

06.1

Влияние УФ-обработки на оптические и поверхностные характеристики пленок из поливинилового спирта, сенсублизированной шунгитом

© С.В. Лихоманова^{1–3}, Г.Н. Зверева⁴, Н.В. Каманина^{1,3,5}

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

² Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, Санкт-Петербург, Россия

³ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Гатчина, Ленинградская обл., Россия

⁴ Санкт-Петербургский университет гражданской авиации, Санкт-Петербург, Россия

⁵ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: lsv-87@bk.ru

Поступило в Редакцию 26 июня 2023 г.

В окончательной редакции 11 сентября 2023 г.

Принято к публикации 13 сентября 2023 г.

Впервые проанализировано изменение спектральных характеристик и показана возможность модификации поверхности пленок из поливинилового спирта, сенсублизированной шунгитом, после их обработки УФ-излучением.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, шунгит, шероховатость поверхности, коэффициент оптического пропускания, УФ-излучение.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.21.56456.19664

Исследование полимеров, способов модификации их объемных и поверхностных свойств, особенно с учетом их поляризационных характеристик, представляет большой интерес в современной науке. Это обусловлено широкими областями применения полимерных материалов: лазерная и дисплейная техника, биомедицинские материалы, машиностроение, авиастроение, лакокрасочные покрытия и др. Одним из перспективных полимерных соединений является водорастворимый поливиниловый спирт (ПВС), детальным изучением свойств которого, в том числе при допировании ПВС-матрицы, занимается ряд научно-технических групп [1–5].

Поливиниловый спирт обладает способностью пленкообразования: на его основе изготавливаются тонкие пленки с высокой прочностью и гибкостью. Дополнительная окраска ПВС-пленок с помощью красителей или иода с последующим механическим растяжением приводит к созданию тонких поляризационных фильтров [6,7], используемых в современных жидкокристаллических дисплейных элементах.

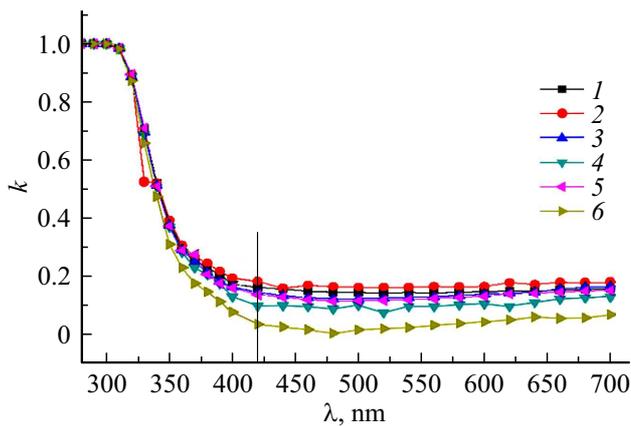
В ряде работ проводятся исследования влияния УФ-излучения на тонкие пленки ПВС, сенсублизированные атомами металлов или других веществ, с целью получения новых биомедицинских материалов [8], создания пленок-блокаторов УФ-излучения [9], а также изучаются возможности разработки биокомпозитных пленок на основе ПВС [10].

В то же время УФ-излучение при взаимодействии с полимерными цепочками приводит к деградации полимерных композитов, в результате чего снижается меха-

ническая прочность, значительно уменьшается пропускание в видимой области спектра [11]. Таким образом, поиск сенсублизаторов, способных снижать негативное влияние коротковолнового излучения на полимерную матрицу ПВС, является актуальной задачей [12].

В настоящей работе исследовано влияние УФ-излучения (длины волн 126 и 173 nm) на тонкие пленки ПВС, сенсублизированные наночастицами шунгита, с целью, с одной стороны, повысить пропускание света, а с другой — проанализировать возможное создание нового рельефа для ориентирования жидкокристаллической мезофазы, используемой в дисплейной, лазерной и модуляционной технике.

В качестве сенсублизатора был использован шунгит. Шунгит — природный материал, представляющий собой многоуровневую фрактальную структуру из графеновых фрагментов (~ 1 nm), а также вторичных и третичных уровней из турбостратных стопок (~ 1.5–2.5 nm) и глобулярных композиций стопок с размерами ~ 6 nm, т.е. структура шунгита может быть представлена в виде многоступенчатой фрактальной сетки из листов восстановленного оксида графена [13]. Свойства шунгита и области его практического применения широко исследуются группами ученых во всем мире [14,15]. В работе [16] были показаны эффективность шунгитонаполненных полимерных композитов и их высокие эксплуатационные характеристики. Также было продемонстрировано, что шунгит обладает рядом нелинейно-оптических свойств, что позволяет усилить рефрактивные параметры органических матриц, которые могут



Зависимости доли поглощенного света k от длины волны для пленок из 8% ПВС. 1 — пленка из несенсибилизированного ПВС без дополнительной обработки; 2 — пленка ПВС, сенсибилизированная шунгитом, до облучения; 3 — пленка ПВС, сенсибилизированная шунгитом, после облучения излучением с $\lambda = 173$ nm и плотностью энергии 200 mJ/cm^2 ; 4 — пленка ПВС, сенсибилизированная шунгитом, после облучения излучением с $\lambda = 173$ nm и плотностью энергии 400 mJ/cm^2 ; 5 — пленка ПВС, сенсибилизированная шунгитом, после облучения излучением с $\lambda = 126$ nm и плотностью энергии 400 mJ/cm^2 ; 6 — пленка ПВС, сенсибилизированная шунгитом, после облучения излучением с $\lambda = 126$ nm и плотностью энергии 200 mJ/cm^2 .

найти широкое применение в научной и прикладной сфере [17,18].

Объектом исследования настоящей работы являлись тонкие пленки из 8% раствора ПВС, в объем которого был внесен шунгит с концентрацией 0.1 wt.%. Исследовались их спектральные характеристики в диапазоне длин волн от 250 до 1200 nm (использовался спектрофотометр СФ-26), а также был проведен их анализ методом атомно-силовой микроскопии (использовался зондовый микроскоп Solver Next AFM, ООО „НТ-МДТ“, Москва, Зеленоград). Изучена шероховатость поверхности пленок после облучения аргоновой лампой ($\lambda = 126$ nm, плотность энергии 200 и 400 mJ/cm^2) и после облучения ксеноновой лампой ($\lambda = 173$ nm, плотность энергии 200 и 400 mJ/cm^2).

Изучение спектральных характеристик является важным для определения зонных и структурных параметров материала. Известно, что ширину запрещенной зоны вещества можно определить, зная край собственного поглощения. Однако для точного расчета необходимо знать коэффициенты поглощения и отражения. В настоящей работе мы предлагаем качественный анализ доли поглощения для определения влияния УФ-излучения на сенсибилизированную шунгитом матрицу ПВС:

$$k = 1 - T, \quad (1)$$

где k — доля поглощенного света, T — коэффициент пропускания.

На рисунке представлены зависимости доли поглощения от длины волны для ПВС-пленок, сенсибилизированных шунгитом, до и после облучения УФ-излучением. На графике зависимости поглощения от длины волны рост величины k определяет изменение ширины запрещенной зоны. Анализ данных показывает, что для всех исследованных образцов рост поглощения начинается с длины волны 420 nm.

Полученные спектральные данные демонстрируют уменьшение поглощения и, следовательно, рост пропускания в видимой области спектра для пленок ПВС–шунгит, которые были облучены аргоновой лампой ($\lambda = 126$ nm) с плотностью энергии 200 mJ/cm^2 .

При расчете показателей шероховатости для изучаемых образцов установлено, что значение средней шероховатости для пленки из несенсибилизированного ПВС составляет 12.1 nm, а для пленки ПВС с шунгитом — 6.5 nm. Параметр шероховатости для пленки ПВС–шунгит после облучения аргоновой лампой ($\lambda = 126$ nm) определен на уровне 1.1 и 1.3 nm при плотности энергии падающего излучения 200 и 400 mJ/cm^2 соответственно; шероховатость для пленки ПВС–шунгит после облучения УФ-излучением на длине волны 173 nm с плотностью энергии 200 mJ/cm^2 снизилась до 1 nm, но в случае облучения той же ксеноновой лампой ($\lambda = 173$ nm) при увеличенной в 2 раза плотности излучения (400 mJ/cm^2) шероховатость составляет 3.6 nm. Таким образом, шероховатость для сенсибилизированной шунгитом ПВС-пленки без дополнительного облучения уменьшилась в 2 раза, а для сенсибилизированных пленок ПВС–шунгит после обработки УФ-излучением установлено снижение шероховатости от 6 до 2 раз.

Результаты спектральных исследований и поверхностные характеристики коррелируют между собой, так как при уменьшении шероховатости поверхности будет происходить уменьшение рассеяния, и, следовательно, пропускание материала увеличится. При этом заметим, что края полос собственного поглощения для всех исследуемых образцов (несенсибилизированный ПВС, ПВС с шунгитом до и после УФ-обработки) не изменяются и остаются на уровне 420 nm. Таким образом, сенсибилизация шунгитом основного материала ПВС не приводит к существенным изменениям в электронной структуре материала, но влияет на рельеф поверхности за счет дополнительного ориентирования полимерных молекул на графеновых плоскостях шунгита. Если рассматривать поглощение электромагнитного излучения внутри материала с точки зрения его взаимодействия с дипольными моментами среды (а шунгит обладает собственным дипольным моментом $\sim 2 \text{ D}$), то снижение доли поглощенного света k для образца ПВС с шунгитом, облученного излучением с длиной волны 126 nm и плотностью энергии 200 mJ/cm^2 , можно объяснить уменьшением количества дипольных моментов. Энергия кванта излучения с длиной волны 126 nm больше энергии кванта излучения с длиной волны 173 nm,

но при этом плотность падающей волны в 2 раза меньше, что дает возможность сделать предположение об оптимальных характеристиках падающего излучения для наблюдения просветления в композитном материале ПВС–шунгит.

Полученные результаты демонстрируют возможность использования УФ-облучения с целью модификации рельефа поверхности ПВС-пленок, сенсibilизированных шунгитом, для снижения отражения и роста пропускания. Таким образом, вполне возможно увеличить дихроизм пропускания в плане использования таких пленок в качестве тонкопленочных поляризаторов излучения и рекомендовать данную систему для планарного ориентирования ЖК-диполей в случае применения в дисплейной технике.

Благодарности

Авторы благодарят Н.Н. Рожкову (Карельский научный центр РАН, Петрозаводск) за предоставление наночастиц дисперсий шунгита.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B. Canimkurbey, C. Çakirlar, S.P. Mucur, M.Yasin, S. Berber, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **30** (20), 18384 (2019). DOI: 10.1007/s10854-019-02192-1
- [2] A. Fahmy, R.M. Khafagy, H. Elhaes, M.A. Ibrahim, *Biointerface Res. Appl. Chem.*, **10** (1), 4734 (2020). DOI: 10.33263/BRIAC101.734739
- [3] S.A. Yerişkin, Y.S. Asar, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32** (18), 22860 (2021). DOI: 10.1007/s10854-021-06763-z
- [4] Y. Sun, Z. Dong, Z. Ding, N. Wang, L. Sun, H. Wei, G.P. Wang, *Coatings*, **12** (10), 1599 (2022). DOI: 10.3390/coatings12101599
- [5] B. Zukowski, Y.G. dos Santos Mendonça, I.J.K. Tavares, R.D. Toledo Filho, *Materials*, **15** (8), 2808 (2022). DOI: 10.3390/ma15082808
- [6] С.С. Савко, Л.М. Игольникова, *Оптико-механическая промышленность*, № 1, 6 (1981).
- [7] О.В. Виноградова, И.М. Гапоненко, Ю.Е. Налбандян, С.С. Савко, В.И. Студёнов, Ю.Е. Усанов, *Оптико-механическая промышленность*, № 11, 41 (1989).
- [8] H. Alkhaldi, Z. Alshor, W. Albarqi, M. Alzahrani, M. Madani, *Mater. Technol.*, **56** (1), 19 (2022). DOI: 10.17222/mit.2021.293
- [9] H. Liu, H. Yang, K. Zhu, F. Peng, L. Guo, H. Qi, *Mater. Horiz.*, **9** (2), 815 (2022). DOI: 10.1039/d1mh01783g
- [10] D. Rahmadiawan, H. Abrial, R.M. Railis, I.C. Iby, M. Mahardika, D. Handayani, K.D. Natrana, D. Juliadmi, F. Akbar, *J. Compos. Sci.*, **6** (11), 337 (2022). DOI: 10.3390/jcs6110337
- [11] N.A. Sri Aprilia, A. Khalil H.P.S., N.G. Olaiya, A. Amin, C.K. Abdullah, S. Kamarazaman, Z. Zuhra, K. Rahmah, F. Fitriani, D.A. Gopakumar, *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.*, **38** (1), 21 (2022). DOI: 10.1177/14777606211038957
- [12] G. Rudko, A. Kovalchuk, V. Fediv, W.M. Chen, I.A. Buyanova, *Nanoscale Res. Lett.*, **10**, 81 (2015). DOI: 10.1186/s11671-015-0787-5
- [13] E.F. Sheka, N.N. Rozhkova, *Int. J. Smart Nano Mater.*, **5** (1), 1 (2014). DOI: 10.1080/19475411.2014.885913
- [14] V.E. Diyuk, O.V. Ishchenko, O.B. Loginova, L.M. Melnik, L.D. Kisterska, V.V. Garashchenko, S.O. Lisovenko, O.A. Beda, N.A. Tkachuk, O.Yu. Shevchenko, O.V. Turchun, *J. Superhard Mater.*, **41** (4), 221 (2019). DOI: 10.3103/S1063457619040026
- [15] Е.И. Теруков, А.А. Бабаев, А.Г. Ткачев, Д.В. Жилина, *ЖТФ*, **88** (7), 1075 (2018). DOI: 10.21883/JTF.2018.07.46181.2486 [E.I. Terukov, A.A. Babaev, A.G. Tkachev, D.V. Zhilina, *Tech. Phys.*, **63** (7), 1044 (2018). DOI: 10.1134/S1063784218070289].
- [16] Н.В. Ключникова, А.О. Пискарева, К.А. Урванов, С.А. Гордеев, И. Генев, *Вестн. БГТУ им. В.Г. Шухова*, № 2, 96 (2020). DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-2-96-105
- [17] Н.В. Каманина, С.В. Серов, Н.А. Шурпо, Н.Н. Рожкова, *Письма в ЖТФ*, **37** (20), 16 (2011). [N.V. Kamanina, S.V. Serov, N.A. Shurpo, N.N. Rozhkova, *Tech. Phys. Lett.*, **37** (10), 949 (2011). DOI: 10.1134/S1063785011100221].
- [18] N.V. Kamanina, S.V. Serov, N.A. Shurpo, S.V. Likhomanova, D.N. Timonin, P.V. Kuzhakov, N.N. Rozhkova, I.V. Kityk, K.J. Plucinski, D.P. Uskokovic, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **23** (8), 1538 (2012). DOI: 10.1007/s10854-012-0625-9