



(51) МПК  
*G02F 1/137* (2006.01)  
*B82B 1/00* (2006.01)  
*G02B 5/30* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2011136839/28, 05.09.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 05.09.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 05.09.2011

(43) Дата публикации заявки: 10.03.2013 Бюл. № 7

(45) Опубликовано: 10.11.2013 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
 поиске: RU 2405177 C2, 27.11.2010. US 2007003711  
 A1, 04.01.2007. JP 2011028264 A, 10.02.2011. US  
 2011128623 A1, 02.06.2011.

Адрес для переписки:

199034, Санкт-Петербург, Биржевая линия,  
 12, отд. "Фотофизика сред с нанообъектами"  
 ФГУП "НПК "ГОИ им. С.И. Вавилова",  
 д.физ.-мат.н. Н.В. Каманиной

(72) Автор(ы):

**Каманина Наталия Владимировна (RU),  
 Васильев Петр Яковлевич (RU),  
 Студёнов Владислав Игоревич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное унитарное  
 предприятие "Научно-производственная  
 корпорация "Государственный оптический  
 институт им. С.И. Вавилова" (ФГУП НПК  
 ГОИ) (RU),  
 Российская Федерация, от имени которой  
 выступает Министерство промышленности и  
 торговли Российской Федерации (RU)**

**(54) ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ ДЛЯ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА СПЕКТРА С  
 НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ  
 НАНОТРУБОК И НАНОВОЛОКОН**

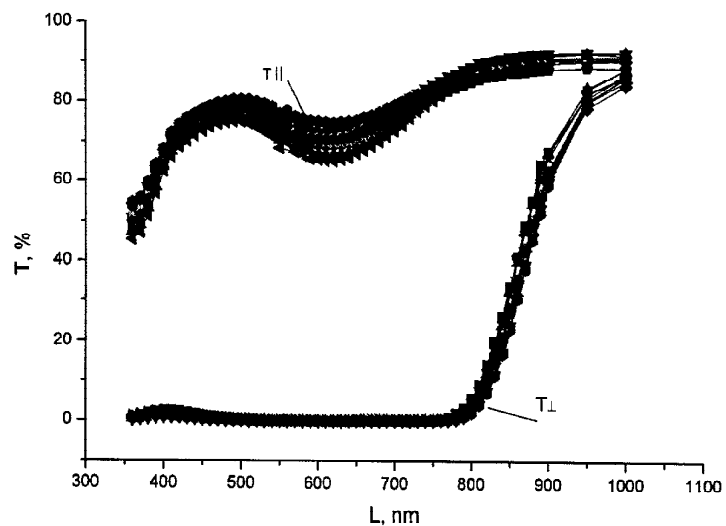
(57) Реферат:

Поляризационная пленка представляет собой пленку иодированного поливинилового спирта (ПВС) с нанесенной с двух сторон смесью из углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон, для нанесения которых используется лазерное напыление углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон при применении р-

ноляризованного излучения CO<sub>2</sub>-лазера на длине волны 10.6 микрометров, а также ориентирование осаждаемых наноструктур в электрическом поле напряженностью 50-200 В/м. Технический результат - удешевление материала поляризационной пленки, сохранение пропускания в видимом диапазоне спектра и увеличение поверхностной механической прочности. 1 ил., 1 табл.

RU 2 4 9 8 3 7 3 C 2

RU 2 4 9 8 3 7 3 C 2



Зависимости пропускания от длины волны для линейно (кривые  $T_{\parallel}$ ) и ортогонально (кривые  $T_{\perp}$ ) поляризованного света при структурировании поверхности плёнок смесью углеродных нанотрубок и нановолокон

Фиг.1

RU 2498373 C2

RU 2498373 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*G02F 1/137* (2006.01)  
*B82B 1/00* (2006.01)  
*G02B 5/30* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2011136839/28, 05.09.2011

(24) Effective date for property rights:  
05.09.2011

Priority:

(22) Date of filing: 05.09.2011

(43) Application published: 10.03.2013 Bull. 7

(45) Date of publication: 10.11.2013 Bull. 31

Mail address:

199034, Sankt-Peterburg, Birzhevaja linija, 12,  
otd. "Fotofizika sred s nanoob"ektami" FGUP  
"NPK "GOI im. S.I. Vavilova", d.fiz.-mat.n. N.V.  
Kamaninnoj

(72) Inventor(s):

**Kamanina Natalija Vladimirovna (RU),  
Vasil'ev Petr Jakovlevich (RU),  
Studenov Vladislav Igorevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe  
predpriyatje "Nauchno-proizvodstvennaja  
korporatsija "Gosudarstvennyj opticheskij  
institut im. S.I. Vavilova" (FGUP NPK GOI)  
(RU),  
Rossijskaja Federatsija , ot imeni kotoroj  
vystupaet Ministerstvo promyshlennosti i  
torgovli Rossijskoj Federatsii (RU)**

(54) **POLARISING FILMS FOR VISIBLE SPECTRUM RANGE HAVING NANOSTRUCTURED SURFACE BASED ON CARBON NANOTUBES AND NANOFIBRES**

(57) Abstract:

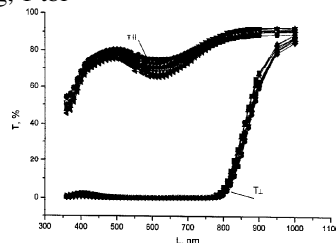
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: polarising film is a film of iodised polyvinyl alcohol with a mixture of carbon nanotubes and carbon nanofibres deposited on two sides by laser deposition using p-polarised radiation of a CO<sub>2</sub> laser at wavelength 10.6 mcm, as well as orientation the deposited nanostructures in an electric field with strength of 50-200 V/m.

EFFECT: cheaper material for making polarising film, preserving transmission in the visible spectrum

range and higher surface mechanical strength.

1 dwg, 1 tbl



Зависимости пропускания от длины волны для линейно (кривые T<sub>L</sub>) и ортогонально (кривые T<sub>⊥</sub>) поляризованного света при структурировании поверхности плёнок смесью углеродных нанотрубок и нановолокон  
Фиг.1

Решение задач дисплейной техники, систем телекоммуникаций, лазерной, биомедицинской техники, др. требует применения поляризационных устройств видимого диапазона спектра, причем таковых, которые легко бы встраивались в сложные оптоэлектронные устройства и системы.

Настоящее изобретение относится к области оптического приборостроения, лазерной, телекоммуникационной, дисплейной и биомедицинской техники, а также полезно при использовании в приборах защиты от засветок пилотов самолетов, защиты глаз сварщиков, медицинского персонала при использовании электрооптических, в том числе, жидкокристаллических элементов, функционирующих в скрещенных поляроидах - поляризационных пленках - для разделения параллельной и перпендикулярной компонент светового луча.

Устройство представляет собой структуру, состоящую из пленки иодированного поливинилового спирта (ПВС) и нанесенных с двух сторон углеродных одностенных нанотрубок и нановолокон. При функционировании данного устройства предлагается использовать поляризационные пленки как в параллельном, так и в скрещенном положении в зависимости от необходимости получения изначально светлого или черного поля.

Технический результат - существенное удешевление продукции за счет применения не чистых углеродных одно- и/или многостенных нанотрубок, а смеси нанотрубок с нановолокнами; сохранение пропускания в видимом диапазоне спектра и увеличение поверхностной механической прочности.

Изобретение относится к области оптоэлектроники, в частности к конструкции электро- и светоуправляемых жидкокристаллических пространственно-временных модуляторов света (ЖК-ПВМС), ограничителей и переключателей лазерного излучения, к конструкции дисплейных элементов, ЖК-экранов, к конструкции очков для сварщиков и пилотов самолетов, к конструкции визуализаторов биообъектов в микроскопах, др. [1-3], а также может быть рассмотрено как поляризационный элемент нового поколения с наноструктурированной поверхностью, позволяющей избежать процесса ламинирования поляроидов.

Известно, что функционирование поляризационного элемента связано с поперечностью электромагнитных волн. Основа работы такого поляризационного устройства обусловлена его способностью пропускать одну из компонент естественного света, параллельную оси поляризатора, и задерживать другую, ортогональную компоненту. Известны два способа создания таких поляризационных устройств. Первый основан на напылении металлических полос на полимерную основу и отражает и пропускает падающее излучение разной поляризации, соответственно. Второй основан на создании, например, полимерных йодно-поливиниловых поляризационных пленок, пропускающих, соответственно, параллельную компоненту падающего света и поглощающих - ортогональную компоненту. Таким образом, принцип действия йодно-поливинилового пленочного поляризатора основан на дихроизме поглощения анизотропных комплексов ПВС-йод.

Для предотвращения царапин и изгибов полимерной поляризационной пленки обычно ее заклеивают между стеклянными поверхностями или запрессовывают в триацетатцеллюлозу. Это позволяет сохранить форму пленок, что немаловажно в оптоэлектронных схемах для снижения аберраций в оптических каналах и получения неискаженного сигнала при работе дисплейных пикселей.

Известна конструкция поляризационной пленки, выбранная в качестве аналога [4], содержащего в качестве поляризационного элемента пленку поливинилового спирта

(ПВС), заклеенную между силикатными стеклами К8 с помощью акрилового клея или клея бальзамин-М. Поляризационная пленка функционировала в видимом диапазоне спектра с разным уровнем пропускания в зависимости от состава и условий синтеза. Недостатком данной конструкции поляризационной пленки явилось недостаточное пропускание параллельной компоненты света (на уровне 40%) в области 400-750 нм и плохая механическая прочность самой пленки, что вынуждало размещать ее между стеклами, увеличивая число границ раздела сред, а, следовательно, величину потерь Френеля на отражение. Это затрудняет применение устройства, выбранного в качестве аналога, в лазерных, телевизионных, дисплейных, микроскопических, др. системах.

Известна конструкция поляризационной пленки, выбранная в качестве прототипа [5], содержащего в качестве поляризационного элемента пленку сополимера ПВС, заклеенную в триацетатцеллюлозу, что позволяло обеспечивать высокую равномерность по толщине и плоскостности. Было достигнуто увеличение пропускания для параллельной компоненты света на уровне 40-55%, что выше, чем в поляризационной пленке, выбранной в качестве аналога. Недостатком данной конструкции пленочного поляризатора явилось недостаточное сопротивление деформируемости пленки, что снижало поверхностную механическую прочность, а также наличие нескольких границ раздела [5], что также вело к увеличению потерь на отражении при работе поляризатора.

Известна конструкция поляризационной пленки, выбранная дополнительно, также в качестве прототипа [6], где для повышения пропускания параллельной компоненты света использовались одностенные углеродные нанотрубки. Недостатком данной конструкции [6] явилось использование для процесса повышения пропускания и упрочнения поверхности поляризационных пленок чистых углеродных одностенных нанотрубок, что существенно повышает стоимость изготавливаемых изделий.

Техническим результатом изобретения является удешевление в 2 раза продукции, сохранение пропускания параллельной компоненты света и повышение поверхностной механической прочности.

Указанный результат достигается наноструктурированием поверхности пленок смесью углеродных нанотрубок и нановолокон. Указанный результат достигается тем, что нанесение на поверхность поляризационных пленок смеси углеродных нанотрубок и нановолокон требует применение углеродного материала, синтез которого связан с существенно меньшими затратами, чем синтез одностенных нанотрубок. Стоимость смеси углеродных нанотрубок с углеродными нановолокнами, как в отечественном производстве, так и на мировых рынках, по крайней мере в 2 и более раз меньше, чем стоимость чистых углеродных одностенных и многостенных нанотрубок. Кроме того, уменьшается число дефектных областей, связанных с неравномерностью распределения и разностью высоты одностенных или многостенных углеродных нанотрубок, сепарировать которые достаточно трудно; данные дефектных области заполняются смесью углеродных нанотрубок с нановолокнами с высокой поверхностной площадью. Уменьшение числа дефектных областей ведет к увеличению механической прочности. Сохранение спектральных характеристик обеспечивается малостью показателя преломления смеси углеродных нанотрубок и нановолокон. В спектральной области длин волн 400-750 нм пленки обеспечивают пропускание параллельной компоненты света на уровне 70%. Повышение поверхностной механической прочности обусловлено ковалентной привязкой углеродных нанообъектов к поверхности пленок, что обеспечивает

упрочнение поверхности за счет встраивания в поверхность большого количества труднорастворимых С-С связей от углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон. Замена ламинирования поляризационных пленок при их заклеивании в стекло К8 или запрессовывании в триацетатцеллюлозу процессом лазерного нанесения ориентированных в электрическом поле нанообъектов из смеси углеродных нанотрубок и нановолокон обеспечивает отсутствие царапин и дефектов на поверхности пленок, что делает их более функционально пригодными в приборах микроскопии, лазерных системах коррекции аберраций, дисплейной и медицинской технике.

Сравнительный анализ с прототипом показывает, что заявляемая поляризационная пленка отличается тем, что для удешевления поляризационной пленки с наноструктурированной поверхностью, сохранения пропускания в видимом диапазоне спектра и повышения механической прочности используется тот же состав иодированного поливинилового спирта, но при нанесении нанообъектов на поверхность пленки используется наноструктурирование поверхности пленок смесью углеродных нанотрубок и нановолокон путем их лазерного нанесения на поверхность пленок и ориентированием нанообъектов в электрическом поле. Таким образом, заявляемое устройство соответствует критерию «новизна».

Изобретение поясняется чертежом, на котором представлены зависимости пропускания от длины волны для параллельной и ортогональной компонент (фиг.1) и таблицей сравнительных данных по увеличению механической прочности (Таблица 1).

Итак, предлагаемая поляризационная пленка с пропусканием, указанным на фиг.1, представляет собой однородную структуру, состоящую из слоя иодированного поливинилового спирта толщиной 60-80 микрон и нанесенных на обе поверхности пленки слоя из смеси углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон толщиной ~0.05-0.05 мкм, напыляемых в вакууме лазерным способом при приложении ориентирующего электрического поля напряженностью 50-200 В/м.

Измерения пропускания пленок без нанесения нанотрубок и при их нанесении на поверхность пленок показывают сохранение пропускания наноструктурированной пленки в видимой области спектра для параллельной компоненты света (фиг.1, кривые  $T_{||}$ ) и сохранение минимального пропускания для ортогональной компоненты света (фиг.1, кривые  $T_{\perp}$ ).

Таким образом, йодно-поливиниловые поляризационные пленки делались по традиционной технологии с учетом новизны, связанной с наноструктурирование поверхности пленок смесью углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон.

Сущность традиционной технологии заключается в растяжении при комнатной температуре увлажненной, немного поддубленной и йодированной в растворе йода с йодистым калием поливиниловой пленки из высокомолекулярного поливинилового спирта. Для поставленной цели используется высокомолекулярный ПВС с малым содержанием ацетатных групп. Отфильтрованный и отстоявшийся раствор ПВС разливается на чистые полированные (без царапин и оптических дефектов) стекла, помещенные на столики в специальном сушильном шкафу. Стекла нивелированы по уровню. После высыхания пленки снимаются со стекол. Проводится увлажнение заготовок поливиниловых пленок в парах воды в закрытом сосуде при комнатной температуре. Далее осуществляется дубление увлажненных заготовок поливиниловых пленок в растворе борной кислоты при комнатной температуре, а затем - окрашивание поддубленных заготовок поливиниловых пленок в водном растворе йода с йодистым калием при соотношении:  $J_2/KJ=1/1.1$ . Технологический процесс

ведется при комнатной температуре. Времена дублирования и йодирования подбираются экспериментально для достижения требуемых параметров поляроидов. Растяжение увлажненной и окрашенной поливиниловой пленки в специальной растяжной машине с ручным приводом при комнатной температуре до величины растяжения не менее 3.5 раз по отношению к начальной длине пленки, закрепленной для растяжения. Сушка поляризационной пленки в растянутом состоянии в специальных растяжных рамках при комнатной температуре. После сушки получается эластичная поляризационная пленка серого цвета, поляризующая свет в широкой области спектра 280-800 нм.

Сущность новизны в технологическом цикле заключается в наноструктурировании поверхности йодно-поливиниловой поляризационной пленки смесью углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон. Для этого используется лазерное напыление углеродных нанообъектов при применении р-поляризованного излучения CO<sub>2</sub>-лазера на длине волны 10.6 микронетров, а также ориентирование осаждаемой смеси из углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон в электрическом поле напряженностью 50-200 В/м.

Указанное усовершенствование в применении наноструктурирования поверхности поляризационных пленок смесью углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон, ранее используемое только для увеличения лазерной и механической прочности проводящих слоев и мягких материалов УФ и ИК-диапазона, улучшению фоторефрактивных свойств органических нанокомпозитов [7], привело к удешевлению материала поляризационной пленки в 2 раза, сохранению пропускания в видимой области спектра для параллельной компоненты света - за счет малости показателя преломления углеродных нанотрубок, и увеличению в 2.5 раза поверхностной механической прочности поляризационных пленок, предотвращающее деформируемость пленок - за счет встраивания в поверхность трудноразрушимых С-С связей от углеродных нанообъектов.

Указанное усовершенствование позволило расширить область применения пленок в гражданском приборостроении, связанном с производством микроскопической, дисплейной, медицинской техники, а также в системах записи-считывания оптической информации, переключения потоков излучения, в телекоммуникационных, и лазерных системах и комплексах.

Источники информации

1. Васильев А.А., Касасент Д., Компанец И.П., Парфенов А.В. Пространственные модуляторы света, - М.: Радио и связь. 1987, 320 с.

2. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: ВО "Наука", 1994. 214 с.

3. Каманина Н.В., Соме Л.Н., Тарасов А.А. «Коррекция фазовых аберраций голографическим методом с применением жидкокристаллических пространственных модуляторов света», Оптика и спектроскопия, т.68, №3, с.691-693, 1990.

4. Савко С.С, Игольникова Л.М. «Влияние солнечного облучения на стабильность поляризационных светофильтров», Опτικο-механическая промышленность, №1, с.6-96 1981.

5. Виноградова О.В., Гапоненко И.М., Налбандян Ю.Е., Савко С.С., Студенов В.И., Учанов Ю.Е. «Повышение термо- и влагостойкости поляризационных пленок», Опτικο-механическая промышленность, №11, с.41-43, 1989.

6. Н.В. Каманина, П.Я. Васильев, В.И. Студенов, «Тонкопленочные поляризаторы для видимого диапазона спектра с наноструктурированной поверхностью на основе углеродных нанотрубок», Письма в ЖТФ, том 36, вып.15, 2010.

7. N.V. Kamanina, N.A. Shurpo, S.V. Likhomanova, D.N. Timonin, S.V. Serov, O.V. Barinov, P.Ya. Vasilyev, V.I. Studeonov, N.N. Rozhkova, V.E. Vaganov, I.V. Mishakov, A.A. Artukh, L.A. Chernozatonskii, "Features of the nanostructured composites", Proceedings of the tenth Israeli-Russian Bi-National Workshop 2011 "The Optimization of the Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, Nano- and Amorphous Materials", Israel Academy of Science and Humanities and the Russian Academy of Science; 20 June - 23 June, 2011, p.77-85.

Таблица 1

Сравнительные данные по микротвердости для чистых и наноструктурированных тонких поляризационных пленок на основе йодно-поливинилспиртовых композиций при наноструктурировании поверхности смесью углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон

Исследуемая система/число измерений	Микротвердость, Па $\times 10^9$							Среднее значение	Коэффициент увеличения микротвердости
	1	2	3	4	5	6	7		
Чистая матричная поляризационная пленка	0.191	0.154	0.148	0.175	0.182	0.182	0.154	0.1694	2.587
Наноструктурированная поляризационная пленка	0.492	0.458	0.458	0.402	0.376	0.354	0.558	0.4383	

### Формула изобретения

Поляризационная йодно-поливинилспиртовая пленка для микроскопии, дисплейной, лазерной, телевизионной, медицинской техники, для оптимизации конструкции свето- и электроуправляемых пространственно-временных модуляторов света, ограничителей, переключателей лазерного излучения, систем защиты глаз сварщиков, пилотов самолетов, содержащая в качестве поляризационной основы йодированный поливиниловый спирт с малым содержанием ацетатных групп, отличающаяся тем, что для удешевления материала поляризационной пленки, сохранения пропускания в видимом диапазоне спектра и увеличения поверхностной механической прочности обе поверхности пленки наноструктурированы смесью углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон путем их лазерного нанесения на поверхность пленки с помощью CO<sub>2</sub>-лазера и ориентированием наноструктур в электрическом поле напряженностью 50-200 В/м.