

УДК 678.744+539.26

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДИХРОИЧНОГО КРАСИТЕЛЯ И СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ ПОЛЯРИЗАТОРОВ

В.Е. АГАБЕКОВ<sup>1</sup>, Н.Г. АРИКО<sup>2</sup>, С.Н. ШАХАБ<sup>2</sup>, Л.Н. ФИЛИППОВИЧ<sup>2</sup>, П.М. МАЛАШКО<sup>1</sup><sup>1</sup> *Институт химии новых материалов НАН Б, ул. Ф.Скорины 36, Минск, 220141, Беларусь*<sup>2</sup> *Институт физико-органической химии НАН Б, ул. Сурганова 13, Минск, 220072, Беларусь**Поступила в редакцию 21 апреля 2008*

В работе представлены результаты рентгеноструктурного анализа и изучения оптической анизотропии и анизотропии теплопроводности поляризационных пленок, полученных из поливинилового спирта, содержащего дихроичные дисазокрасители. Установлено, что полимер в пленках находится в аморфно-кристаллическом состоянии, а кристаллическая фаза состоит из участков со «слоистой» и квазикристаллической структурой упаковочного типа. Увеличение количества введенного красителя, химическая модификация поливинилового спирта борной кислотой и повышение температуры тепловой обработки пленок способствует образованию в полимерной матрице кристаллической фазы, приводит к повышению в ней доли участков с квазикристаллической структурой и сопровождается ростом степени упорядоченности макромолекул поливинилового спирта.

*Ключевые слова:* поливиниловый спирт, дихроичные дисазокрасители, пленки, оптическая анизотропия, теплопроводность, структура полимера.

### Введение

Одноосно ориентированные пленки из поливинилового спирта, окрашенного дихроичными дисазокрасителями класса азобензолазонафталина, являются эффективными пленочными поляризаторами [1,2]. Ранее [3,4] было установлено, что их оптические и теплофизические свойства зависят от условий, в которых происходит формирование анизотропной структуры. Высказано предположение, что экстремальный характер зависимости поляризующей способности и теплопроводности пленки от степени ее растяжения [3,4], а также влияние химической модификации и температуры сушки пленки на светостойкость поляризатора [3] объясняются, вероятнее всего, воздействием условий формирования поляризационных пленок на структуру поливинилового спирта, которая, в свою очередь, оказывает влияние на ориентацию молекул красителя в полимере.

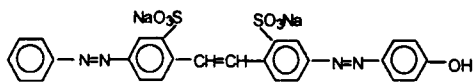
Поливиниловый спирт (ПВС) относится к аморфно-кристаллическим полимерам, которые в ориентированном состоянии имеют микрофибрилярную структуру. Микрофибриллы ориентированы вдоль оси вытяжки и содержат кристаллиты-ламели, чередующиеся с аморфными прослойками [5]. В процессе ориентационной вытяжки пленки при ее тепловой и химической обработке может происходить выпрямление «свернутых» макромолекул в аморфной фазе и частичное разрушение кристаллитов-ламель в результате разворачивания складчатых цепей.

Такие изменения структуры полимера должны повлиять на распределение красителя в полимерной матрице, его ориентацию и межмолекулярные взаимодействия.

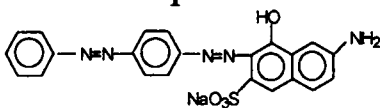
Цель работы заключалась в изучении влияния красителя, химических модификаторов и температуры на структуру поливинилового спирта в поляризационных пленках, окрашенных дисазокрасителями, и установлении взаимосвязи между структурой полимера, спектрально-поляризационными и теплофизическими свойствами пленок.

### Экспериментальная часть.

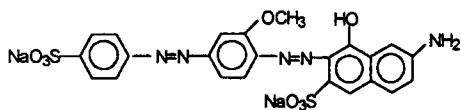
В работе использовали следующие дисазокрасители :



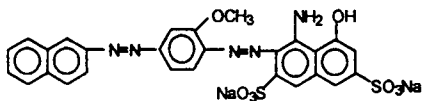
1



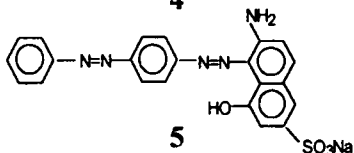
2



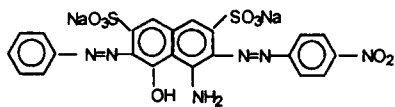
3



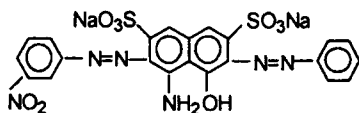
4



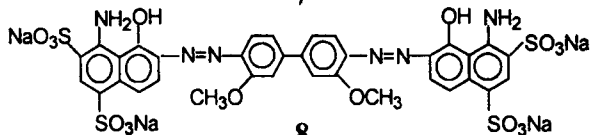
5



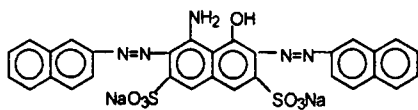
6



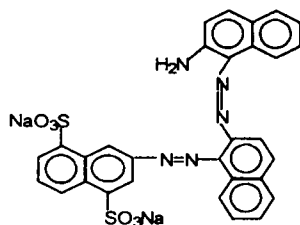
7



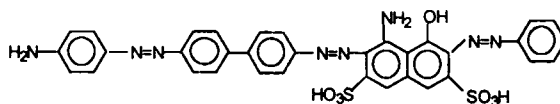
8



9



10



11

Соединения 2, 3, 4, 5, 9 и 10 синтезировали по усовершенствованной нами методике получения дисазосоединений по реакции азосочетания диазотированных аминов с фенолами [6,7]. Для очистки использовали высаживание красителей из водного раствора хлоридом или бромидом натрия, многократное экстрагирование диметилформамидом в аппарате Сокслета с фильтрацией экстракта и разделение на колонке, заполненной силикагелем. По данным тонкослойной хроматографии чистота полученных препаратов составляла не менее 90%. Продажные красители 1 (бриллиантовый желтый), 6 (Naphthol Blue Black), 7 (Acid Blue 29), 8 (Chicago Sky Blue 6B) и 11 (Direct Black 3) компании Aldrich использовали без дополнительной очистки.

Пленки отливали на стеклянных подложках из водно-спиртового раствора, содержащего 10 мас.% ПВС марки «Moviol 28-99», 5 мас.% этилового спирта ректификата, 2,8% глицерина (пластификатора) и исходный краситель [1-4]. Растворитель из жидких пленок удаляли в специальном боксе при температуре 32-34°C до остаточного содержания влаги 7-8 мас.%. Одноосную вытяжку пленок проводили в воде, 1%-ном растворе сульфата магния ( $MgSO_4$ ) и 4%-ном растворе борной кислоты ( $H_3BO_3$ ) при температуре 45°C (стадия химической обработки и одноосной ориентации пленки). Степень вытяжки всех образцов была равной ~3,5. Пленки сушили в растянутом состоянии в течение 1 ч. при заданной температуре (стадия термофиксации). В результате получали пленки толщиной 70-80 мкм.

Запись рентгенограмм образцов поляризационных пленок проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $CuK_{\alpha}$ -излучения (Ni-фильтр) в следующих условиях: напряжение на трубке – 30 kV, ток – 10 mA, скорость сканирования счетчика – 1 град/мин. Обработка спектра включала отделение фона, нахождение профиля аморфного рассеивания, определение положений рефлексов и вычисление интегральных интенсивностей.

Установление профиля аморфного гало возможно на основании сравнения дифрактограмм экспериментального и полностью аморфного образцов полимера. Для получения последнего предложены резкая закалка расплава полимера или отлив пленки при температуре ниже температуры стеклования [8,9]. Однако ни один из этих приемов не дал положительного результата, так как деструкция ПВС началась ниже температуры его расплава, а в рентгенограммах неориентированных и отлитых при комнатной температуре пленок присутствовали кристаллические рефлексы. Поэтому при определении профиля аморфного гало использовали прием, разрешающий проводить профиль аморфного рассеивания произвольным, но постоянным способом для данной серии измерений [10], т. е. без абсолютно точного установления вкладов аморфной и кристаллических фаз в кривую рассеивания. Этот способ не вносит ошибку в точность измерений и позволяет оценить относительное изменение характеристик кристаллических рефлексов и аморфного гало под влиянием изучаемых факторов.

Методы выделения аморфного гало на рентгенограммах полимеров описаны в [11-14]. В рентгенограммах изученных образцов нижнее основание аморфного гало получали проведе-

нием прямой, соединяющей точки дифракционной кривой при углах  $2\theta=8^\circ$  и  $40^\circ$ . Верхней границей служила кривая, проведенная под кристаллическими рефлексами через точки при  $2\theta=22^\circ$  и  $13,5$ , интенсивность рассеяния в которых определяется главным образом аморфными участками. Согласно основным положениям рентгеновского метода, между двумя кристаллическими пиками всегда есть точка, относящаяся к аморфному гало и высота которой пропорциональна количеству аморфной фазы [10,11].

Кристаллические рефлексы полимера характеризовали совокупностью значений  $2\theta$ ,  $I_i$  и  $d_i$ , где  $2\theta$  или  $d_i$  определяет положение  $i$ -го рефлекса в шкале углов  $2\theta$  или плоскостных расстояний  $d$ , а  $I_i$  – интегральную интенсивность, пропорциональную его площади  $S_i$ . Площади под кристаллическими пиками ( $S_{кр}$ ) и аморфным гало ( $S_{ам}$ ) определяли нахождением площади соответствующих треугольников или взвешиванием вырезанных из ленты участков рентгенограммы.

Степень кристалличности полимера рассчитывали как отношение

$$S_{кр}/(S_{кр} + S_{ам}), \quad (1)$$

Для оценки размеров кристаллитов использовали формулу Шеррера [11], связывающую размер кристаллита ( $L$ , Å) с расширением рефлекса ( $\beta$ , радиан):

$$L = K \lambda / \beta \cos \theta, \quad (2)$$

где  $\lambda$  – длина волны, Å,  $\theta$  – брэгговский угол, град,  $K$  – коэффициент, зависящий от формы кристалла. Если форма кристаллита неизвестна, то коэффициент  $K$  обычно принимают равным 0,9. При измерении  $\beta$  в мм формула приобретает вид:

$$L = 309,42 \lambda / \beta \cos \theta, \quad (3)$$

с учетом, что в одном радиане 57,3 угловых градусов и в наших условиях один угловой градус на ленте соответствует 6 мм.

Спектры поглощения и пропускания пленок в неполяризованном свете записывали на спектрофотометре Specord UV VIS. Степень поляризации (СП) рассчитывали по формуле:

$$СП = \{(T_{\parallel} - T_{\perp}) / (T_{\parallel} + T_{\perp})\}^{1/2} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где  $T_{\parallel}$  и  $T_{\perp}$  – максимальное и минимальное светопропускание двух пленок с параллельным и скрещенным расположением осей ориентации.

Критерием эффективности дихроичных красителей служит параметр  $S$ , который рассчитывают по уравнению:

$$S = (D_{\parallel} - D_{\perp}) / (D_{\parallel} + 2D_{\perp}), \quad (5)$$

где  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  – оптическая плотность длинноволновой полосы поглощения, измеренная параллельно и перпендикулярно направлению оси ориентации пленки [15].

Параметр  $S$  (или ориентационный фактор) характеризует степень упорядоченности осциллятора длинноволнового поглощения дихроичного красителя относительно оси ориентации и зависит от угла отклонения этого осциллятора от длинной геометрической оси молекулы, от упорядоченности молекул красителя и макромолекул полимера. У молекул вытянутой формы с протяженной цепочкой сопряженных связей длинная геометрическая ось и направление осциллятора практически совпадают. Если макромолекулы полимера выстраиваются вдоль направления одноосной вытяжки пленки, то параметр  $S$  будет характеризовать степень упорядоченности молекул красителя в полимерной матрице:

$$S = \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1), \quad (6)$$

где  $\theta$  – угол между молекулярной и ориентационной осями.

Теплопроводность пленок измеряли индикаторным методом на комплексном оборудовании марки LC – 201 (фирма Фринкл, Швеция). Образец пленки с нанесенным слоем (0,1 мм) термокраски приводили на 50 сек. в плотный контакт с точечным источником тепла – тонким стержнем, нагретым до  $55^\circ\text{C}$ . Фронт оплавления на изотропной пленке сохранял форму окружности, а на анизотропной – имел вид правильного эллипса с длинной ( $a$ ) и короткой ( $b$ ) полуосями, пропорциональными тензору теплопроводности пленки вдоль ( $\eta_{\parallel}$ ) и перпендикулярно ( $\eta_{\perp}$ ) оси ее растяжения.

Зная значения  $\eta_{\parallel}$  и  $\eta_{\perp}$ , рассчитывали степень анизотропии теплопроводности ( $\chi$ ) пленки:

$$\chi = \eta_{\parallel} / \eta_{\perp}, \quad (7)$$

и степень анизотропии (СА) ее структуры (степень ориентации макромолекул) [16]:

$$CA = 1 - (\eta_{\perp} / \eta_{\parallel})^{1/2}, \quad (8)$$

Для исследования светостойкости пленок использовали нефильтрованное излучение ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000. Интенсивность светового потока, падающего перпендикулярно поверхности образца пленки, составляла 0,12 Вт/см<sup>2</sup>.

### Результаты и их обсуждение

Поляризующая способность одноосно ориентированных поливинилспиртовых пленок, как видно из данных, приведенных в табл. 1, существенно зависит от структуры исходного ди-сазокрасителя (табл.1).

Таблица 1. Спектрально-поляризационные характеристики и ориентационные параметры пленок, содержащих 0,2 мас.% красителя. Пленки ориентированы в растворе Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>.

Краситель	λ, нм	T, %		D		СП, %	S	θ, °
		T <sub>∥</sub>	T <sub>⊥</sub>	D <sub>∥</sub>	D <sub>⊥</sub>			
1	430-433	33,1	0,30	2,58	0,48	99	0,59	31
8	666-667	18,6	<0,1	3,24	0,73	99	0,53	34
	328-332	29,1	10,5	0,98	0,54	68	0,21	46
6	635-638	19,5	0,1	3,00	0,71	99	0,52	34
	322-326	15,5	8,2	1,09	0,81	55	0,15	49
7	619-622	15,8	0,1	2,95	0,80	99	0,47	36
	312-316	11,0	5,6	1,25	0,96	57	0,1	51
2	565-570	21,4	0,6	2,26	0,67	97	0,44	38
3	575-580	30,8	1,4	1,85	0,51	96	0,47	37
4	475-480	11,9	0,47	2,50	0,92	92	0,36	41
5	558-562	25,5	3,0	1,60	0,62	89	0,34	40
11	638-640	33,9	5,5	1,26	0,47	85	0,36	41
9	540-560	34,5	15,8	0,80	0,46	61	0,19	47
10	500-505	48,9	46,7	0,33	0,31	15	0,02	54

Наибольшая поляризующая способность в длинноволновой области спектра наблюдается у пленок, окрашенных красителями 1, 8, 6 и 7, молекулы которых имеют «жесткий» каркас из симметрично расположенных бензольных и нафталиновых колец и протяженную цепочку сопряженных связей. Такие молекулы обладают геометрической анизотропией, и, чем она выше (краситель 1), тем больше величина ориентационного параметра и степень поляризации пленки. Если молекулы красителя обладают низкой геометрической анизотропией (краситель 10), то величина степени их упорядоченности резко уменьшается, а поляризующая способность падает.

Небольшое снижение значения параметра S у пленок с красителями 6 и 7, по сравнению с образцом 8, связано с небольшим нарушением компланарности молекулы из-за отталкивающего действия сульфогрупп, расположенных в *o*-положении к азогруппам. Такое влияние сульфогрупп, окруженных нафталиновыми кольцами, является, по всей вероятности, причиной низкой поляризующей способности пленки, содержащей краситель 9. Уменьшение степени упорядоченности красителей с несимметричной структурой молекул (2, 3, 4, 5, 11) указывает на отклонение направления длинноволнового осциллятора от длинной оси молекулы красителя. Как результат, поляризующая способность пленок с этими красителями снижается.

Таким образом, между поляризующей способностью пленки и степенью упорядоченности молекул красителя в полимере наблюдается прямая зависимость. Наибольшей способностью к упорядоченной ориентации в полимерной матрице обладают красители, молекулы которых имеют «жесткую» вытянутую структуру и не содержат объемных заместителей. Наличие

заместителей, вызывающих нарушение компланарности молекулы приводит к снижению степени поляризации пленки.

Поляризационные пленки на основе ПВС и дисазокрасителей обладают резко выраженной анизотропией теплопроводности, которая позволяет рассчитать степень анизотропии структуры поливинилового спирта и оценить ориентацию полимерных цепей. Ранее [4], получили данные о влиянии на теплопроводность поляризационных пленок природы красителя, его концентрации и степени растяжения пленки. В данной работе исследованы пленки, изготовленные при разных режимах одноосной ориентации и термофиксации. Химическая и физическая модификация пленки может изменить ее надмолекулярную структуру полимера, а, следовательно, и ориентационную упорядоченность макромолекул.

Таблица 2. – Теплопроводность пленок, содержащих дисазокраситель 3, вдоль ( $\eta_{\parallel}$ ) и перпендикулярно ( $\eta_{\perp}$ ) оси ее ориентации.

Содержание красителя в пленке, мас. %	Условия ориентирования		$\eta_{\parallel}$	$\eta_{\perp}$	$\chi$	СА
	Среда	Температура, °С				
-	H <sub>2</sub> O	60	0,88	0,76	1,15	0,07
0,1	H <sub>2</sub> O	60	0,83	0,33	2,52	0,37
0,4			0,83	0,30	2,77	0,40
0,8			0,83	0,28	2,96	0,42
0,1	MgSO <sub>4</sub>	60	0,84	0,29	2,90	0,41
0,4			0,84	0,27	3,11	0,43
0,8			0,84	0,26	3,21	0,44
0,4	H <sub>2</sub> O	20	0,84	0,15	5,60	0,58
		32	0,85	0,14	6,04	0,59
		56	0,84	0,15	5,60	0,58
		72	0,85	0,12	7,08	0,63
		105	0,85	0,13	6,54	0,61
0,4	MgSO <sub>4</sub>	20	0,86	0,24	3,58	0,47
		37	0,86	0,24	3,74	0,48
		60	0,86	0,21	4,10	0,51
		90	0,86	0,18	4,78	0,54
		105	0,86	0,20	4,30	0,52
0,4	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20	0,85	0,11	7,73	0,64
		37	0,85	0,10	8,50	0,66
		60	0,85	0,08	10,63	0,69
		80	0,85	0,04	21,25	0,78
		90	0,85	0,06	14,17	0,73

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, введение красителя в полимер, обработка пленки насыщенным раствором борной кислоты и повышение температуры термофиксации приводят к росту значений  $\chi$  и СА, т.е. указанные факторы способствуют упорядоченности макромолекул полимера.

Для выяснения изменений, происходящих в структуре поливинилового спирта, был проведен рентгеноструктурный анализ поляризационных пленок. Рентгенограммы пленок, ориентированных в воде или в растворе MgSO<sub>4</sub> (рис.1) содержат кристаллические рефлексы: при угле рассеяния  $2\theta=11^{\circ}30'$  (№ 1) и частично перекрывающиеся при  $2\theta=19^{\circ}30'$  (№2) и  $22^{\circ}30'$  (№ 3). Рефлексы № 1 и № 3 характеризуются соизмеримой интенсивностью, которая в 7-10 раз ниже интенсивности рефлекса № 2. Для пленок, ориентированных в растворе борной кислоты (рис.2), наблюдается значительное расширение рефлекса № 2, вплоть до полного его слияния с рефлексом № 3.

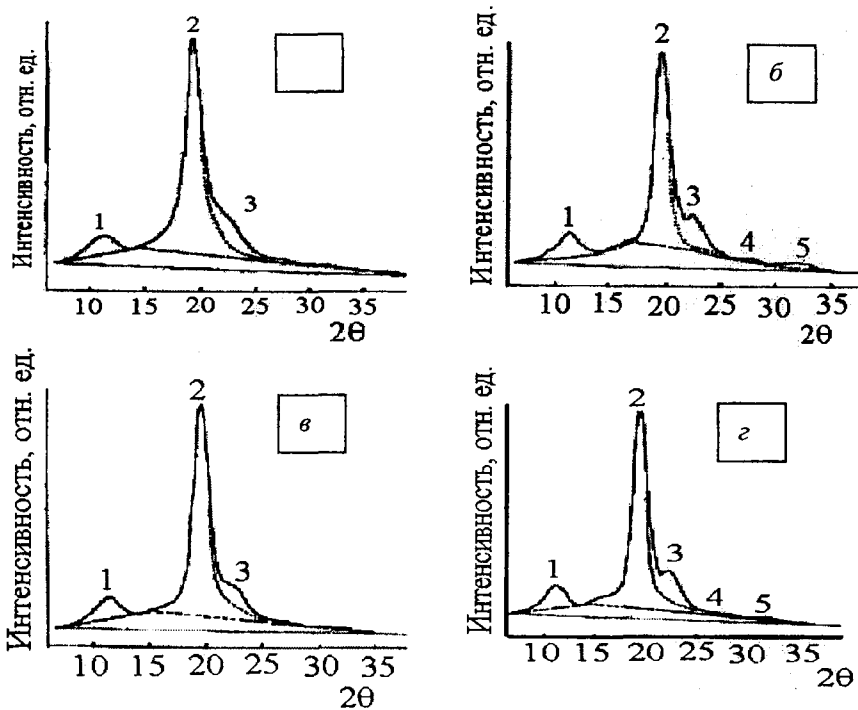


Рис. 1. Рентгенограммы пленок, ориентированных в  $H_2O$  и  $MgSO_4$ . Содержание красителя 3: *а* – 0,1 мас.%, *б* – 0,8 мас.%. Температура термофиксации пленки: *в* –  $20^\circ C$ , *г* –  $105^\circ C$ .

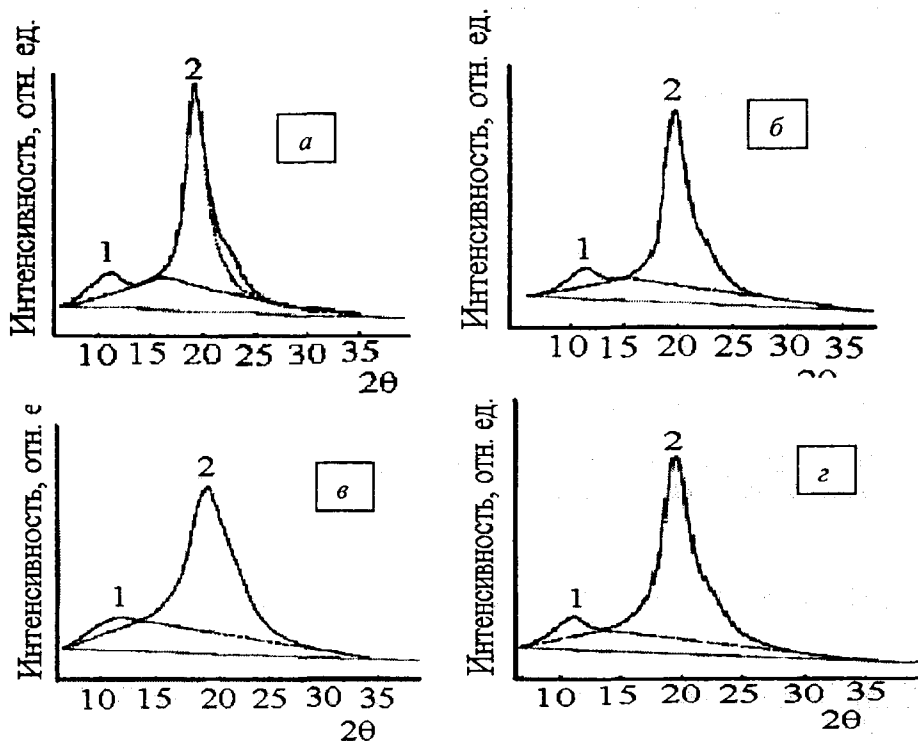


Рис. 2. Рентгенограммы пленок, ориентированных в растворе  $H_3BO_3$ . Содержание красителя 3: *а* – 0,1 мас.%, *б* – 0,8 мас.%. Температура термофиксации пленки: *в* –  $20^\circ C$ , *г* –  $105^\circ C$ .

Характеристики рефлексов из рентгенограмм пленок, а также условия проведения их одноосной ориентации и термофиксации суммированы в табл. 3.

Таблица 3. Рентгенодифракционные параметры основных рефлексов поляризационных пленок, растянутых в воде ( $H_2O$ ), растворах сульфата магния ( $MgSO_4$ ) и борной кислоты ( $H_3BO_3$ ). Концентрация дисазокрасителя 3 - 0,4 мас.%. Толщина пленок 100 мкм. t - температура термофиксации ( $\pm 2$  °C).

Среда	t, °C	$S_{кр}/S_{\Sigma}$	$h_2$ , см	$\beta$ , мм	$S_{3,9}$	$S_{4,5}$	$S_{3,9}/S_{4,5}$
					усл. ед.		
$H_2O$	20	0,81	18,2	11,5	7,1	20,9	0,34
	32	0,80	19,5	11,5	5,4	17,1	0,32
	56	0,84	15,0	11,0	6,0	21,2	0,28
	72	0,80	19,0	10,0	6,6	19,3	0,34
	105	0,83	29,7	10,0	5,9	17,2	0,34
$MgSO_4$	20	0,61	12,9	11,5	8,4	20,3	0,42
	37	0,64	14,6	10,6	4,8	12,7	0,38
	60	0,69	17,7	10,4	4,8	14,2	0,34
	105	0,64	25,5	9,3	5,5	17,4	0,32
$H_3BO_3$	20	0,66	12,4	26,0	-	-	-
	37	0,74	11,7	19,0	-	-	-
	60	0,69	15,3	16,0	-	-	-
	80	0,69	18,6	22,5	-	-	-
	90	0,66	15,6	16,5	-	-	-

Наличие в рентгенограммах изученных образцов аморфного гало и рефлексов 7,7; 4,3 и 3,9 Å ( $2\theta=11^\circ30'$ ;  $19^\circ30'$ ;  $22^\circ25'$ ) свидетельствует о том, что поливиниловый спирт в поляризационных пленках, содержащий дисазокраситель находится в аморфно-кристаллическом состоянии [15, 16]. Для аморфной фазы ПВС характерны два рефлекса при углах  $2\theta=11^\circ30'$  и  $19^\circ30'$  (около 4,5 и 8-10 Å) [15], поэтому в рентгенограммах кристаллические рефлексы накладываются на аморфное гало.

Предполагается, что ПВС может быть организован в слоистую или квазикристаллическую структуру упаковочного типа [16]. Для слоистой структуры, которая состоит из связанных водородными и вандерваальсовыми связями пар цепей и димеров, самым характерным признаком является рефлекс 3,9 Å, для упаковочной структуры, которую образуют различные по размерам и форме упорядоченные области полимера, - рефлекс 4,5 Å. Следовательно, кристаллическая фаза поляризационных пленок состоит из участков с различной структурой. В пленках, ориентированных в воде или растворе  $MgSO_4$ , преобладает слоистая структура, а в пленках, обработанных борной кислотой, - упаковочная или квазикристаллическая, которая формируется в результате образования трехмерной сетки, в которой полимерные цепи связаны эфирными мостиками.

Следует отметить, что с увеличением концентрации красителя и температуры термофиксации кристаллические рефлексы пленок становятся более острыми (рис.1), а для образцов, ориентированных в  $H_2O$  или растворе  $MgSO_4$ , наблюдается также более четкое разделение рефлексов №2 и №3, что указывает на повышение степени «геометрической» упорядоченности макромолекул. Из данных табл. 3 видно, что по мере подъема температуры термофиксации пленок, особенно ориентированных в растворе  $MgSO_4$ , высота основного кристаллического рефлекса №2 растет, а его полуширина  $\beta$  уменьшается. Следовательно, тепловая обработка ПВС-пленки способствует образованию кристаллической фазы полимера.

Размер кристаллитов, рассчитанный по данным табл. 3, составляет 48-42 Å, для пленок, ориентированных в  $H_2O$ ; 51-42 Å - в растворе  $MgSO_4$  и 28-18 Å - в растворе  $H_3BO_3$ .

Для оценки меры «слоистости» структуры поливинилового спирта использовали параметр, предложенный в [15] - отношение интегральных интенсивностей рефлексов 3,9 и 4,5. Для ПВС с совершенной «слоистой» структурой этот показатель должен быть ~0,6. По нашим дан-



ным (табл. 3) для поляризационных пленок, ориентированных в воде и растворе  $MgSO_4$ , отношение  $S_{3,9} / S_{4,5}$  составляет 0,32-0,36, т.е. доля слоистой структуры в полимерной матрице составляет 50-60%. Аналогичное значение показателя «слоистости» структуры ПВХ (0,35) получено в работе [15], однако только для пленок, сформированных при повышенной температуре ( $135^\circ C$ ). При проведении процесса пленкообразования при комнатной температуре показатель составил всего 0,15. Для изученных нами пленок такого влияния температуры не наблюдалось: повышение температуры термофиксации или слабо влияло на величину  $S_{3,9} / S_{4,5}$  (ориентация в  $H_2O$ ) или привело к ее снижению (ориентация в растворе  $MgSO_4$ ). Это указывает на различие структур пленок, описанных авторами [15], и поляризационных пленок с дихроичными красителями. Действительно, в рентгенограммах всех изученных образцов практически отсутствовал рефлекс 5,5, приведенный в [16]. Этот рефлекс проявлялся с очень низкой интенсивностью только при температурах термофиксации пленки более  $90^\circ C$ .

Таким образом, поливиниловый спирт в поляризационных пленках состоит из аморфных и кристаллических областей. При этом последние содержат участки как со слоистой (рефлекс  $3,9 \text{ \AA}$ ), так и с квазикристаллической структурой упаковочного типа (рефлекс  $4,3 \text{ \AA}$ ), соотношение которых зависит от условий химической и тепловой обработки ПВХ-пленки на стадиях ее одноосного ориентирования и термофиксации. Обработка пленки борной кислотой способствует формированию квазикристаллической структуры и сопровождается уменьшением размеров кристаллитов. Образование различных кристаллических структур ПВХ подтверждается их способностью к набуханию в воде. Образцы, ориентированные в растворе  $MgSO_4$ , набухают гораздо быстрее и поглощают значительно больше воды, чем пленки обработанные  $H_3BO_3$ .

Структура полимерной матрицы слабо влияет на спектрально-поляризационные свойства материала: его светопропускание и степень поляризации зависят в основном от концентрации в пленке красителя и степени ее ориентации. В то же время условия химической обработки пленки оказывают существенное влияние на светостойкость поляризатора. Как видно из рис. 3, скорость фотодеструкции красителя в пленках, ориентированных в воде или солевом растворе выше, чем в образцах, обработанных борной кислотой.

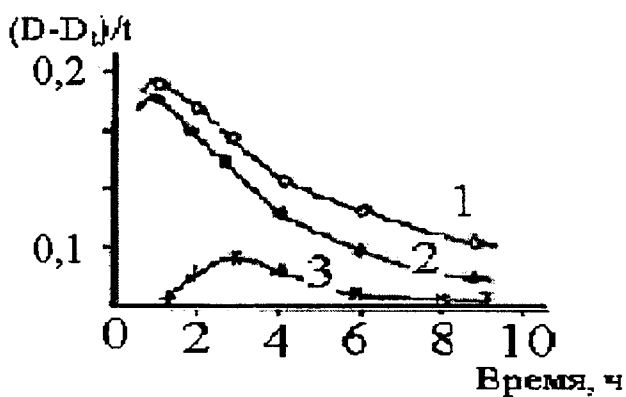


Рис. 3. Зависимость скорости фотодеструкции красителя 3 в пленке, ориентированной в  $H_2O$  (1), растворах  $MgSO_4$  (2) и  $H_3BO_3$  (3). Содержание красителя 0,1 мас. %.

В полимерах всегда присутствует растворенный кислород, поэтому УФ-облучение инициирует протекание в пленках окислительных процессов с образованием свободных радикалов, которые вызывают фотодеструкцию красителя. По всей вероятности, в областях с квазикристаллической структурой полимера эти процессы протекают в гораздо меньшей степени, что, в результате, повышает устойчивость поляризационной пленки к выцветанию.

## Заклучение

Результаты исследования оптической анизотропии, анизотропии теплопроводности и рентгеноструктурного анализа поляризационных пленок доказали, что краситель, химическая и тепловая обработка поливинилспиртовых пленок в процессе их одноосной ориентации и термофиксации оказывают существенное влияние на структуру полимера и на степень упорядоченности цепей поливинилового спирта, от которой зависят анизотропные свойства поляризационного материала.

## INFLUENCE OF DICHROIC DYE NATURE AND PHYSICAL STRUCTURE OF POLYMER ON SPECTRAL AND THERMAL PROPERTIES OF POLARIZING FILMS

V.E. AGABEKOV, N.G. ARIKO, S.N. SHAHAB, L.N. FILIPPOVICH, P.M. MALASHKO

### Abstract

This paper presents the results of X-ray analysis and study of optical anisotropy and anisotropy of heat conductivity of polarizing films prepared from polyvinyl alcohol containing dichroic disazodyes. It is made the conclusion that polymer is in amorphous-crystal status and crystal phase consists of regions with "layered" and quazicrystalline structure of a packing type. The increase of incorporated dye content and temperature of film thermal treatment, as well as chemical modification of a polyvinyl alcohol film by boric acid promote the formation of a crystal phase and regions with quazicrystalline structure in polymer matrix and result in the growth of arrangement degree of polyvinyl alcohol macromolecules.

### Литература

1. V. Agabekov, N. Ariko, S. Shahab, T. Kosmacheva, N. Ivanova. // Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium SID «Advanced Display Technology». 2001. P.148 -151.
2. Л.Н.Филиппович, Н. Г. Арико, В. Е. Агабеков, П. М. Малашко. // Ж. прикл. спектроскопии. 2005. Т.72. № 5. С.569-575.
3. N. Ariko, V. Agabekov, L. Filippovich. // SID. 2006. Vol. 14/7. P. 1-6.
4. V. Agabekov, N. Ariko, S. Shahab, L. Filippovich. // Proc. 15<sup>th</sup> International Symposium SID «Advanced Display Technology». 2006. P.163-166.
5. Н. М. Эмануэль, А. Л. Бучаченко. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982.
6. Б. А. Порай-Кошиц. Азокрасители. Л., 1972.
7. П. М. Малашко, В. А. Тарасевич, В. Е. Агабеков. // Весці НАН Беларусі, сер. хім. навук. 2003. № 4. С. 105-108.
8. Д.Н.Борт, Ю.В.Овчинников, Е.Е.Рылов. // Высокомолекул. соед.1962. Т.4. № 6. С. 935-937.
9. В.П.Лебедев, Н. А. Окладнов, К.С.Минскер, Б. П. Штаркман. // Высокомолек. соед. 1965. Т.7. №4. С. 655-660.
10. Ю.С.Липатов, В.В.Шилов, Ю. П. Гомза, Н.Е.Кругляк. Рентгеноструктурные методы изучения полимерных систем. Киев, 1982.
11. М.А.Мартынов, К. А. Вылегжанина. Рентгенография полимеров. Л., 1972.
12. A.Weidinger, P.H.Hermans. // Macromol.Chem. 1961. V.50. P.98-104.
13. E. Martuscelli, M. A. Martynov. //Makromol.Chem. 1968. V.111. № 2568. P. 50-66.
14. Е.Л.Гальперин, Б. П. Космынин, В.К.Смирнов. // Высокомолек. соед. 1970. Т.12. №8. С. 1880-1885.
15. Л.Л. Разумова, А.Л. Иорданский, Л. И. Булатникова, О.В.Шаталова, И. Г. Твердохлеб, Ю.В.Моисеев, Г. Е. Заиков. // Высокомолек. соед. 1976. А Т. 18. №8. С. 1739-1743.
16. Г. И. Дистлер, З.Г.Пинскер. // Ж.физ. химии. 1950. Т.24. Вып.9. С. 1151-1157.