассчитывали по уравнению

$$\text{СП} = \{(T_{\perp} - T_{||}) / (T_{||} + T_{\perp})\}100\ \%,$$

где $T_{||}$ и $T_{\perp}$ – экспериментально найденные значения пропускания света пленкой при параллельном и перпендикулярном расположении направления электрического вектора линейно-поляризованного света к оси ориентации пленки.

Поляризационная пленка с азокрасителем M_{12}. Характер влияния концентрации красителя на спектрально-поляризационные свойства пленок (табл. 2) свидетельствует о том, что количество M_{12} влияет как на светопропускание, так и на поляризующую способность пленки. По мере увеличения концентрации красителя СП пленки растет при исследованных длинах волн. Однако при этом снижается светопропускание пленок, что делает их непригодными для применения в качестве поляризаторов. Поэтому растворы ПВС с содержанием M_{12} свыше 0,03 масс. % не использовали.

Таблица 2. **Спектрально-поляризационные свойства пленок, содержащих краситель M_{12}, в зависимости от [*C*] в исходной композиции и R_s пленки**

[*C*], масс. %	R_s	λ_{max}, нм	$T_{\perp}$, %	$T_{||}$, %	СП, %
0,02	3	345–348	29,2	10,8	68
0,02	3	447–448	24,7	0,9	96
0,02	4	345–348	31,9	12,3	67
0,02	4	447–448	30,7	1,4	96
0,02	5	345–348	45,2	24,1	55
0,02	5	447–448	47,6	4,6	91
0,025	3	345–348	26,1	13,0	58
0,025	3	447–448	14,0	1,1	93
0,025	4	345–348	32,5	14,6	62
0,025	4	447–448	21,7	1,1	95
0,03	3	345–348	17,4	3,8	80
0,03	3	447–448	8,9	0,1	98
0,03	4	345–348	15,5	2,3	86
0,03	4	447–448	12,7	0,1	99
0,03	5	345–348	24,4	7,0	74
0,03	5	447–448	26,2	0,8	97

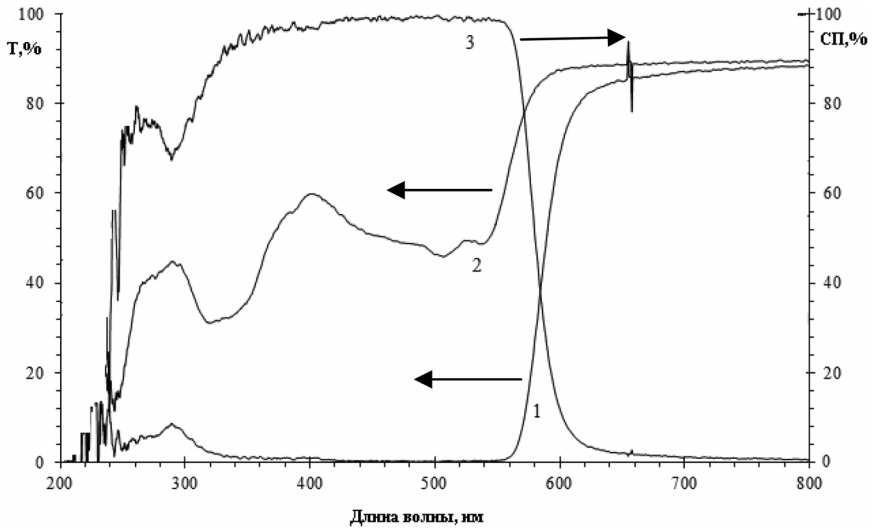

Рис. 2. Концентрация (масс. %): M_{12} – 0,2, КК – 0,2: *1* – $T_{||}$, *2* – $T_{\perp}$, *3* – СП; $R_s = 4$

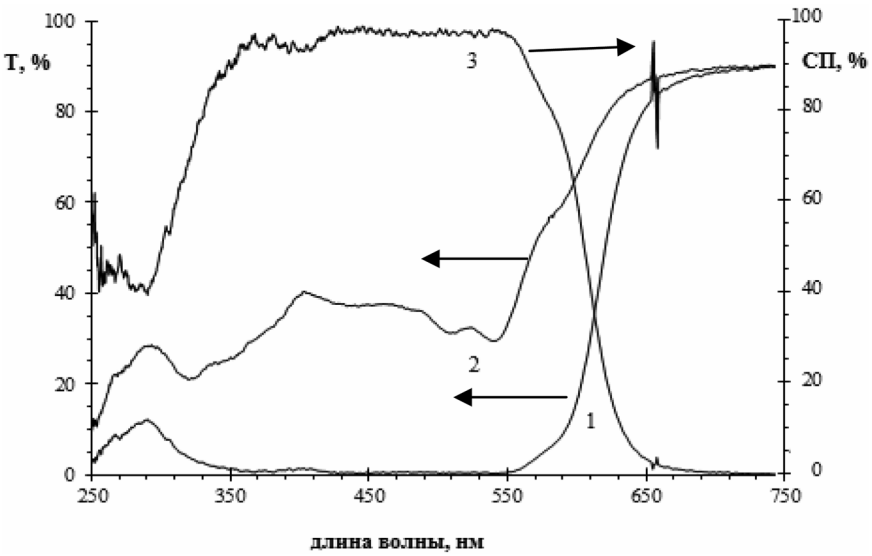

Рис. 3. Концентрация (масс. %): M_{12} – 0,2, M_2 – 0,2 и КК – 0,2: *1* – $T_{||}$, *2* – $T_{\perp}$, *3* – СП; $R_s = 4$

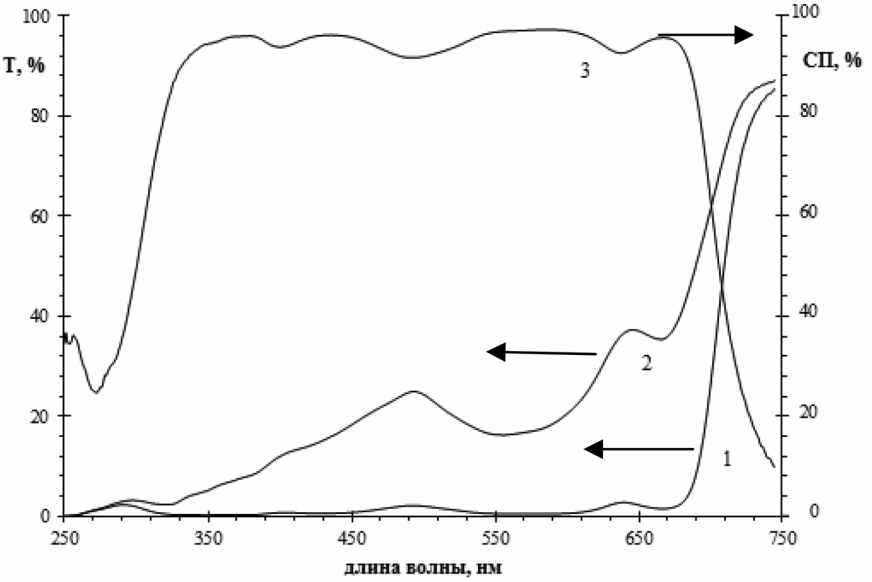

Рис. 4. Концентрация (масс. %): M_{12} – 0,2, M_2 – 0,2 и ЧС – 0,2: *1* – $T_{||}$, *2* – $T_{\perp}$, *3* – СП; $R_s = 4$

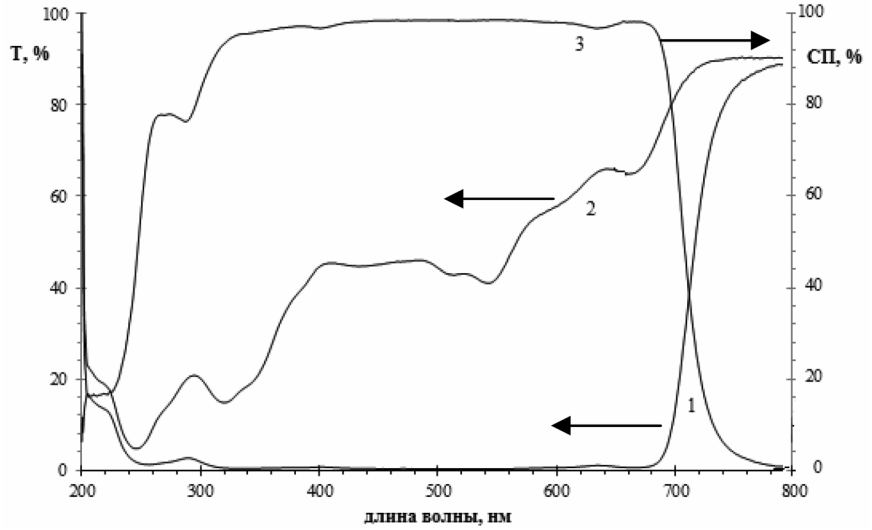

Рис. 5. Концентрация (масс. %): M_{12} – 0,2, M_2 – 0,15, КК – 0,2 и ЧС – 0,15: *1* – $T_{||}$, *2* – $T_{\perp}$, *3* – СП; $R_s = 4$

Наибольшей СП = 99 %, как видно из данных табл. 2, обладает пленка, отлитая из композиции, содержащей 0,03 масс. % красителя и растянутая в 4 раза. Но ее светопропускание ($T_{\perp}$) имеет низкое значение, равное 12,7. Наилучшим сочетанием светопропускания и поляризующей способности обладает пленка с $[C] = 0{,}02$ и $R_s = 4$: в ближней УФ-области СП = 67 % и $T_{\perp} = 31{,}9$, а в видимой области СП = 96,4 % и $T_{\perp} = 30{,}7$. Наилучшая степень поляризации у всех пленок наблюдается при $R_s = 4$.

Поляризационные пленки, окрашенные M_{12} в смеси с дихроичными красителями. ПВС-пленки, окрашенные M_{12} в смеси с азокрасителями: «КК», «M_2–КК», «M_2–ЧС» и «M_2–КК–ЧС» обладают способностью поляризовать свет в широком спектральном диапазоне (330–685 нм) со степенью поляризации 90–98 % (рис. 2–5).

Выводы

1. Синтезирован новый эффективный дихроичный компонент для пленок, поляризующих в видимой области спектра – натрий 2-гидрокси-5-((2-метокси-4((4-сульфофенил)диазенил)фенил)-диазенил)-бензоат (шифр M_{12}).

2. Получены ПВС-пленки, окрашенные смесями M_{12} с известными дихроичными дисазокрасителями и синтезированным M_2, поляризующая способность которых в широком спектральном диапазоне, включающем ближнюю УФ- и видимую области спектра, составляет 90–98 %.

Литература

1. *Beekman E., Kocher C., Kokil A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. Vol. 86. P. 1235–1239.
2. Пат. 2003/0035211 (2003) США.
3. *Kocher C., Weder Ch., Smith P.* // J. Appl. Optics. 2003. Vol. 42. P. 5684–5692.
4. Авт. св. 2389450/23–05 (1980) СССР.
5. Пат. GB 2162790A. 12.02.1986.
6. PCT WO 94/28073. 08.12.1994.
7. *Goldfarb D., Labes M., Luz Z., Purko R.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1982. N 87. P. 259.
8. *Малашко П. М., Тарасевич В. А., Южик Л. И.* // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2003. № 4. С. 105–107.

H. Al. ALMODARRESIYEH, S. N. SHAHAB, L. N. FILIPPOVICH, N. G. ARIKO, V. E. AGABEKOV

siyamak@tut.by

PREPARATION AND OPTICAL PROPERTIES OF WIDE-BAND POLYVINYL ALCOHOL FILMS COLORED WITH A MIXTURE OF DICHROIC DYES

Summary

Film polarizers based on polyvinyl alcohol (PVA), a new dichroic dye – sodium 2-hydroxy-5-((2-methoxy-4-((4-sulfonatophenyl)diazenyl)phenyl)diazenyl) benzoate (M_{12}), and mixtures of dichroic dyes polarizing in a wide spectral range (330–685 nm) are developed.