

Сафонов В.В.

# ФОТОХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ И КРАСИТЕЛЕЙ



НОТ

Сафонов В.В.

# ФОТОХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ И КРАСИТЕЛЕЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО



НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ и ТЕХНОЛОГИИ

Санкт-Петербург, 2014

**УДК 544.52**

**ББК 35.74**

**C22**

C22 Сафонов В.В. **Фотохимия полимеров и красителей.** — СПб: Научные основы и технологии, 2014. — 296 стр., ил.

ISBN 978-5-91703-042-5

В книге изложены современные представления о фотохимических процессах, протекающих в полимерах и красителях. Приведен большой теоретический и экспериментальный материал по взаимодействию полимеров и красителей с квантами света, светостабилизацией полимеров, красителей фототехнологией использования полимеров и красителей созданных источников, света, фоторезистов, дисплеев, УФ-красок, люминофорных полимерных покрытий, фотокатализа красителей.

Особое внимание уделено физико-химическому механизму протекающих процессов.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников отраслей промышленности, разрабатывающих и эксплуатирующих изделия из полимерных материалов, красителей, экологов, а также для аспирантов и студентов химических, физических и энергетических факультетов и вузов.

УДК 544.52

ББК 35.11.0

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ISBN 978-5-91703-042-5

© Сафонов В.В., 2014

© Изд-во «Научные основы и технологии», 2014

# Содержание

<b>Введение</b> . . . . .	5
<b>Глава 1. Природа и свойства света</b> . . . . .	8
1.1. Электронные переходы в фотохимических процессах . . . . .	12
1.2. Теория цветности органических соединений . . . . .	17
1.3. Поглощение света органическими красителями . . . . .	18
Литература к главе 1 . . . . .	20
<b>Глава 2. Возбужденное состояние молекул и пути их дезактивации</b> . . . . .	21
2.1. Квантовый выход фотохимических реакций . . . . .	25
2.2. Хемилюминесценция . . . . .	26
2.3. Фотохромный и электрохромный эффект . . . . .	30
2.4. Зрение как фотохромный процесс . . . . .	50
2.5. Лазеры на красителях . . . . .	53
Литература к главе 2 . . . . .	56
<b>Глава 3. Фотопроцессы в полимерах</b> . . . . .	58
3.1. Особенности строения полимеров . . . . .	58
3.2. Фотостарение полимеров . . . . .	63
3.3. Светостабилизация полимеров . . . . .	72
3.4. Полимерные полупроводники . . . . .	86
3.5. Полимерные транзисторы . . . . .	93
3.6. Полимерные преобразователи энергии света . . . . .	94
3.7. Фотопроцессы в жидких кристаллических полимерах . . . . .	96
3.8. Солнечные батареи, сенсоры . . . . .	106
3.9. Сенсibilизация полимеров красителями . . . . .	115
3.10. Ускорение фоторазрушения полимеров . . . . .	116
3.11. Фотолитография . . . . .	118
3.12. Ксерокопирование . . . . .	127
Литература к главе 3 . . . . .	130
<b>Глава 4. Фотопревращения органических красителей</b> . . . . .	133
4.1. Фотоокисление красителей . . . . .	133
4.2. Механизм выцветания красителей . . . . .	136

4.3. Фотодеструкция окрашенного волокна . . . . .	151
4.4. Методы оценки светостойкости . . . . .	152
4.5. Способы светостабилизации красителей. . . . .	155
4.6. Фотокатализ красителей . . . . .	160
4.7. Оптические отбеливатели . . . . .	167
Литература к главе 4 . . . . .	182
<b>Глава 5. Фотоотверждение полимерных покрытий. Ультрафиолетовые краски. . . . .</b>	<b>185</b>
5.1. Механизмы действия УФ-красок . . . . .	210
5.2. Нанотехнологии и наноматериалы для полимерных покрытий . . . . .	213
5.3. Наночастицы как новый класс окрашивающих компонентов . . . . .	215
5.4. Влияние природы связующего на устойчивость окраски к свету. . . . .	229
5.5. Нанопигменты на основе смесей красителей . . . . .	230
5.6. Особенности УФ-фиксации окраски в присутствии нанопигментов . . . . .	245
5.7. Устойчивость окраски при УФ-отверждении . . . . .	247
5.8. Реология УФ-красок на основе нанопигментов. . . . .	248
5.9. Эмульсионные УФ-краски. . . . .	249
Литература к главе 5 . . . . .	253
<b>Глава 6. Люминесцирующие полимерные покрытия . . . . .</b>	<b>259</b>
6.1. Технология колорирования полимерных материалов с помощью люминесцирующих кремнийорганических покрытий . . . . .	271
6.2. Влияние конъюгатов РЗЭ на поверхность целлюлозной пленки . . . . .	276
6.3. Физико-механические свойства окрашенных образцов . . . . .	285
Литература к главе 6 . . . . .	288
<b>Заключение. . . . .</b>	<b>293</b>
<b>Приложение . . . . .</b>	<b>294</b>
Основные соотношения . . . . .	294

# Введение

Солнечная энергия, не считая ядерных процессов, является, в конечном счете, основной, если не единственной прямой или опосредованной формой энергии, выражающейся в самых разнообразных процессах: энергетике, химии, физики, биологии, медицины и многих других. Поэтому изучение взаимодействия между квантами света и материалами всегда вызывает интерес у исследователей. С другой стороны, в настоящее время полимерные материалы занимают важное место в фотолитографии, микроэлектронике, источниках света, ксероксах, множительной технике, цифровых фото- и видеокамерах, дисплеях, используемых как в технических целях, так и в быту. Красители с этой точки зрения являются сопряженными с полимерами объектами, своеобразными «антеннами», воспринимаемыми как кванты спектра в видимой области солнечного света.

Широкое применение полимеров в различных областях вызывает необходимость их защиты от света, а, значит, изучения теоретических подходов и практической технологии светостабилизации.

Многие полимеры, например, виниловые, образуют с красителями или родственными соединениями комплексы с переносом заряда, способные изменять электропроводимость и другие свойства в электрических полях и различных участках спектра по различным механизмам, что дало возможность использовать такие комплексы для создания промышленных копирующих устройств, дисплеев, фотолитографии, фото- и видеокамер и для других целей.

При этом и сами по себе красители важны в теоретическом и практическом смысле, они влияют на нашу жизнь, прежде всего благодаря их способности вызывать те или иные ощущения через зрение человека.

Во многих проводящих полимерах и красителях имеются сопряженные участки молекул, введенные при синтезе полимеров или допирующие молекулами красителей —  $J$ -агрегаты, на которые обратили внимание исследователи, создавшие на этих принципах новые источники света или другие системы с применением наноразмерных частиц. Поэтому представлялось важным обобщение этих знаний, и их интерпретация в области фотохимии и фотофизики в этих субстратах.

Методики экспериментов в книге не приводятся, поскольку они есть в оригинальных статьях, но предполагается, что читатель имеет химическую подготовку.

В работе использовались как литературные, так и полученные автором с сотрудниками данные.

Курсы по фотохимии, как правило, не читаются в химико-технологических вузах, поэтому для читателя, интересующегося проблемами фотохимии, возникла необходимость в идеологии фотохимии, начиная с определений и заканчивая физическими закономерностями.

Хотя, начиная с монографии А.Н. Теренина «Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений» в 1967 г., было выпущено много замечательных книг по фотохимии процессов, в этой работе автор старался привлечь внимание к химическим аспектам применения фотопроцессов в полимерах и красителях в современных фототехнологиях, имеющих большое потенциальное и реализованное значение в различных областях техники и технологии, от космоса до косметики.

Одним из перспективных направлений развития фототехнологий является фотоотверждение олигомеров. Оно позволяет не только экономить энергию фиксации полимеров в разы или десятки раз по сравнению с термофиксацией, но и получать изделия практически любой формы, композиты. Особую значимость такой технологии придает использование наноматериалов, что позволяет реализовать синергический эффект. Перспективными представляются и люминесцирующие полимерные покрытия, находящие применение в различных областях. Фототехнологии находят применение и в экологически чистых технологиях очистки сточных вод от окрашенных соединений.

Нельзя не отметить и роли жидкокристаллических полимеров, меняющих свои оптические свойства и цвет в зависимости от внешних условий, что используется в дисплеях, для определения температуры и др.

Мы не стремились отразить в тексте все работы, их достаточно много и в теоретическом плане, и в техническом. В Интернете по запросу *Chemical Abstracts Service* можно найти тысячи статей по всем направлениям фотохимии. Упоминаются, главным образом, базовые публикации, являющиеся определенным этапом в развитии современных представлений в области фундаментальной и прикладной фотохимии полимеров и красителей.

Фотохимия — отрасль химии, изучающая превращения различных материалов под действием квантов света. При этом молекула вещества — как первичный акт — переходит в новое, возбужденное состояние, отличающееся по квантово-энергетической и химической активности от основного состояния. Фотохимию можно назвать химией возбужденного состояния с избыточной энергией. Но может ли электрон какой-либо молекулы накапливать (аккумулировать) энергию по частям? Оказывается, нет, и закон Штарка-Эйнштейна гласит: если образец поглощает излучение, то каждый квант поглощенного излучения возбуждает одну частицу. Получаемая молекулой энергия кванта света превышает типичные значения энергии активации термических реакций.

Расчет энергии кванта света в видимой и особенно в УФ-области показывает его возможность превышения энергии связи в органических молекулах, составляющей 250–500 кДж/моль.

Фотохимия является пограничной наукой от физики до биохимии и технологии. Поэтому фотохимия включает в себя различные разделы науки и техники: свойства света, его взаимодействия с веществом (спектроскопия), структура и свойства возбужденных состояний (фотофизика), химии в целом.

В первой главе приведены основные данные об электромагнитной волновой природе света, основы современной теории молекулярных орбиталей, электронных переходах, поляризации света, а также теории цветности органических соединений.

Вторая глава посвящена первичному процессу поглощения квантов света полимерами и органическими красителями, основным путям дезактивации возбужденных состояний молекул полимеров и красителей, явлениям хемилюминесценции, фотохромным и электрохромным явлениям, на основе которых разработаны технологии по созданию промышленных систем источников света, множительной техники, микроэлектроники и других ведущих отраслей.

Материал третьей главы связан с фотопроцессами, протекающими в полимерах под действием фотонов, и изложены более детально фототехнологии полимерных преобразователей энергии света в электрических полях, в том числе для жидкокристаллических цветных полимерных систем — дисплеев, фото-видеокамер, фотолиитографии и др.

Вопросам различных аспектов взаимодействия квантов света с красителями посвящена глава 4. Особое внимание, как и во всех главах, было уделено механизмам действия квантов света на молекулы красителей, способам светостабилизации окрашенных поверхностей, а также экологическим аспектам удаления красителей в сточных водах, оптическим отбеливателям.

Глава 5 отражает теоретический и накопленный практический материал по фотоотверждению различных полимерных поверхностей с использованием ультрафиолетовых красок, этот способ широко используется в различных отраслях, в том числе автомобильной промышленности. В книге достаточно детально дается не только химизм, но и практическая технология окрашивания при помощи полимерных композиций.

В последней, шестой главе также приведен материал по люминесцирующим покрытиям поверхностей полимерными кремнийорганическими композициями на основе силоксанов и силозанов с введением ионов редкоземельных металлов. Такой подход, как представляется, дает не только высокие светоизлучающие характеристики, превосходящие зарубежные аналоги, но и высокую адгезию к полимерной подложке, хорошие гидрофобные свойства и упрочняет сам материал.

Во всех главах особое внимание было уделено химизму протекающих процессов. В конце каждой главы приведен список литературы.

Автор будет благодарен за конструктивные замечания.



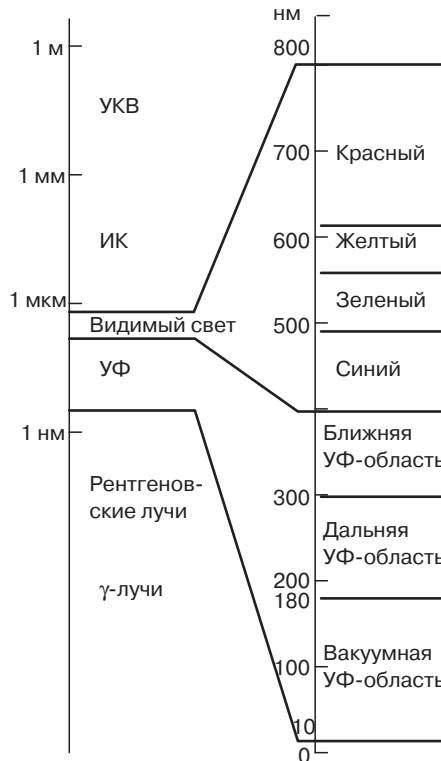
# Глава 1. Природа и свойства света

Свет — часть спектра электромагнитного излучения с определенной частотой  $\nu$  ( $\text{см}^{-1}$ , Гц), или длиной волны  $\lambda$  (нм). Эти величины связаны соотношением:

$$\nu = C/\lambda,$$

где  $C = 2,99792 \times 10^{10}$  см/с — скорость света в вакууме.

На рис. 1.1 представлена логарифмическая схема основных видов электромагнитных излучений, включая видимый и УФ-диапазон.



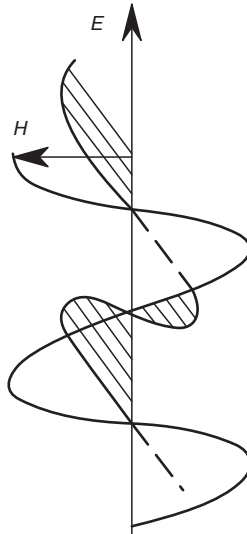
**Рис. 1.1.** Длины волн электромагнитного излучения различных видов в логарифмическом масштабе (слева). Область видимого и УФ-света в линейном масштабе (справа)

Электромагнитное излучение обладает свойствами как потока корпускулярных частиц, так и волн. Поэтому кванты света представляют собой элементарные частицы, не обладающие массой покоя, но обладающие импульсами. Их также называют фотонами. Распространение световых волн можно рассматривать как процесс расширения электромагнитных полей.

Вектор напряженности электрического и магнитного полей (они колеблются во взаимно перпендикулярных плоскостях) называют направлением колебаний световой волны (рис. 1.2). Свет Солнца не обладает предпочтительным направлением; говорят, он не поляризован. Используя специальные устройства-поляризаторы, можно выделить лучи с определенной направленностью. Степень поляризации выражается формулой:

$$P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}),$$

где  $I_{\parallel}$  и  $I_{\perp}$  — интенсивность света, параллельного и перпендикулярного направления поляризации. Использование поляризованного света важно при изучении процессов поглощения и излучения света ориентированными молекулами, например, жидкокристаллическими полимерами.



**Рис. 1.2.** Схематическое изображение электромагнитной волны

При проникновении света в среду его интенсивность уменьшается, то есть свет частично поглощается этой средой. Закономерность поглощения описывается законом Бугера (рис. 1.3).

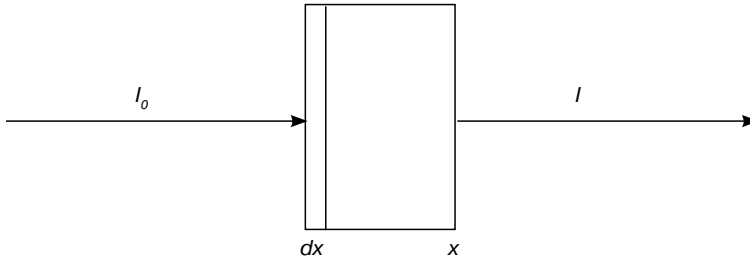
$$-dI = \epsilon c I dx$$

или при интегрировании:

$$\lg(I_0/I) = \epsilon c x = D,$$

где  $dI$  — уменьшение интенсивности  $I$ ;  $x$  — толщина слоя раствора;  $\epsilon$  — молярный коэффициент экстинкции, л/моль×см;  $c$  — концентрация поглощаемого вещества, моль/л.

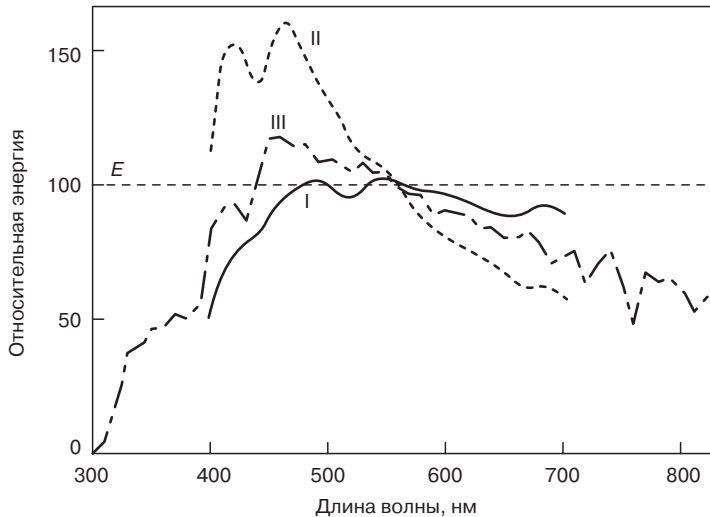
Величину  $D$  называют оптической плотностью.



**Рис. 1.3.** К выводу закона Бугера:  $I_0$  — интенсивность падающего света;  $I$  — интенсивность прошедшего света

### Источники света

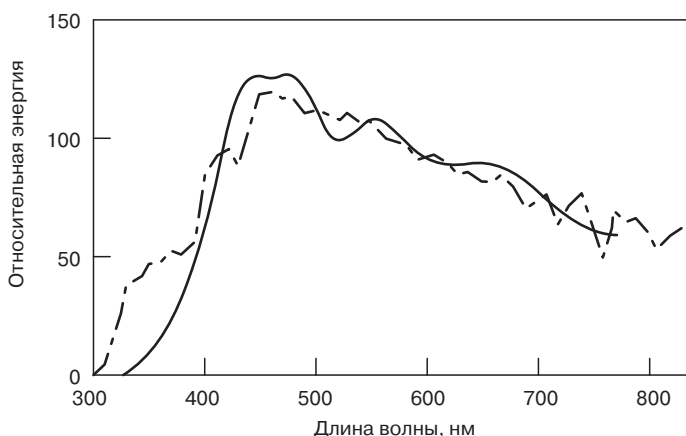
Основным источником света является Солнце, спектр излучения которого представлен на рис. 1.4 [1].



**Рис. 1.4.** Спектральный состав прямого солнечного света (I) и света северного неба (II). Для сравнения представлены кривая (III) для изучения  $D_{65}$  МКО и прямая  $E$  для равноэнергетического распределения. Кривые относительного спектрального распределения энергии. Кривые I и II основываются на наблюдениях, проведенных в Кливленде, штат Огайо [1]

На рис. 1.4 представлены типичные кривые спектрального распределения прямого солнечного света 1 и света северного неба 2, измеренного под углом  $45^\circ$  к горизонту в Кливленде, штат Огайо. Эти две кривые можно сравнить со стандартной кривой 3 излучения  $D_{65}$  МКО, которая представляет типичную фазу дневного света. Видно, что при длине волны 560 нм кривые пересекаются, уровень энергии света от каждого источника принят за 100, и энергия в любой другой длине волны указывается по отношению к нему. Стандартные источники света необходимы, поскольку воспринимаемые цвета предметов меняются с освещением. Эти стандарты называются излучениями МКО. Наиболее распространенным источником являются излучение  $D_{65}$  МКО (рис. 1.5).

Чувствительность человеческого глаза к яркости монохроматического цвета возрастает с увеличением длины волны, достигая максимума около 555 нм, а затем уменьшается, до нулевого значения при  $\lambda = 780$  нм.



**Рис. 1.5.** Кривые относительного спектрального распределения энергии. Излучения  $D_{65}$  МКО (---) и С МКО (—) [2]

Выделяют три основных типа источника света: тепловые, газоразрядные и лазерные.

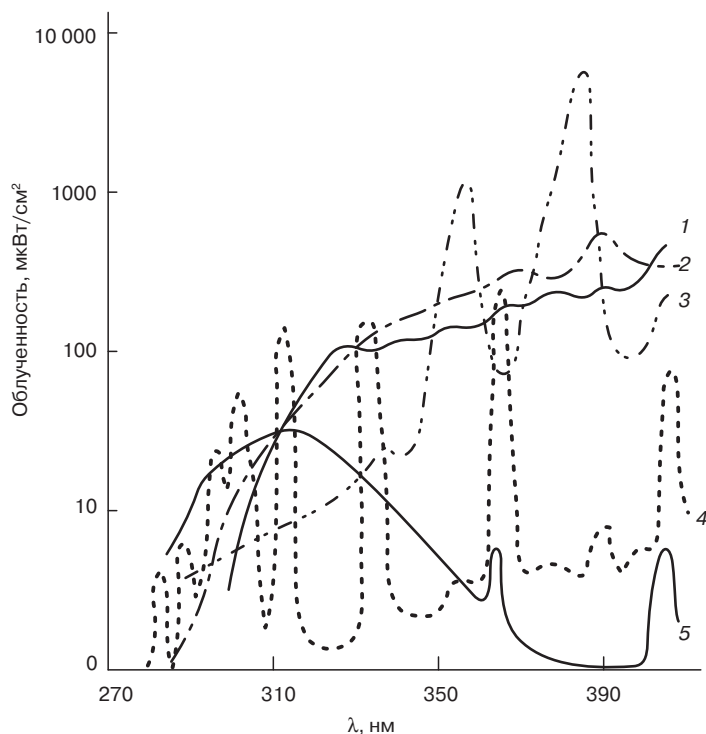
Тепловые источники излучают непрерывный спектр (рис. 1.6). При газоразрядных источниках образуется линейчатый спектр, а при лазерных источниках — спектр со строго определенной длиной волны.

Энергия кванта света выражается уравнением Планка-Эйнштейна:

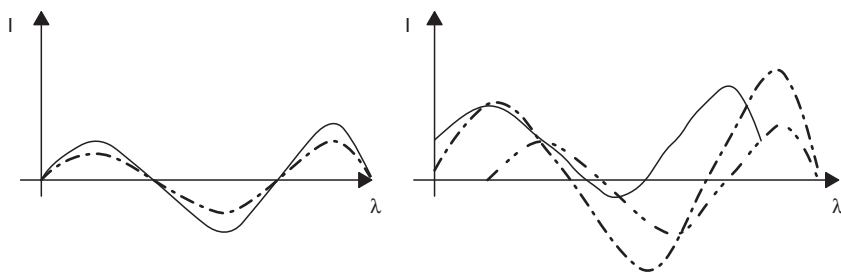
$$E = h\nu = hc/\lambda,$$

где  $h$  — постоянная Планка.

Поток лазерного излучения состоит из параллельных лучей обычно одной или двух длин волн. Свет лазера «когерентен», то есть волны идут «шаг в шаг» (разность фаз состояния), в то время как в обычном свете группы волн находятся в различных фазах (рис. 1.7).



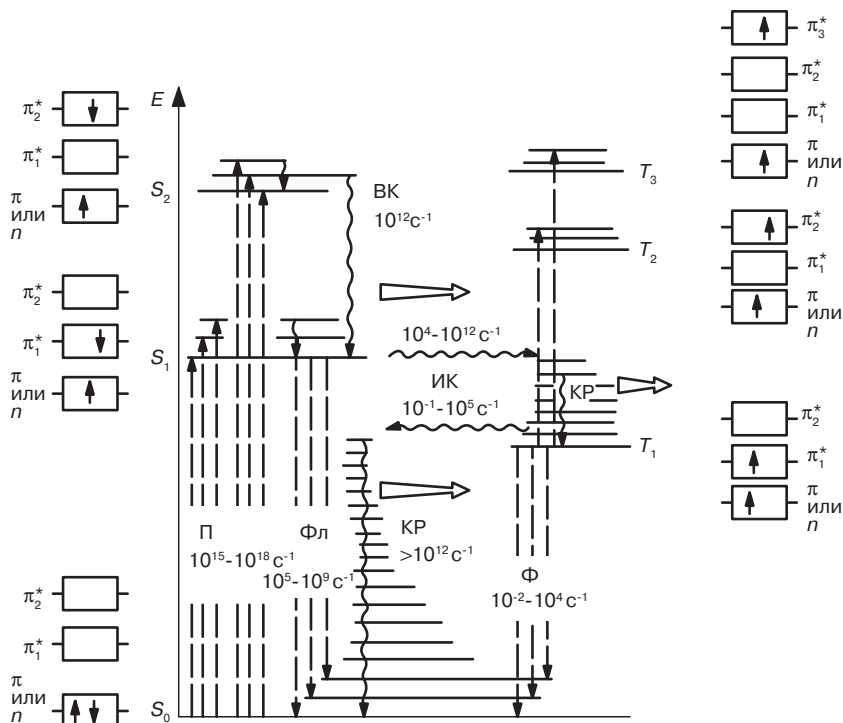
**Рис. 1.6.** Спектральное распределение излучения источников света: 1 — солнечный свет; 2 — ксеноновая лампа; 3 — угольная дуга; 4 — ртутная лампа; 5 — флуоресцентная лампа



**Рис. 1.7.** Группы волн в различных фазах

## 1.1. Электронные переходы в фотохимических процессах

Фотохимические реакции, как было показано выше, вызваны первичным актом поглощения квантов света в видимой и УФ-области внешними электронами. Схема поглощения и вторичные эффекты представлены на схеме Яблонского (рис. 1.8) [3]:



**Рис. 1.8.** Электронно-колебательные состояния, процессы возбуждения и дезактивации для органической молекулы (диаграмма Яблонского): П — поглощение; Фл — флуоресценция; Ф — фосфоресценция; КР — колебательная релаксация; ВК — внутренняя конверсия; ИК — интеркомбинационная конверсия;  $\rightarrow$  — излучательные процессы;  $\rightarrow$  — безызлучательные процессы;  $\triangleright$  — фотореакции;  $\text{---}$  — колебательные уровни (цифрами указаны ориентировочные значения констант скоростей соответствующих процессов)

Для уяснения процессов электронных переходов необходимо остановиться на основных положениях теории молекулярных орбиталей.

### Метод молекулярных орбиталей

Метод молекулярных орбиталей является приближенным квантово-химическим методом рассмотрения молекул. Электроны, обладая волновыми свойствами, могут быть описаны волновыми функциями согласно Шредингеру [4]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

где  $\Psi$  — волновая функция,  $\hat{H}$  — оператор Гамильтона,  $E$  — полная энергия электрона, Так как решение уравнения Шредингера для молекул практически невозможно, то используют простейшее приближение, состоящее в том, что искомая многоэлектронная функция представляется в виде произведения одноэлектронных функций, каждая из которых зависит от координат только одного электрона.

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, x_N, y_N, z_N) = \prod_{i=1}^N \Psi(x_i, y_i, z_i).$$

Это решение намного проще, но для сложных молекул вводится еще допущение, что при решении уравнения для одноэлектронных волновых функций последние отыскиваются в заранее постулированной форме — в виде линейных комбинаций атомных орбиталей:

$$\Psi_k = \sum_i C_i \varphi_i,$$

где  $\varphi_i$  — атомная орбиталь;  $C_{ik}$  — коэффициент при ней в МО  $\Psi_k$ .

Согласно этой теории при образовании химической связи количество атомных орбиталей (электронных волновых функций) соответствует количеству образующихся молекулярных орбиталей (МО) как линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО), но при этом электронная плотность может либо усиливаться с понижением энергии, образуя связывающие орбитали, либо, наоборот, ослабевать, образуя разрыхляющие орбитали (рис. 1.9).

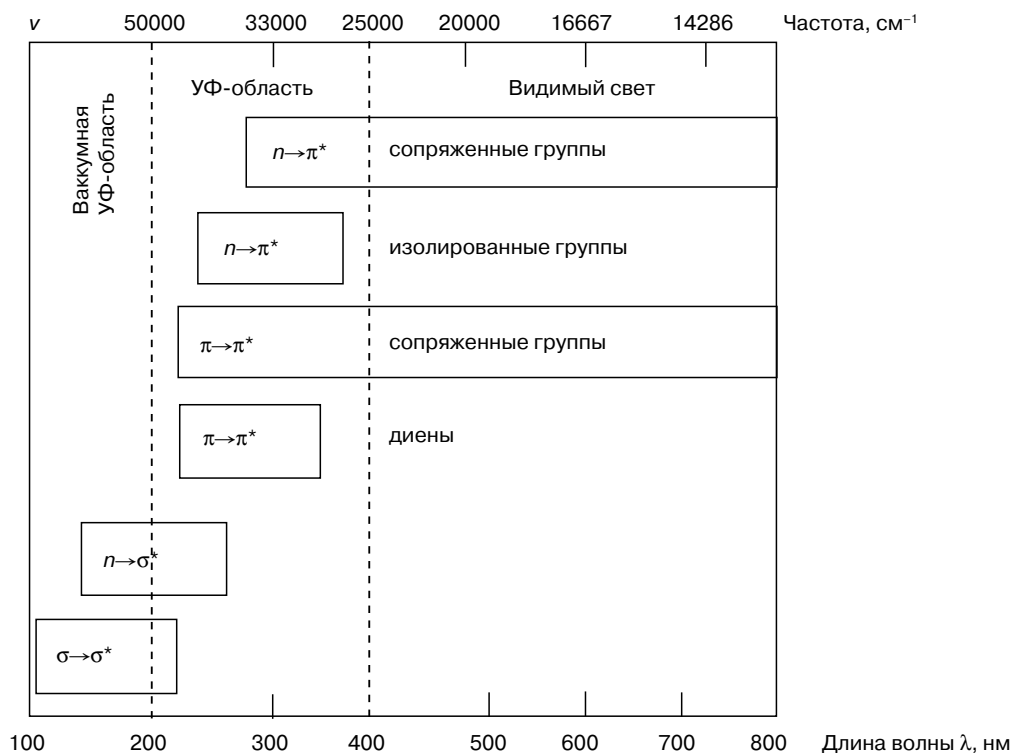
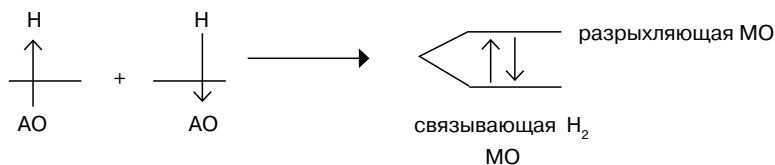


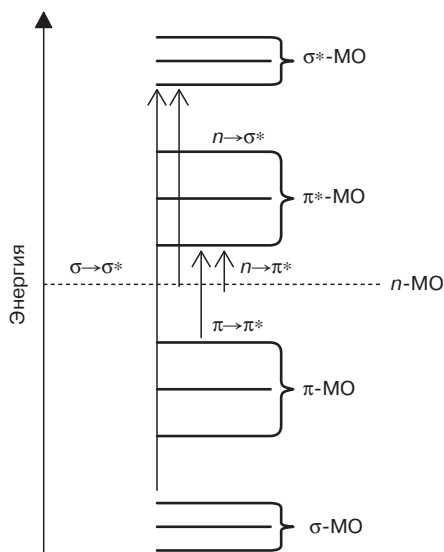
Рис. 1.9. Области поглощения, вызываемого электронными переходами различных типов

На примере образования молекулы водорода



При этом могут образовываться  $\sigma$ -связи, где электронная плотность максимально находится на линии, соединяющей ядро атомов,  $\pi$ -связи, у которых максимальная электронная плотность находится не на линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, а также свободные, несвязанные электронные пары, которые в первом приближении не вносят вклада в устойчивость молекулы.

Таким образом, в соответствии с минимальной энергией в первую очередь «заселяются» сначала связывающие, а уже затем разрыхляющие орбитали. Спин электрона в соответствии с законом сохранения спина, как правило, сохраняется, хотя у него и бывают исключения. Общая схема типов молекулярных орбиталей и электронных переходов приведена на рис. 1.10. Указывается возбужденное состояние электронов.



**Рис. 1.10.** Типы молекулярных орбиталей и электронных переходов

Значение энергии, а значит длины волны переходов зависит от уровня энергии возбужденного и основного состояний. Помимо длины волны перехода полоса поглощения характеризуется и интенсивностью поглощения, а точнее коэффициентом молекулярного поглощения (экстинкцией).



Влияние среды, а также заместителей в молекуле может сдвигать полосу поглощения в сторону длинных волн — батохромный сдвиг, в сторону коротких волн — гипсохромный сдвиг, гиперхромия — усиление интенсивности; гипсохромия — ослабление интенсивности поглощения. По интенсивности поглощения можно различать разрешенные и запрещенные переходы:

$\sigma \rightarrow \sigma^*$  переходы требуют высоких значений энергии возбуждения и соответствуют полосе поглощения в УФ области в диапазоне 100–200 нм;

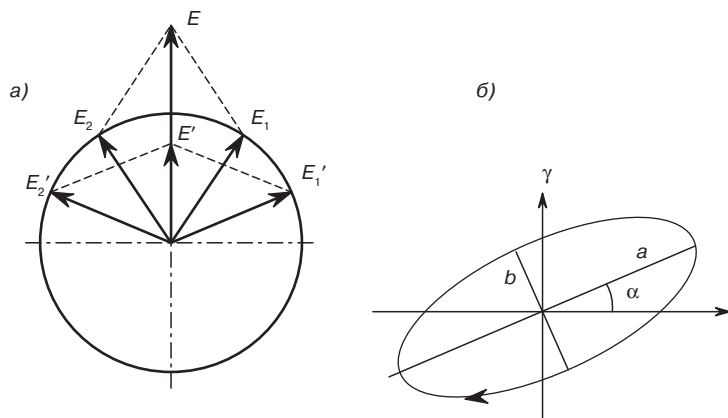
$n \rightarrow \sigma^*$  переходы уже предполагают полосы поглощения с меньшей энергией,  $\lambda > 200$  нм;

$n \rightarrow \pi^*$  переходы часто соответствуют перемещению электрона с несвязывающей  $n$ -орбиталью неподеленных пар электронов атомов типа :O, N, S и др. на разрыхляющую  $\pi^*$ -МО орбиталь, например у кетонов или альдегидов. Для насыщенных карбонильных соединений такой переход соответствует длине волны 300–350 нм.

Этот же переход характерен и для хромофорных групп: азо —  $\ddot{N}=\ddot{N}-$ , нитрозо —  $\ddot{N}=\ddot{O}$  и др.

$\pi \rightarrow \pi^*$  переходы соответствуют перемещению с одной из связывающих  $\pi$ -МО на разрыхляющую  $\pi^*$ -МО. В сопряженных системах происходит делокализация всех  $\pi$ -электронов с батохромным сдвигом и увеличением интенсивности поглощения.

Если при распространении световой волны направление колебаний электрического вектора хаотически изменяется и, следовательно, любые его направления в плоскости, перпендикулярной направлению волны, равновероятны, то такой свет называют естественным или неполяризованным. Если колебания электрического фактора фиксированы в одно направлении, то свет называют линейно поляризованным.



**Рис. 1.11.** а — разложение линейно-поляризованного света  $E$  на две компоненты: с правой  $E_1$  и левой  $E_2$  круговыми поляризациями; б — проекционная картина эллиптически-поляризованного света

Многие люминесцирующие органические молекулы, имеющие сопряженные связи, могут излучать поляризованный свет. К источникам с собственной ани-

зотропией относят кристаллы всех сингоний, кроме кубической, а также пленки и волокна. Кроме собственной, поляризацию люминесценции обнаруживают механически растянутые полимерные пленки, прокрашенные люминесцирующими красителями.

Интересным случаем систем с поляризацией люминесценции являются мезофазы или жидкие кристаллы, окрашенные флуоресцирующими красителями. Существуют также среды, обладающие циркулярным дихроизмом, т. е. по-разному поглощающие право- и левозакрученно поляризованный свет. Это тождественно вращению плоскости поляризации, характерной для оптически активных соединений (например, раствор сахара и др.).

## 1.2. Теория цветности органических соединений

Цвет предмета зависит от его спектра поглощения в видимой области (рис. 1.12). Глаз воспринимает цвет, дополнительный к тому, что поглощается из падающего света. Цветность органических соединений в первую очередь обусловлена системой конъюгирования связей, т. е. делокализованных  $\pi$ -электронов (рис. 1.13).

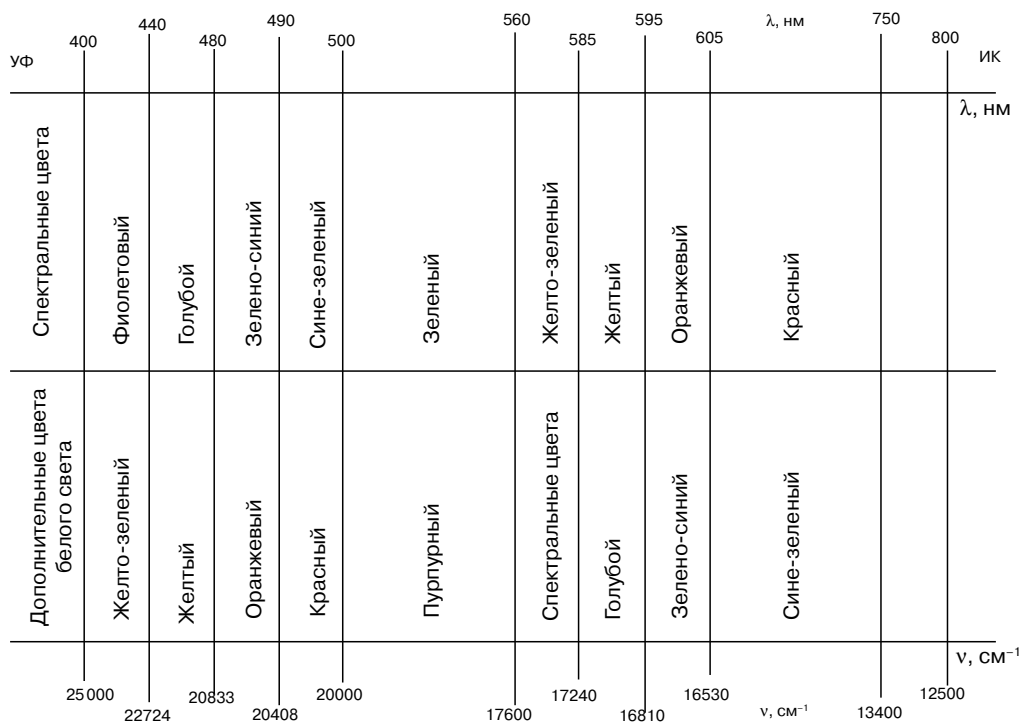


Рис. 1.12. Зависимость цвета предмета от его спектра поглощения в видимой области

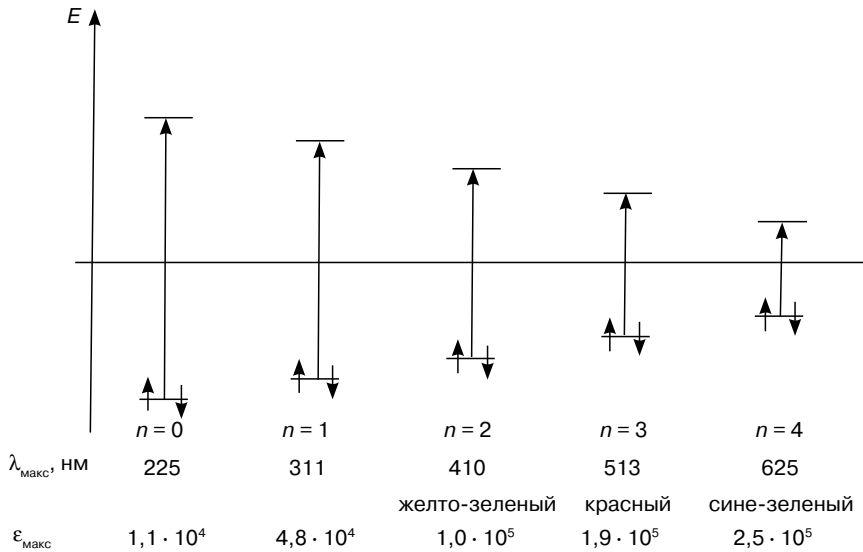


Рис. 1.13. Длинноволновые электронные переходы простых цианиновых красителей

### 1.3. Поглощение света органическими красителями

Полуколичественно поглощение света красителями можно описать квантово-механической моделью газа свободных электронов. Эта модель основывается на том, что конфигурация молекулы красителя плоскостная (копланарная), все атомы сопряженной цепи лежат в одной плоскости и связаны  $\sigma$ -связями.  $\pi$ -Электроны имеют узлы в плоскости молекулы и образуют заряженное облако выше и ниже плоскости вдоль сопряженной цепи (рис. 1.14).

Предположим, что сопряженная цепь молекулы, дополненная двумя связями слева и справа за концевыми атомами, имеет длину  $L$ . Энергия  $E_n - n$  — собственного состояния электрона

$$E_n = h^2 n^2 / 8mL^2,$$

где  $h$  — постоянная Планка;  $m$  — масса электрона;  $n$  — квантовое число.

В каждом состоянии могут находиться два электрона. Поэтому если имеется  $N$  электронов, то каждое из нижних  $N/2$  состояний заполнено двумя электронами, тогда как верхние не заселены.

Поглощение одного кванта с энергией

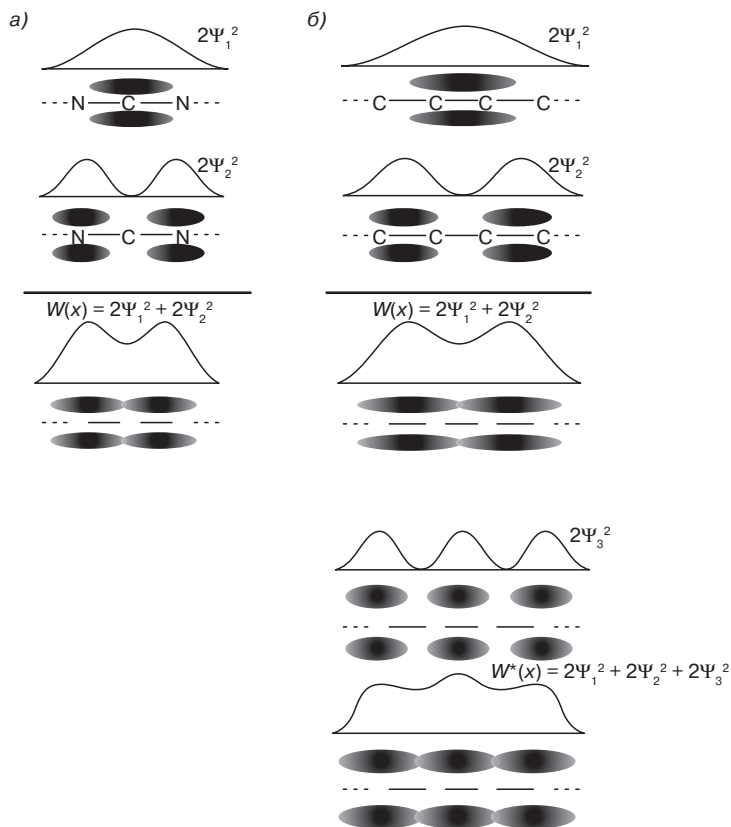
$$\Delta E = (h^2 / 8mL^2)(N + 1),$$

или

$$\lambda_{\text{макс}} = (8mC_0) / h(L^2 / (N + 1)).$$

Анализ позволяет сделать вывод, что положение полосы поглощения определяется только длиной цепи и числом  $\pi$ -электронов  $N$ .

Это справедливо, например, для цианиновых красителей [5].

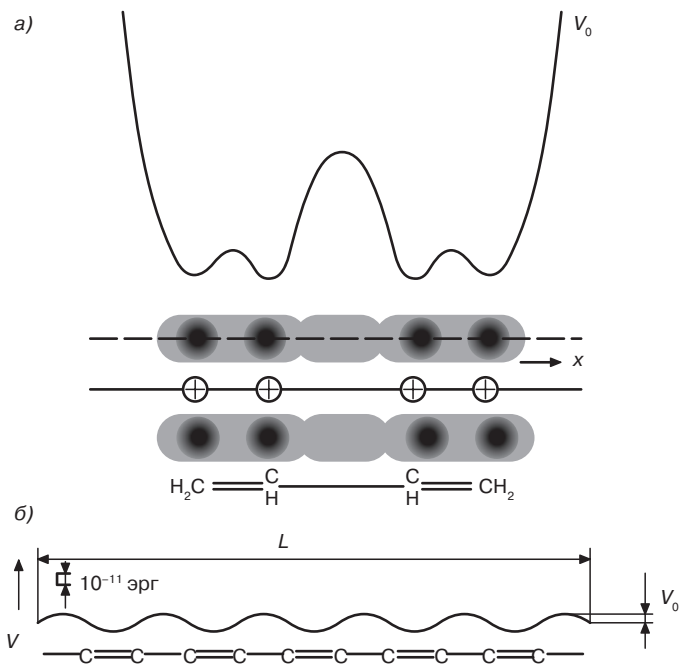


**Рис. 1.14.** Распределение электронной плотности (пропорциональной квадрату волновой функции  $\psi^2$  вдоль сопряженной цепи в молекуле цианинового красителя (а) и полиенового красителя (бутадиена) (б):  $\psi_1$  и  $\psi_2$  — волновые функции первой и второй заполненных молекулярных  $\pi$ -орбит;  $\psi_3$  — волновая функция нижней вакантной орбиты, на которую переходит электрон при возбуждении;  $W(x)$  — суммарная электронная плотность в молекуле в основном состоянии;  $W^*(x)$  — суммарная электронная плотность в молекуле бутадиена в первом возбужденном состоянии

Разность энергии между верхней заполненной и нижней вакантной орбитами определяется выражением

$$\Delta E = (h^2/8mL^2)(2j + 1) + 0,83(1 - 1/2)V_0,$$

где  $j$  — число сопряженных двойных связей.



**Рис. 1.15.** а — потенциальная энергия  $\pi$ -электрона, движущегося вдоль цепи углеродных атомов в поле молекулы бутадиена; б — упрощенная схема потенциальной ямы в длинной полиеновой молекуле.  $V_0 = 2,4$  эВ — амплитуда возмущающего синусоидального потенциала  $V$

## Литература к главе 1

1. Taylor A.H., Kerr G.P. *Journal of Opt.Soc. Amer.*, 31. — 3–8. — 1971.
2. Агостон Ж. Теория цвета и ее применение в искусстве и дизайне //Пер. с фр. — М.: Мир.— 1982. — С. 41.
3. Ренгби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров //Пер. с англ. В.Б. Иванова. — М.: Мир. — 1978. — С. 16.
4. Дяткина М.Е. Основы теории молекулярных орбиталей. — М.: Наука. — 1975. — 189 с.
5. Лазеры на красителях //Под ред. Ф.П. Шефера. — М.: Мир. — 1976. — С. 15.
6. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. — Л.: Наука. — 1977. — С. 19.
7. Введение в фотохимию органических соединений./Под ред. Г.О. Бекера, пер. с нем. — Л.: Химия. — 1976. — С. 55.

## Глава 2. Возбужденное состояние молекул и пути их дезактивации

Электронное состояние с наименьшей энергией называют основным состоянием. В этом состоянии в соответствии с принципом Паули фотоактивные электроны антипараллельны. Роль спинов обычно выражают как мультиплетность  $M = 2S + 1$ .

Обычное состояние, таким образом, соответствует  $M = 1$ , или синглетному (*single* — один). При возбуждении в соответствии с законом сохранения спина направленность спинов обычно сохраняется. Переходы одной мультиплетности называют внутренней конверсией. Однако в некоторых случаях мультиплетность может изменяться, т. е. спины становятся параллельными и мультиплетность  $M = 3$ . Такие переходы с разной мультиплетностью называют интеркомбинационными, а такое состояние — триплетным.

Время жизни поглощения фотона очень короткое —  $10^{15}$ – $10^{16}$  с<sup>-1</sup>, время жизни флуоресценции  $10^6$ – $10^9$  с<sup>-1</sup>, фосфоресценции —  $10^{-2}$ – $10^4$  с<sup>-1</sup>, колебательной релаксации —  $10^{12}$  с<sup>-1</sup>.

При флуоресценции часть энергии возбуждения расходуется на быстрый безызлучательный переход с переходом на нижний возбужденный уровень  $S_0$ , а затем излучается с большей длиной волны. Часто спектр флуоресценции является зеркально симметричным по отношению к спектру поглощения.

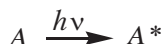
Фосфоресценция осуществляется при изменении направления спина электрона. Это запрещенный переход, поэтому дезактивация такой возбужденной молекулы протекает намного медленнее. Совокупность флуоресценции и фосфоресценции называется люминесценцией. Красители усиливают свою люминесценцию при переходе от жидкой среды к твердой.

Безызлучательный переход наиболее вероятен для сложных молекул из-за большого количества близкорасположенных электронных состояний. Различают несколько механизмов безызлучательной межмолекулярной дезактивации возбужденных молекул: индукционно-резонансный, с переносом заряда и обменно-резонансный.

Обменно-резонансный механизм характерен для малых расстояний, когда электронные орбитали молекул донора и акцептора перекрываются, и при этом возбужденный электрон молекулы донора переходит на молекулу акцептора.

Индукционно-резонансный перенос энергии может происходить на сравнительно больших расстояниях, порядка 50–10 Å, и вероятность этого процесса определяется силой диполь-дипольного взаимодействия.

Молекула, поглотившая квант излучения, становится «энергетически богатой», или «возбужденной»



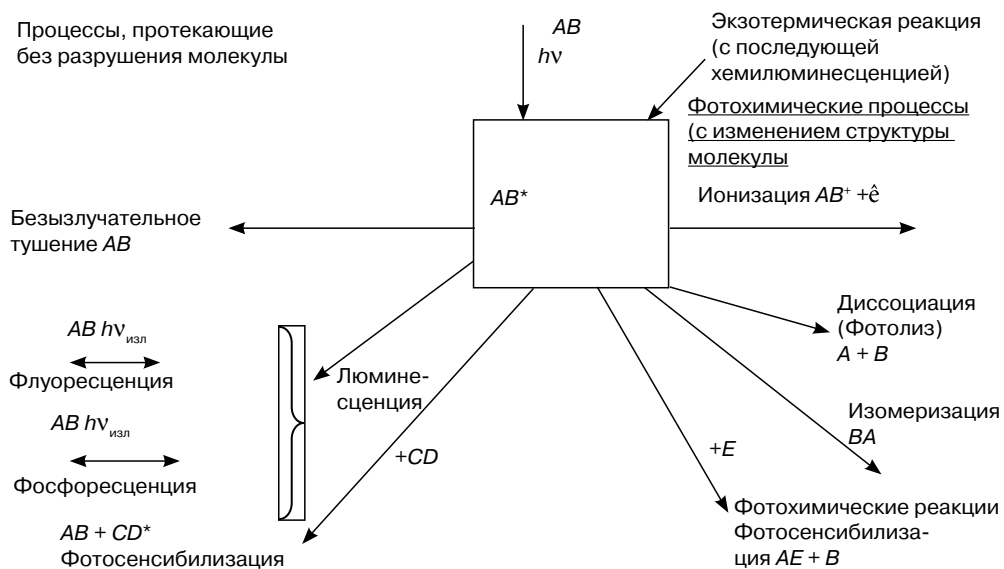
При поглощении квантов света длинноволнового ИК-диапазона электронная конфигурация молекулы не изменяется, изменяются только колебательные и вращательные колебания. Поглощение же квантов света видимого и тем более УФ-диапазона осуществляет электрон на внешней орбитали, и такое состояние называют электронно-возбужденное состояние. Электрон переходит на более высокую орбиталь. Если энергия электронного возбуждения соответствует энергии какой-либо связи в молекуле, то реализуется фотохимическая реакция.

Тушение по механизму переноса заряда осуществляется путем образования эксиплекса, поэтому возбужденный электрон донора может перейти к молекуле акцептора. Он осуществляется в случае, если окислительно-восстановительный потенциал возбужденных молекул значительно отличается от редокс-потенциала контактирующих с ним молекул.

В целом эволюция возбужденного состояния может протекать двумя принципиальными путями:

- молекула сохраняется как таковая, отдавая избыток энергии различными способами;
- возбужденная молекула претерпевает различного рода превращения (фотохимические реакции).

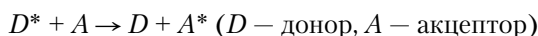
Это может быть представлено следующей схемой [1]:



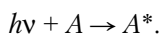
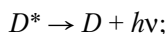
**Схема 2.1.** Эволюция возбужденного состояния может протекать двумя принципиальными путями

Два наиболее важных возбужденных состояния при поглощении кванта света — это синглетное и триплетное состояния. В случае азокрасителей — это переходы для синглетного состояния  $^1(\pi\pi^*)$  или  $^1(n\pi^*)$  и  $^3(\pi\pi^*)$  или  $^3(n\pi^*)$  соответственно. На фотохимическую активность красителей влияют многие факторы: природа источника света, характеристика спектра поглощения красителя, продолжительность времени состояния  $S$  и  $T$ , эффективность электронных переходов, природа растворителя или субстрата, влажность, наличие кислорода и др. Чем дольше молекула пребывает в возбужденном состоянии, тем выше вероятность вступления в фотохимическую реакцию. Флуоресцирующие красители, сравнительно долго пребывающие в возбужденном синглетном состоянии, с большей вероятностью могут вступать в фотохимические реакции, т. е., говоря проще, быстрее выцветают, обладают меньшей светостойкостью. При этом следует оговориться, что это нельзя считать правилом, поскольку на светостойкость оказывают влияние и другие факторы: природа волокна, температура и др.

Электронное возбуждение в начальный момент локализуется на небольшой функциональной группе, образующей хромофор, но затем может быть перенесено к другим частям той же молекулы излучательным либо безызлучательным процессом. При излучательном переходе первичный процесс



сопровождается повторным поглощением эмиссии донора электроном, явление называемое сенсбилизацией



Более детально эти процессы изложены в гл. 3.

При безызлучательном переходе первично возбужденная частица, донор  $D^*$ , вступает в слабое взаимодействие с другой частицей — акцептором  $A$ , находящейся на расстоянии, меньшем длины волны излучения первой частицы. В результате появляется вероятность для перехода частицы донора  $D^*$  в электронно-колебательное состояние с меньшей энергией с одновременным переходом частицы  $A$  в состояние с большей энергией.

Современную квантово-механическую теорию безызлучательного переноса энергии между молекулами в растворах по индуктивно-резонансному механизму впервые разработал Фёрстер в 1947 г. Весь процесс переноса энергии в конденсированной фазе можно разделить на ряд этапов:

- 1) поглощение квантов света донором с переходом в возбужденное состояние (это может быть фотон, перенос энергии, электронный удар, химическое возбуждение и т. д.);
- 2) колебательная релаксация в возбужденном состоянии до установления теплового равновесия со средой или внутренняя конверсия в устойчивое

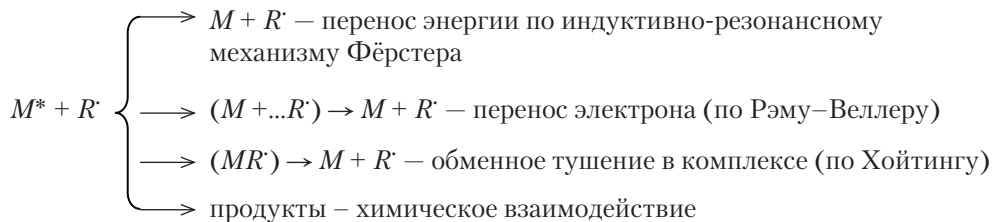


возбужденное электронное состояние (для органических молекул это флуоресцентное или нижнее триплетное состояние). Скорость этих процессов велика и равна  $10^{11}$ – $10^{10}$  с<sup>-1</sup>;

- 3) передача возбуждения от донора к акцептору;
- 4а) колебательная релаксация в доноре до установления теплового равновесия с окружением;
- 4б) релаксация или внутренняя конверсия в молекуле акцептора;
- 5) излучение или деградация энергии в акцепторе.

В целом выделяют индуктивно-резонансные и обменно-резонансные взаимодействия.

Теория процесса тушения парамагнитными частицами по обменно-резонансному механизму была разработана Декстером. Кроме того, выделяют тушение возбужденных состояний путем переноса электрона (по Рэму–Веллеру), обменом в комплексе (по Хойтингу) и через химическое взаимодействие по схеме:

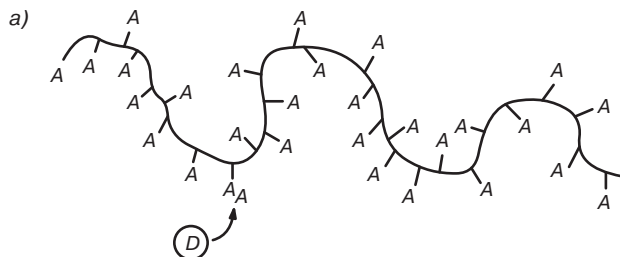


Для переноса энергии в твердых полимерных телах используют не уравнение Штерна–Фольмера, а уравнение Перрена:

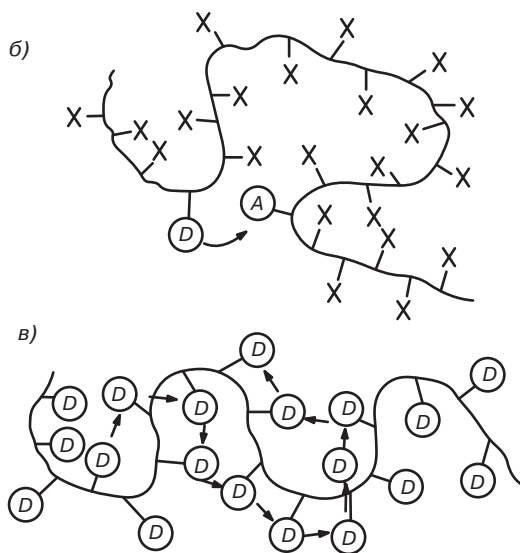
$$\ln \phi_0/\phi = VN[Q],$$

где  $\phi_0$  и  $\phi$  — квантовые выходы флуоресценции донора в отсутствии и присутствии акцептора соответственно;  $V$  — объем активной сферы эффективного тушения, равной единице;  $N$  — число Авогадро;  $[Q]$  — концентрация тушителя.

В полимере перенос возбуждения от макромолекулы к малой молекуле и наоборот показаны на рис. 2.1.



**Рис. 2.1.** Типы переноса энергии: а — перенос энергии от донора  $D$  (малой молекулы) к полимерному акцептору  $A$



**Рис. 2.1**, окончание. Типы переноса энергии: б — внутримолекулярный перенос энергии; в — миграция энергии

Так, возбуждение, первоначально локализованное на малой молекуле, переносится на полимерную цепь, приводя к сенсibilизированной фотохимической реакции.

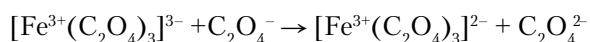
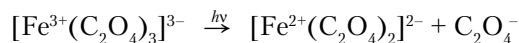
## 2.1. Квантовый выход фотохимических реакций

Для количественной оценки эффективности фотохимических реакций используется такая характеристика, как квантовый выход.

Во-первых следует учесть закон Гротгуса–Дрейпера: лишь свет, поглощенный молекулой, может вызывать в ней фотохимические изменения.

Для измерения величины квантового выхода можно использовать химические актинометры. Такие системы содержат чувствительное к свету химическое соединение *A*, которое поглощает свет при определенной длине волны и образует продукт *B* с известным табличным квантовым выходом  $\phi$  [2].

Один из наиболее известных актинометров — ферриоксалатный. Он основан на восстановлении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  при облучении раствора  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Концентрацию  $\text{Fe}^{2+}$  можно определить в виде аналитически цветного комплекса с 1,10-фенантролином.

Используют и уранилоксалатный актинометр на основе соли Рейнеке  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4$ , лейкоцианида малахитового зеленого, *o*-нитробензальдегида, бутирофенона и т. д.

Но каждый ли квант поглощения света вызывает фотохимический процесс? Обычно не каждый. Поэтому используют величину, равную отношению числа превращенных молекул к числу поглощенных квантов света. По существу, это своеобразный коэффициент полезного действия света. Если рассматривать фотопроцессы глубже, то выделяют первичный и полный квантовые выходы  $\phi$  и  $\Phi$ .

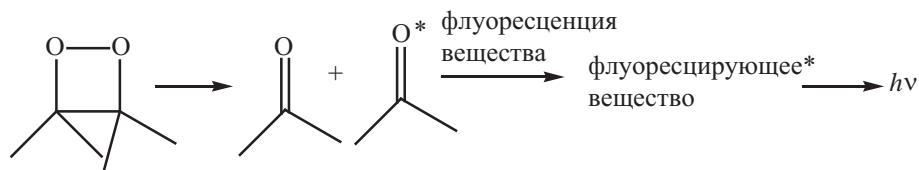
Первичный квантовый выход соответствует одному из первичных процессов. Например, если диссоциация предшествует вторичным, последующим химическим реакциям, то эта величина  $\phi$  соответствует числу молекул, продиссоциировавших на первой стадии в пересчете на каждый квант поглощенного света.

## 2.2. Хемилюминесценция

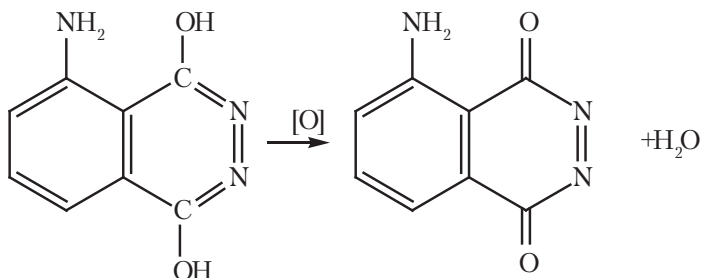
Как известно, при химических реакциях избыток энергии продуктов выделяется в виде тепла. Но в некоторых случаях сильно экзотермических реакций энергия остается в виде электронной энергии, то есть один из продуктов реакции находится в электронно-возбужденном состоянии. Если этот продукт флуоресцирует, то испускается излучение и наблюдается люминесценция, которая и называется хемилюминесценция. Таким образом, причиной образования электронно-возбужденной молекулы является не поглощение квантов света, а химическая реакция [3]. В природе это довольно распространенное явление: «свечение» в темноте гнилушек, свет некоторых морских микроорганизмов и др. Хемилюминесцентные системы можно подразделить на следующие три группы:

1. *Реакция переноса электрона.* Отщепление электрона (окисление) от анион-радикала полициклических углеводородов или (реже) присоединение электрона к катион-радикалу часто приводит к образованию нейтральной частицы в электронно-возбужденном состоянии, способной к люминесценции. Перенос электрона может также осуществляться и под действием электрического тока. Так, многие вещества, растворенные в таких апротонных растворителях, как ДМФА, и содержащих перхлорат тетрабутиламмоний, сильно люминесцируют при прохождении переменного электрического тока.
2. *Образование синглетного кислорода.* При белении одновременно пероксидом водорода и гипохлоритом натрия наблюдается красное свечение. Было выявлено, что ответственным является образование возбужденной формы кислорода — синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ). Он обладает избыточной энергией примерно 92 кДж/моль. Полагают, что в действительности испускает фотон димер состояния с  $E = 185$  кДж/моль, что соответствует красному излучению с длиной волны  $\lambda = 640$  нм.

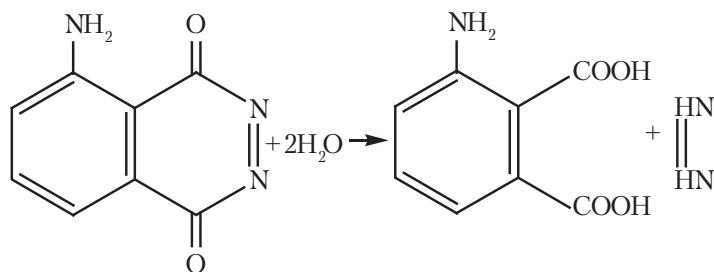
3. *Разложение пероксидов.* Видимо, это наиболее распространенная причина хемилюминесценции через образование интермедиатов диоксетанов, например:



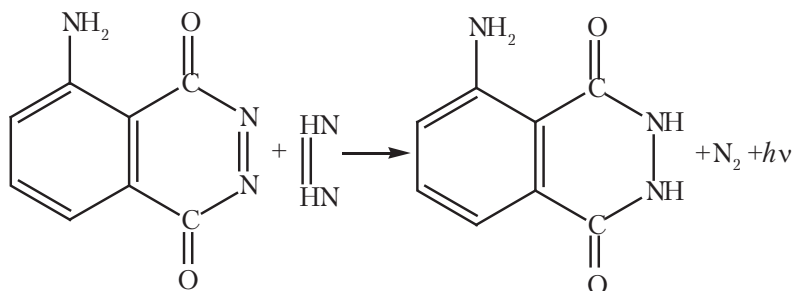
Классическая интенсивная хемилюминесценция наблюдается при окислении люминола (3-аминофталальдегида)



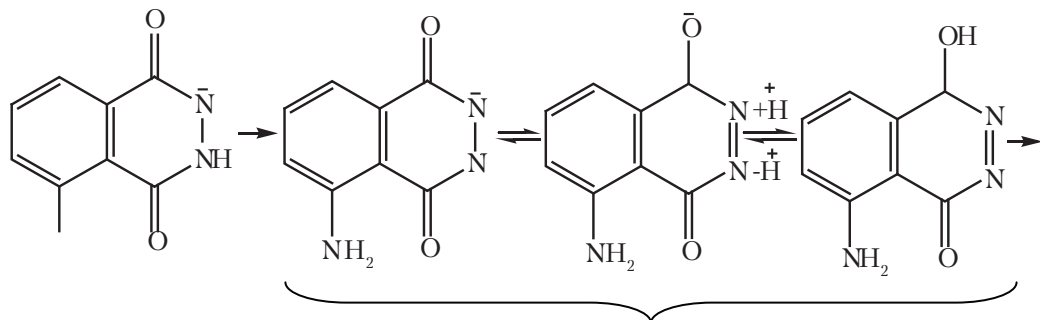
Образующееся азосоединение в присутствии щелочи подвергается гидролизу, в результате чего образуется аминофталевая кислота и предполагается продукт диимид:



Этот продукт реагирует со следующей молекулой азосоединения, в результате чего излучается свет:

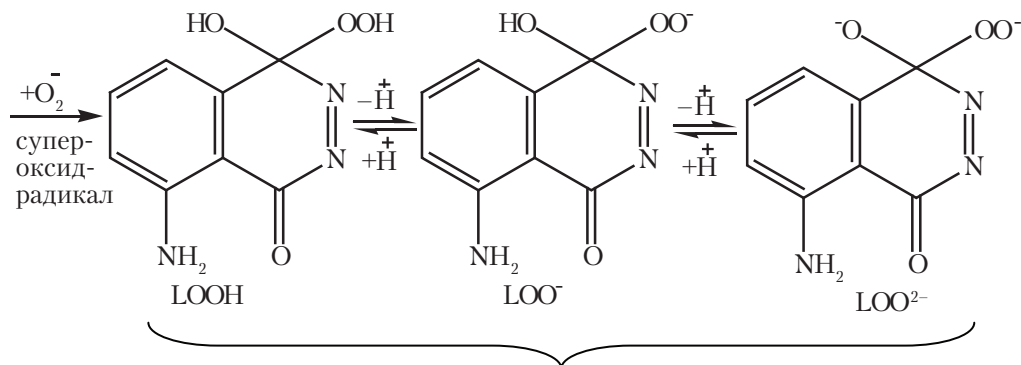


Другие авторы предлагают несколько иную схему хемилюминесценции люминола [4]



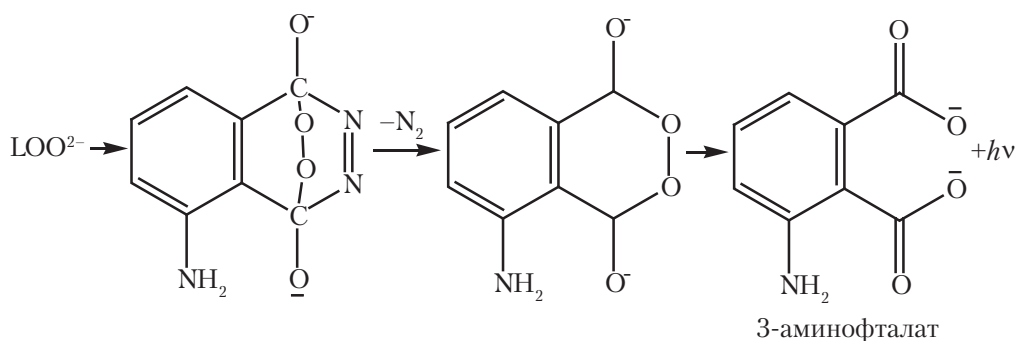
люминол – анион

люминол – радикал



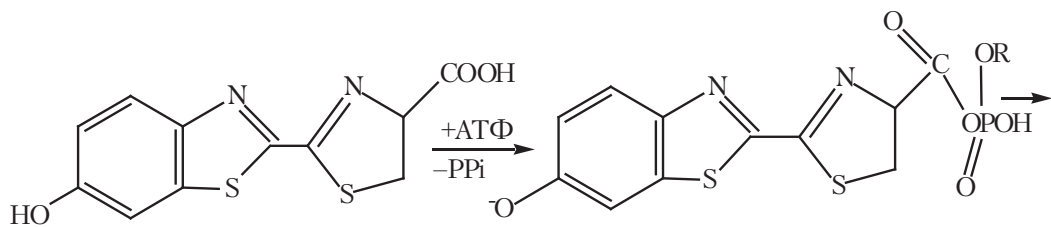
гидропероксид люминола

LOOH → нелюминесцирующий продукт

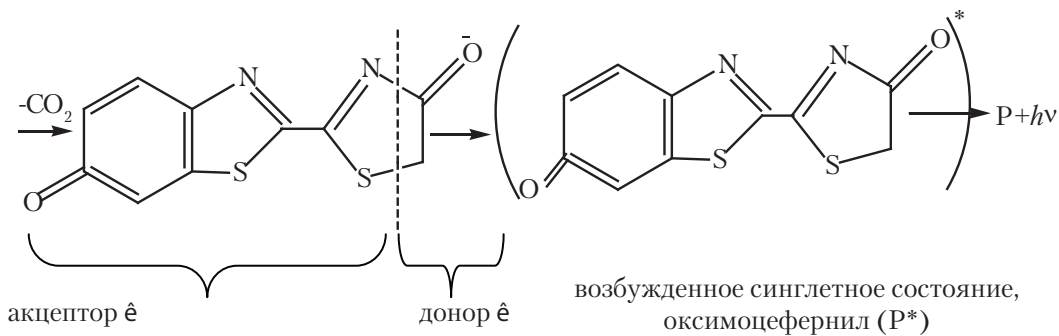
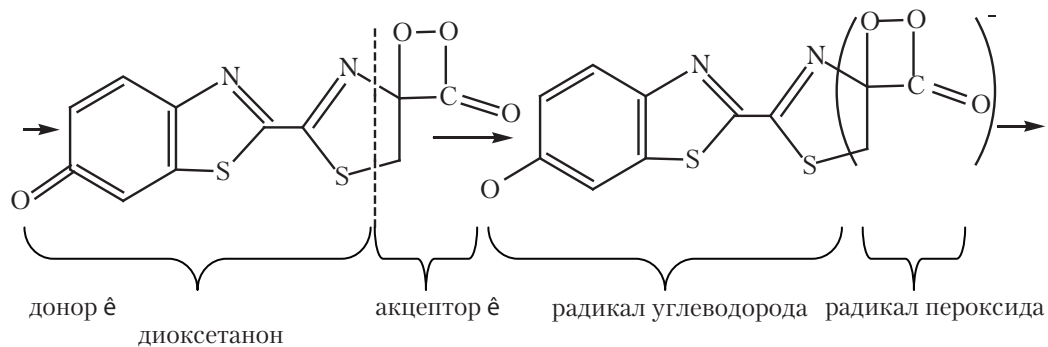


3-аминофталат

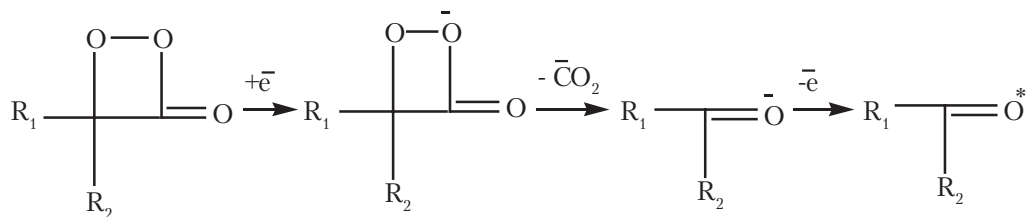
В биологических объектах главная хемилюминесцентная реакция заключается в образовании возбужденной молекулы люциферина, катализируемой ферментом люциферазой. Схема реакции для люциферина светляка:



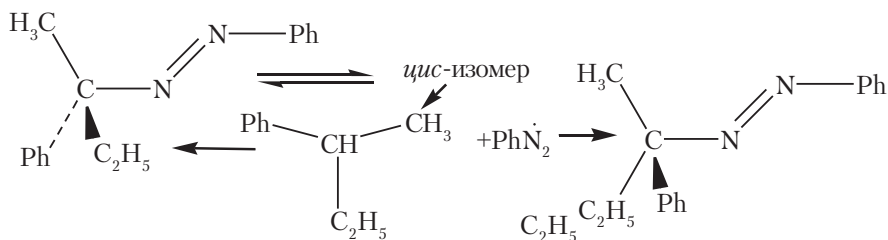
люциферинаденилат



В пределах одной молекулы происходит разделение зарядов, затем химическая реакция разложения диоксетановой группы, сопровождающаяся отщеплением  $CO_2$ , обратное взаимодействие группы, содержащей неспаренные электроны, с образованием возбужденной молекулы:

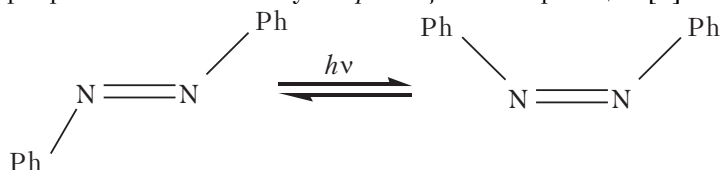






Циклические алифатические азосоединения выделяют азот при облучении.

Спектр поглощения азоароматических соединений существенно отличается от спектра соответствующих алифатических азосоединений из-за сопряжения азогруппы с ароматической системой. Наблюдается полоса средней интенсивности в видимой области и сильная полоса в ближнем ультрафиолете. Длинноволновая полоса соответствует переходу  $n \rightarrow \pi^*$ , коротковолновая —  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Энергия возбужденного состояния при фотолизе соответствует *транс-цис*-изомеризации [6]



Примером фотохромизма может служить *цис-транс*-изомеризация азокрасителей относительно азосвязи, а также изомеризация в стильбеновых производных относительно  $>C=C<$  связи. При этом изменяется спектр поглощения красителей (рис. 2.2).

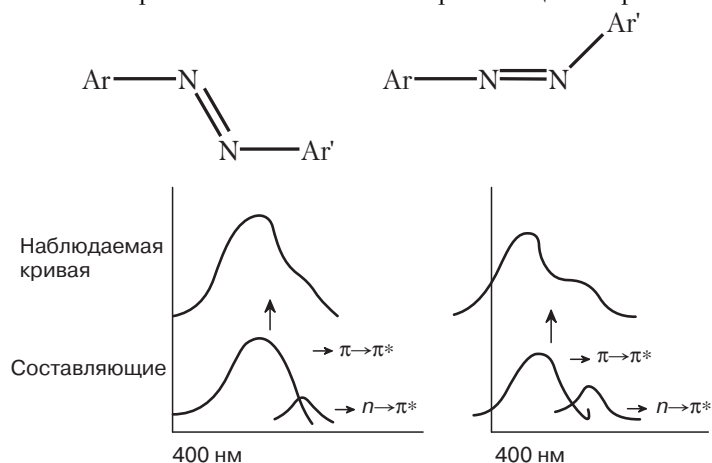


Рис. 2.2. Изменение спектров поглощения красителей

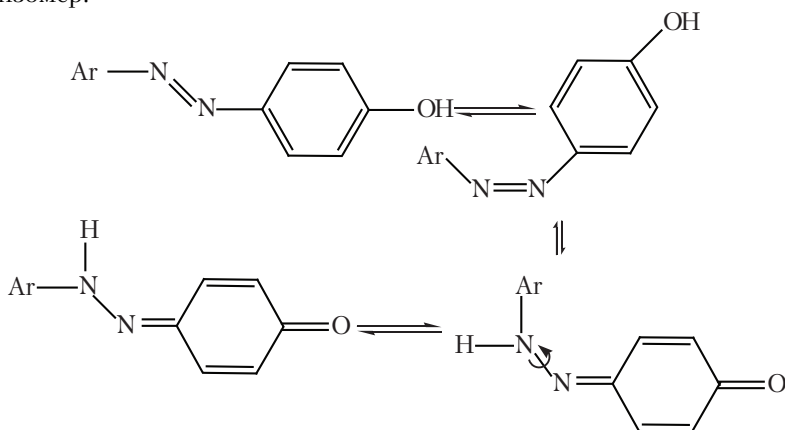
Так, при переходе от *транс*- к *цис*-изомеру красителя  $\pi-\pi^*$  переход становится более гипсохромным и менее интенсивным. Но при этом в противоположном направлении осуществляется  $n-\pi^*$  переход, в котором *цис*-изомер красителя обладает



батохромным сдвигом и более интенсивен, чем *транс*-изомер. Так, при наложении этих двух противоположно направленных эффектов спектр *цис*-изомера приобретает батохромный сдвиг. На волокне из-за взаимодействия красителя с субстратом этот вид изомеризации затруднен.

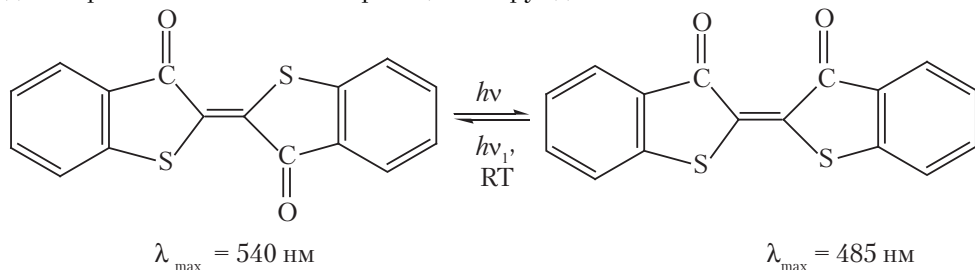
Наличие сильно полярных групп также уменьшает вероятность фотохромизма, так как резонансные взаимодействия снижают энергию активации *цис-транс*-изомеризации. Так, красители, содержащие нитрогруппы или другие полярные группы, обычно проявляют фотохромизм, что характерно для красителей красно-синего диапазона. В то же время для красителей желтых и оранжевых цветов, не содержащих сильно полярные группы, это явление весьма распространено. Для предотвращения фотохромизма можно ввести, например, OH-группы в *орто*- или *пара*-положении по отношению к азогруппе.

Это приводит к равновесию гидроксиазокрасителя с гидразонной формой, в которой сразу же происходит поворот вокруг одинарной связи, и краситель превращается в *транс*-изомер.



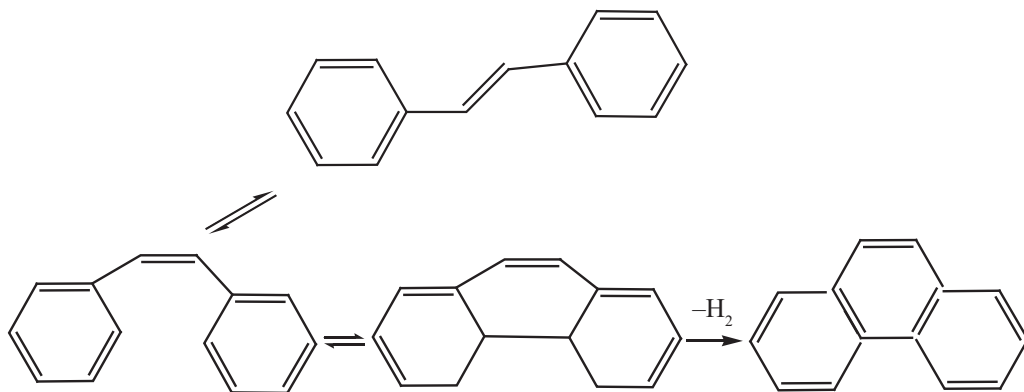
Кубовые красители сорбируются целлюлозным волокном в виде лейкоформы. При окислении цвет восстанавливается. Цианиновые красители при фотохромизме вызывают батохромный сдвиг.

Изомеризация вокруг двойной связи  $-\text{HC}=\text{CH}-$  вызвана фотохромными переходами в таких соединениях, как стильбен (оптические отбеливатели), полиметиновые красители. Фотохромным превращениям подвергаются индигоидные и тиоиндигоидные красители за счет изомеризации вокруг двойной связи  $>\text{C}=\text{C}<$ :

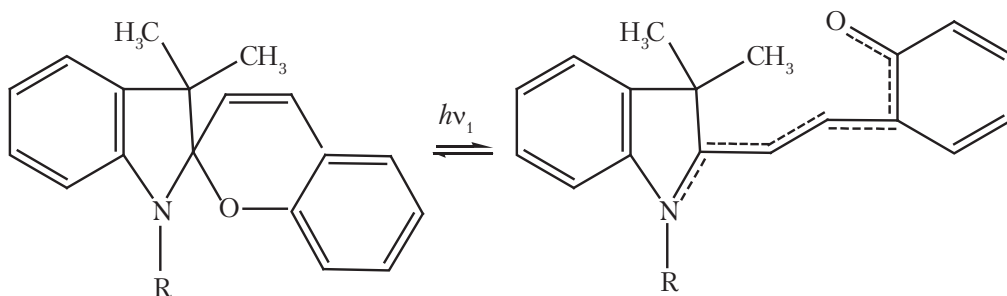


В соединениях типа азометина, формазах, содержащих связи  $-N=C-$  и  $N=N'-C'=N-NH-$  может наблюдаться изомеризация.

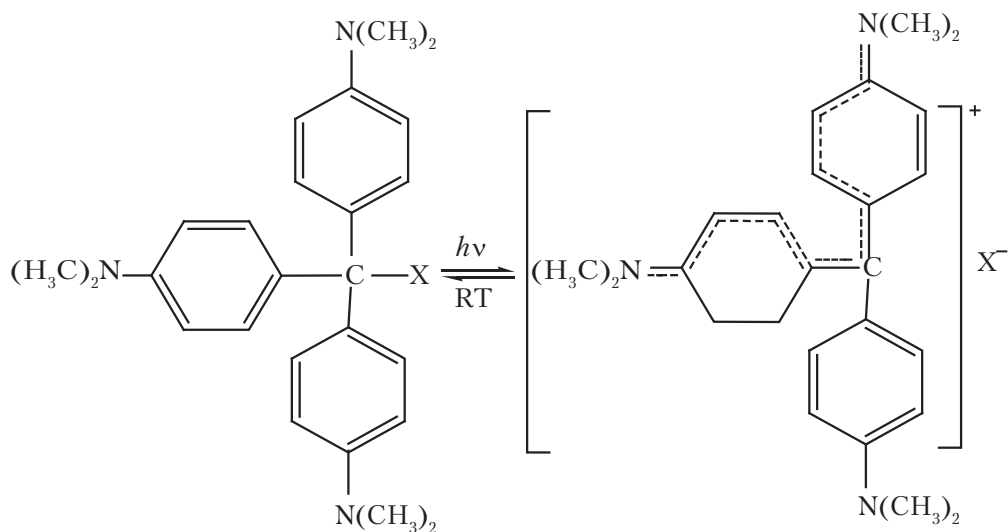
Во всех вышеперечисленных соединениях, содержащих двойные связи  $-C=C-$ ,  $-N=N-$ ,  $-N=C-$ , кроме изомеризации при фотовозбуждении могут протекать реакции фотоциклизации, в инертной среде являющихся обратимыми. Например, для *цис*-стильбена:



Спиропираны — наиболее важный класс органических фотохромных соединений, так как подбором левых и правых фрагментов молекулы и введением различных заместителей можно изменять в широких пределах спектральный диапазон фотохромных переходов и время жизни фотоиндуцированных форм [7].

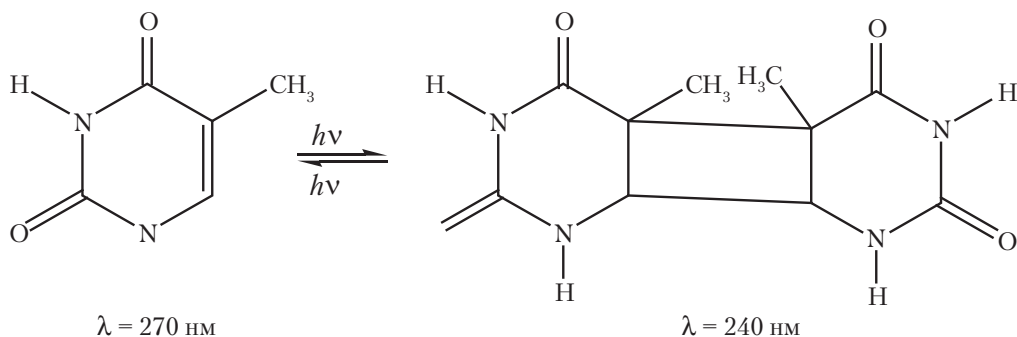


При фотовозбуждении может происходить разрыв связи с образованием ионов, например, для трифенилметановых красителей. Необходимым условием может быть полярность среды ( $\epsilon > 4,5$ ).



где X = H; OH; CN; SO<sub>3</sub>H.

Интерес при создании фотохромных соединений представляют  $\alpha$ - и  $\beta$ -ненасыщенные циклические кетоны, полиацены и их гетероаналоги. При этом после облучения образуются димеры как для тимина:



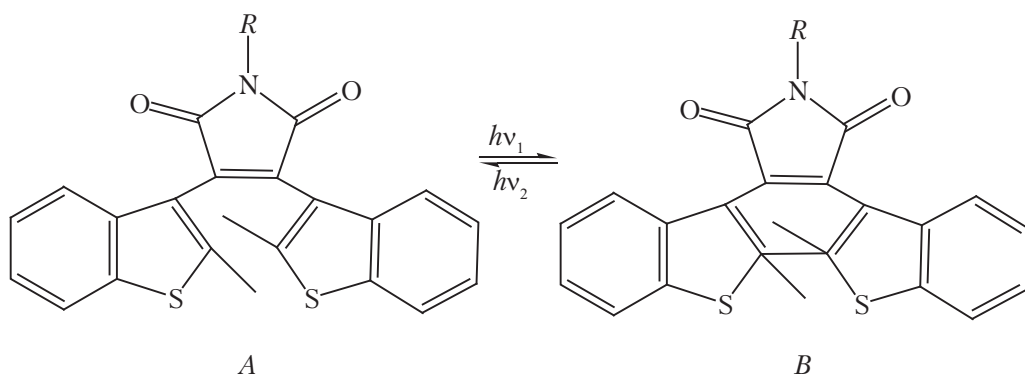
Фотодимеры полиаценов и их гетероаналоги в обычных условиях не склонны к термическому переходу в исходное состояние, что делает их очень устойчивыми во времени. К тому же реакции фотомеризации сопровождаются резким изменением спектров поглощения, как видно из данных табл. 2.1.

Таблица 2.1

Вещество	Антрацен		Тетрацен		Пентацен		Соль акридина		Соль бензакридина	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
$\lambda_{\max}$ , нм	379	270	471	280	576	280	405	300	500	365

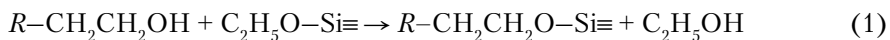
Для получения функциональных полимерных материалов, свойства которых можно регулировать световым излучением, в макромолекулы вводят фотохромные фрагменты, которые позволяют изменять характеристики полимеров под действием светового облучения.

В качестве фотохромных фрагментов перспективны 1,2-дигетергилэтенy. Такие соединения под действием света испытывают обратимые фотопревращения между бесцветной открытой формой *A* и окрашенной циклической формой *B*, обусловленные валентной изомеризацией между ними:

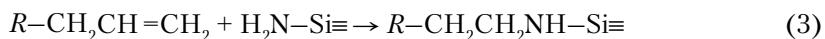


В работе [8] эти фрагменты вводили в структуру кремнийорганических полимеров — полисилоксанов и полисилозанов, которые под действием влаги воздуха образовывали прозрачные фотохромные полимерные покрытия. Более детально получение таких полимерных покрытий описано в главе 6. Фотоокрашивание осуществлялось под действием УФ-света с длиной волны 380 нм, а фотообесцвечивание — при облучении видимым светом с длиной волны более 500 нм.

При взаимодействии ДАЭ с этилсилилимидатом-40 или полиизононилсилазаном фотохромный фрагмент входит в структуру полимера за счет протекания следующих реакций (1) и (2)

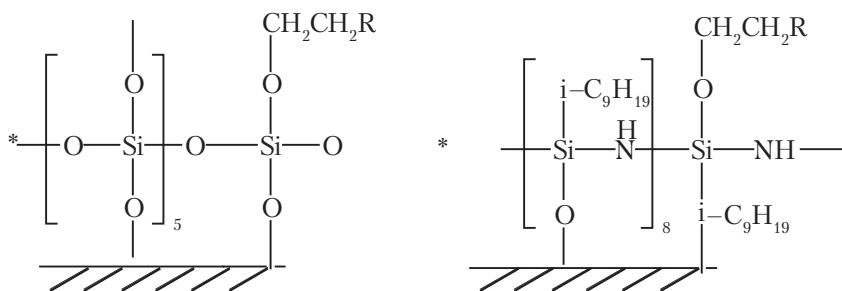


В последнем случае для непредельных производных реакция может идти по следующему типу:

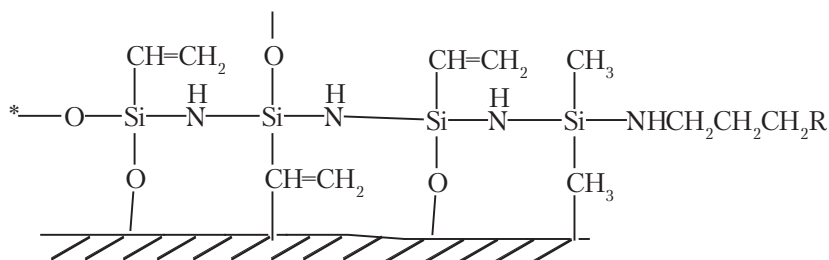


Группы  $C_2H_5O$  этилсиликата и группы  $NH_2$  полисилазанов реагируют с влагой воздуха и поверхностью, образуя трехмерные силиконовые покрытия.

Структура полимерных покрытий может быть следующей для различных полисилазанов:



для различных полисилазанов

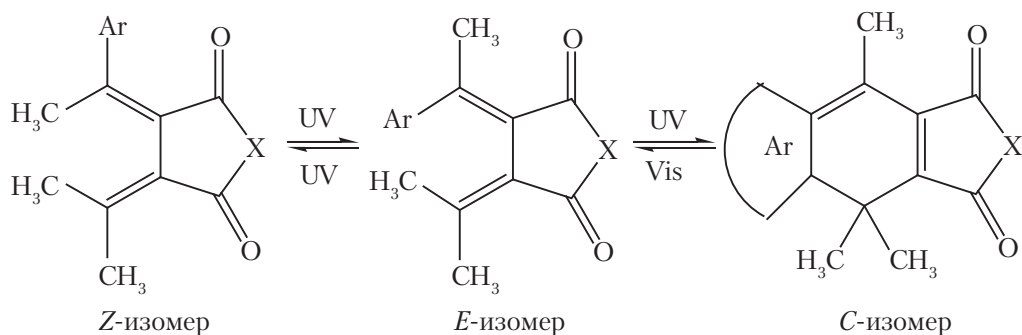


Светочувствительность поливинилдиметилсилазанов возрастает с увеличением содержания дигетарилэтенных фрагментов в полимерной цепи.

При введении в полимерную цепь фотохромных соединений максимум полос поглощения, как открытой, так и циклической форм сдвигается в сторону больших длин волн.

Более высокими фотохромными свойствами обладают полимеры на основе функциональных фульгимидов, олигосилоксанов и олигосилазанов с последующей иммобилизацией полученных структур на полимерной подложке, приводящей к образованию «сэндвичевых» пленок путем молекулярной сборки [9]. В качестве подложки можно использовать полиизотерфталат 2,2-ди(4-гидроксифенил)пропана (ПИТД).

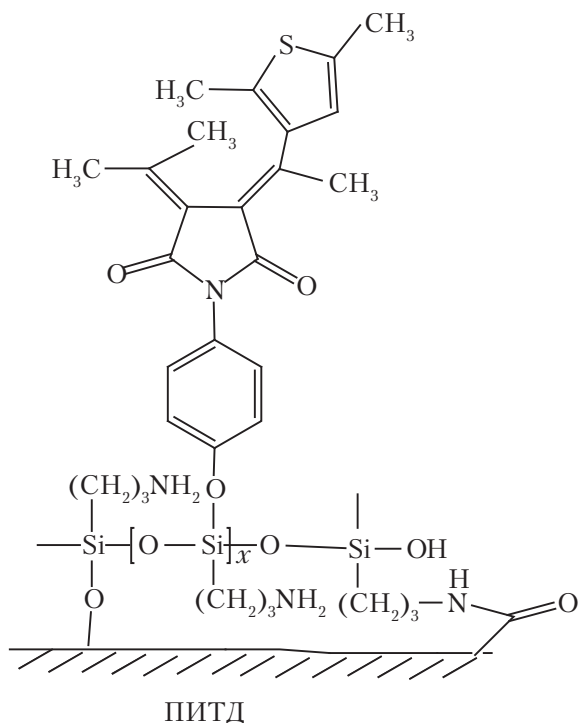
Фульгиды и фульгимиды существуют в трех изомерных формах:



где X = O, NR.

Все три изомера находятся в фотохимическом равновесии, причем фотохромные превращения происходят только между *E*- и *C*-формами.

На примере фульгимидсодержащей олигосилоксановой пленки образующаяся трехмерная структура на поверхности полиарилатной пленки может быть представлена следующим образом:

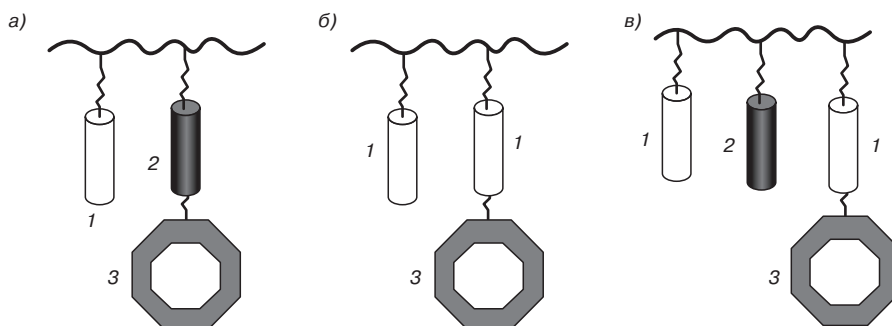


Такая пленка характеризуется высокой светочувствительностью, подходящим соотношением констант скорости фотоокрашивания и фотообесцвечивания, а также высокой устойчивостью к необратимым фотопревращениям.

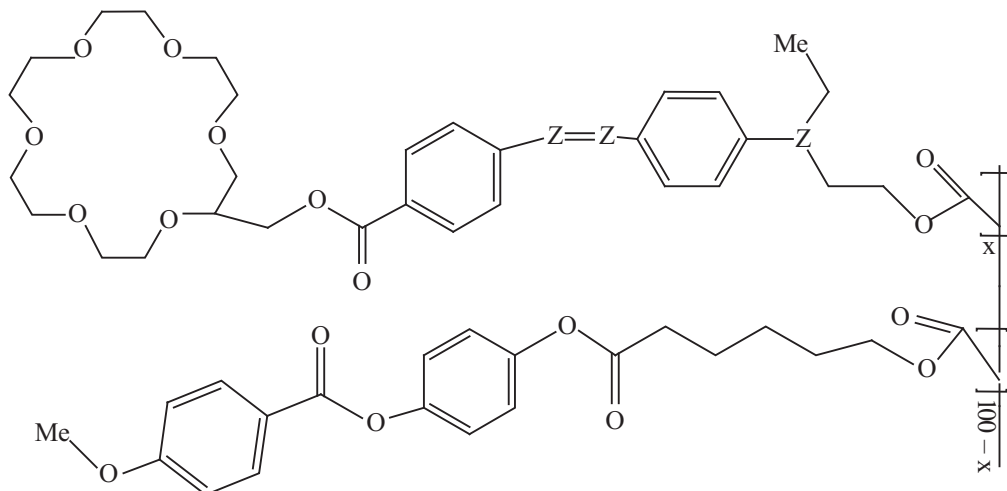
По светочувствительности эти пленки превосходят фотохромные полимеры из 1,2-дигетарилэтанов, описанных выше.

Среди наноматериалов перспективными являются многофункциональные полимеры и полимерные композиционные системы, которые состоят из разнообразных наноразмерных компонентов, несущих самые разнообразные функции, в частности фотохромные. Речь идет о жидкокристаллических сополимерах, содержащих боковые мезогенные группы, а также функциональные заместители, например, фрагменты красителей или фотохромных соединений, хиральные оптически активные и нелинейно-оптические группировки, люминесцентные и флуоресцентные группы, электро- и магнитоактивные фрагменты. В основе их получения лежит метод создания наноматериалов «снизу вверх», т. е. самосборки.

Так, введение азобензолсодержащих групп в такие гребнеобразные ЖК-полимеры (рис. 2.3, 2.4) позволяет получать светуправляемые полимерные пленки и покрытия для оптической записи и хранения информации, что возможно за счет фотоиндуцированных реакций  $E-Z$ -изомеризации азобензольных групп с последующей кооперативной фотоориентацией боковых групп под действием поляризованного света. Ввод краунсодержащего фрагмента вызван его высокой активностью по образованию координационных связей с ионами металлов, а также может приводить к изменению фотооптических свойств таких систем.

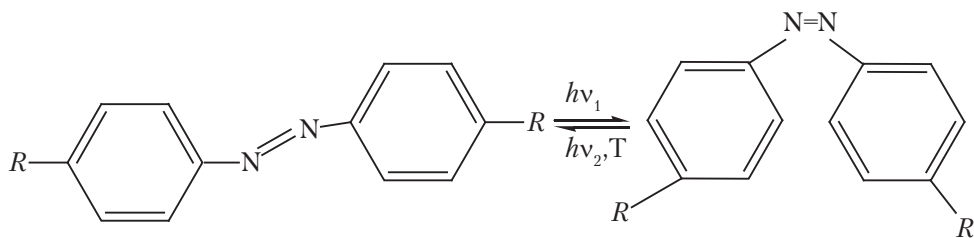


**Рис. 2.3.** Схематическое изображение макромолекул бинарных (а, б) и тройных (в) сополимеров, состоящих из мезогенных (1), фотохромных (2) и краунсодержащих фрагментов (3)

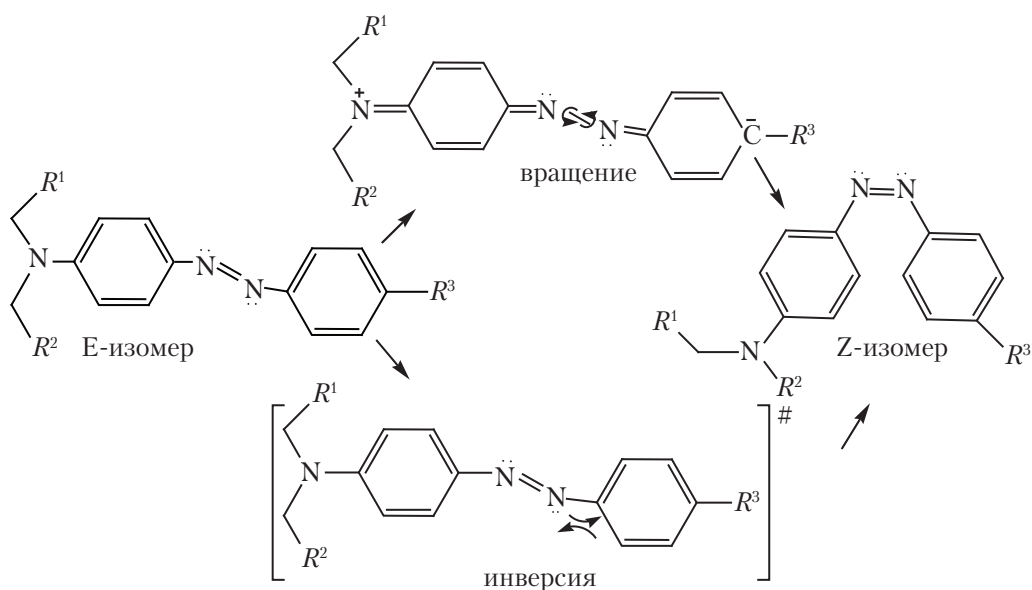


**Рис. 2.4.** Пример синтезированного полимера

Прямой процесс  $E-Z$ -изомеризации таких сополимеров под действием света соответствует  $\pi-\pi^*$  переходу красителя. Из-за нестабильности  $Z$ -формы азосоединения обратный процесс протекает самопроизвольно, но может ускоряться при облучении светом с длиной волны, соответствующей  $n-\pi^*$  переходу, или при нагревании.



Реакция *E*–*Z*-изомеризации может идти по двум механизмам — инверсионному и ротационному:

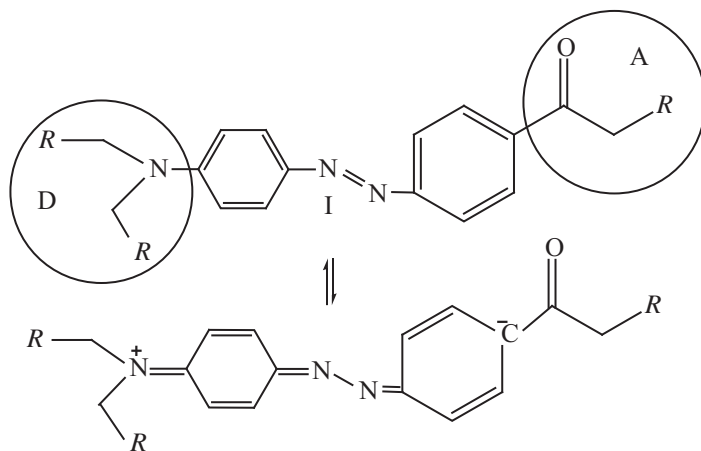


Существенное различие механизмов заключается в том, что изомеризация по ротационному механизму происходит через биполярное переходное состояние и сопровождается относительно большим изменением объема, в то время как для гибридизации атома азота по инверсионному механизму не требуется значительного свободного объема. Электрон-донорные и акцепторные заместители в азобензоле стабилизируют биполярное переходное состояние ротационного механизма, делая его энергетически более выгодным [10].

Фотохромная группа в сополимере может содержать донорные и акцепторные концевые заместители, поэтому возможно существование двух равновесных форм (рис. 2.5).

Стабилизация формы II достигается за счет эффекта «*push-pull*», вызванного наличием с одной стороны донорного концевой заместителя (*D*), а с другой — акцепторного (*A*). За счет перераспределения электронной плотности в молекуле красителя характер двойной связи  $N=N$  становится менее выраженным. Поэтому процесс изомеризации *E*→*Z* и *Z*→*E* может происходить по ротационному механизму через мезомерную форму II за счет вращения заместителей вокруг связи между атомами азота.



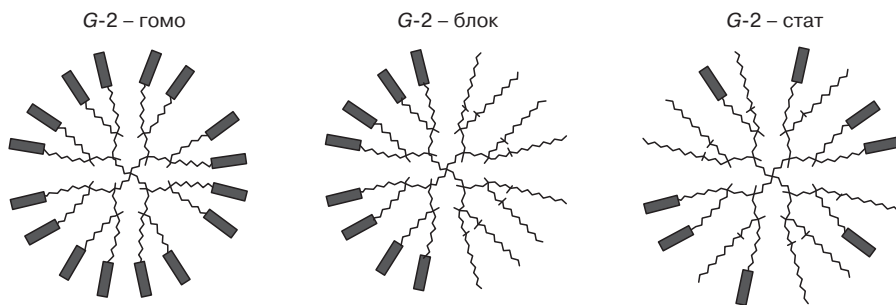


**Рис. 2.5.** Схема двух равновесных форм

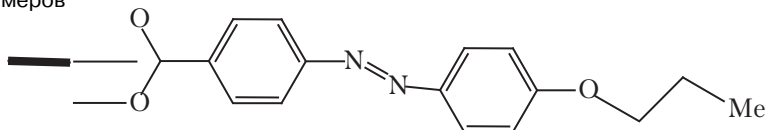
Кроме фоточувствительных полимеров, содержащих азобензольные группы и обладающих линейной топологической цепью, в последнее время внимание исследователей обращено на дендритные системы — особый класс сверхразветвленных соединений, характеризующихся сферической симметрией.

Особый интерес представляют фотоактивные дендримеры, образующие жидкокристаллические фазы из-за способности таких соединений к самоорганизации и тем самым возможности управления их молекулярным строением и супрамолекулярной структурой под действием света.

Это могут быть, например, карбоксиановые гомо-, блок- и статистические дендримеры второй генерации с мезогенными азобензолсодержащими алифатическими концевыми группами (рис. 2.6).

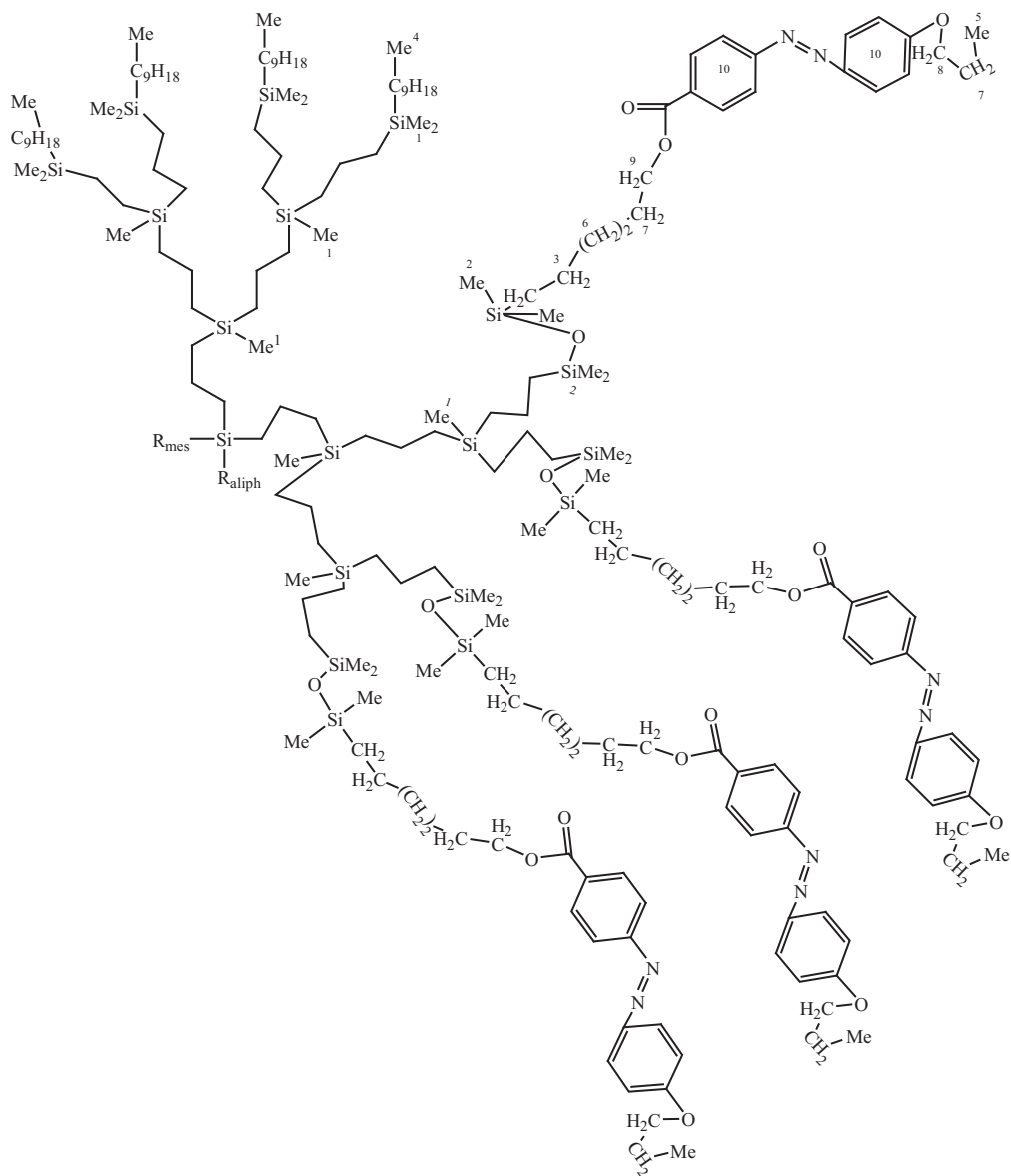


**Рис. 2.6.** Схематическое изображение синтезированных в работе фотохромных карбоксиановых ЖК-дендримеров

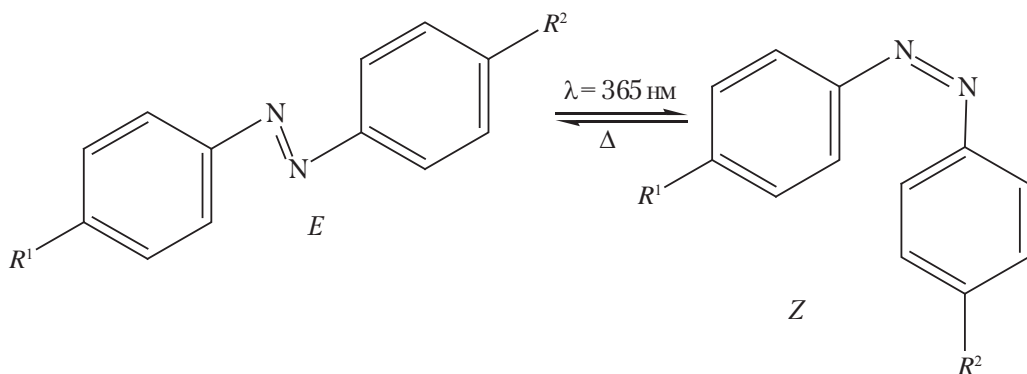


Азобензольный фрагмент выполняет двойственную функцию: с одной стороны, его жесткая анизометрическая форма обеспечивает возможность формирования жидкокристаллической фазы; с другой — наличие хромофора придает дендимеру необходимую чувствительность к действию света.

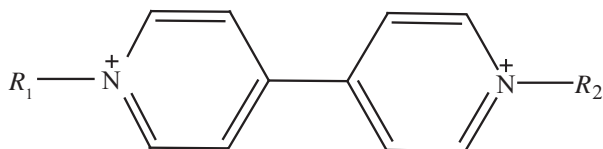
Примером может служить дендимер G-2 – блок.



Под действием УФ света протекает процесс  $E-Z$ -изомеризации азобензольных групп, что характерно и для азокрасителей [11]:

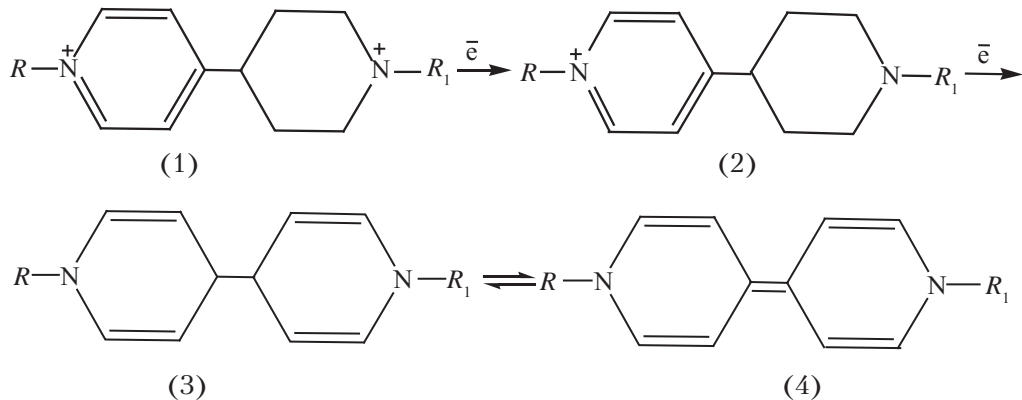


Электрохромным эффектом называется явление обратимого изменения окраски под действием электрического тока. Среди широкого круга электрохромных соединений значительное место занимают производные 4,4'-бипиридиллов (виологены) [12]



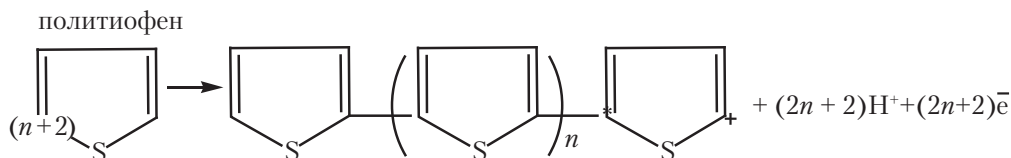
$R_1, R_2$  – алкильные или арильные заместители.

Электрохромные системы, содержащие в качестве рабочего вещества растворы таких соединений, характеризуются высоким контрастом и большой скоростью переключения. В основе таких процессов изменения окраски лежат следующие химические реакции  $E-Z$ :



Дикатионная форма виологена (1) не окрашена. При восстановлении на катоде образуется катион – радикал (2), обладающий интенсивной окраской, оттенок которой зависит от заместителей  $R$  и  $R_1$ . При дальнейшем восстановлении возможно образование слабо окрашенного бирадикала.

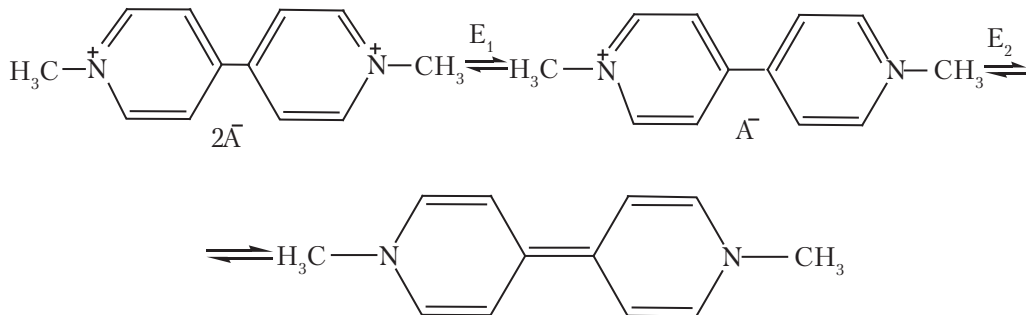
Интерес, конечно, представляет первая стадия восстановления. Эти цветовые явления могут протекать в растворе, но перспективнее вводить виологены в полимеры или пленки. При введении их в боковые цепи полимеров редокс–потенциал первой стадии снижается, а на второй, наоборот, возрастает. Это в целом приводит к более сильному разделению зарядов и их стабилизации. Процесс можно проводить и в условиях сорбции виологенов, которые связываются с полимерной матрицей за счет водородных связей в комплекс. Это является основой для получения новых электрохромных полимерных материалов, используемых, например, для визуальной оценки протекания или не протекания электрического тока на высоковольтных линиях.



В качестве допанта добавляют, например, йод.

Интерес, проявленный в течение последних лет к изучению как мономерных, так и олигомерных виологенов  $N,N'$ -замещенных производных 4,4'-дипиридила, в значительной мере обусловлен их электрохромными свойствами. Среди электрохромных органических веществ виологены являются наиболее известными.

Для простейшего из виологенов – метилвиологена ( $MV^{2+}$ ) – схема восстановления следующая

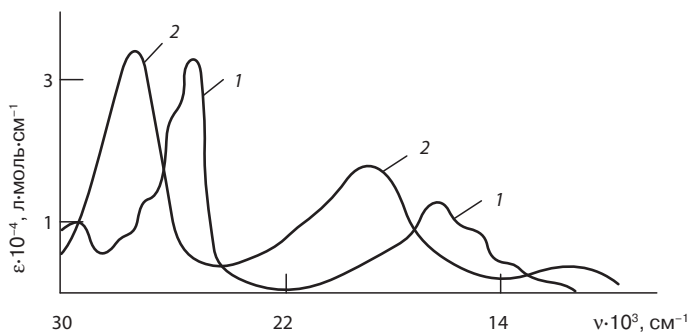
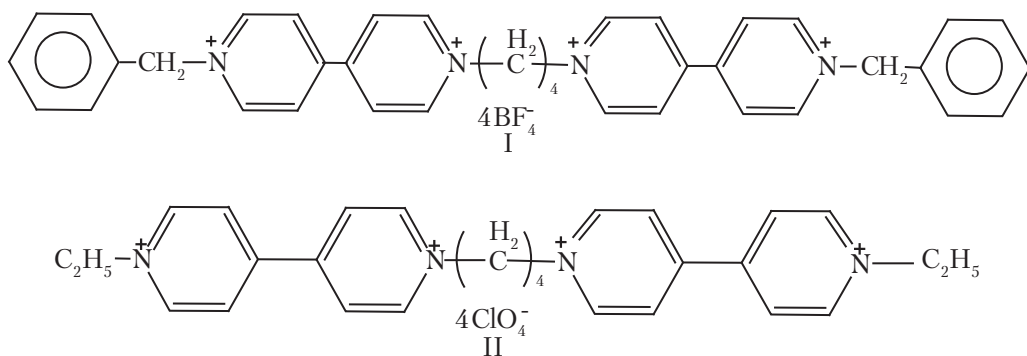


$A^-$  – анион (обычно  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ),  $E_1 = -446$  мВ,  $E_2 = -880$  мВ (относительно насыщенный каломельный электрод).

Катион – радикал  $MV^+$  интенсивно поглощает в видимой области. При димеризации спектр меняется. В водных растворах производные виологенов образуют

с несколькими алкильными заместителями обратимые нерастворимые окрашенные слои (рис. 2.7).

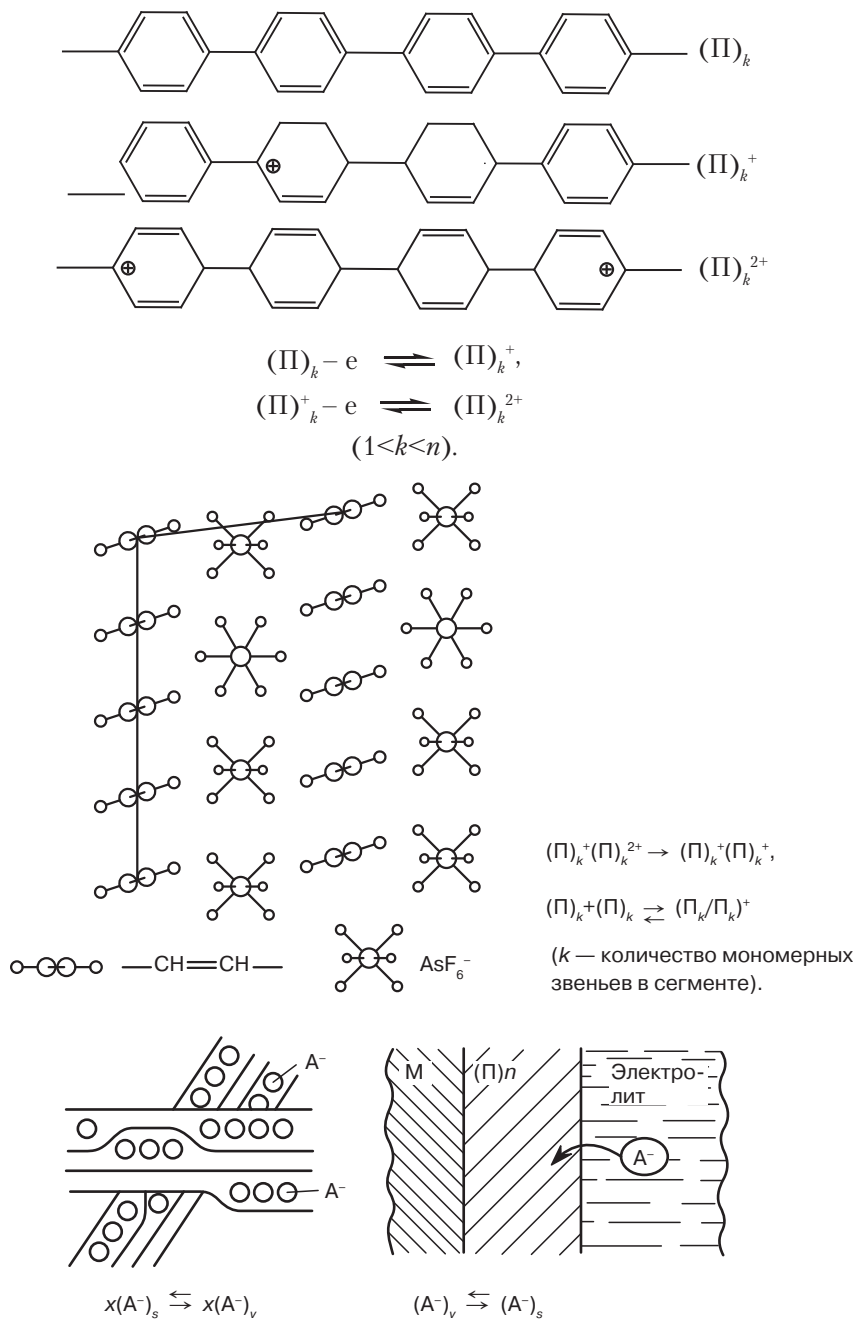
Для олигомерных виологенов пленки из них характеризуются следующими показателями: напряжение 0,5–1,0 В, число рабочих циклов –  $10^7$ , электрохромная эффективность –  $200 \text{ см}^2/\text{кл}$ .



**Рис. 2.7.** Спектры коэффициентов экстинкции ( $\epsilon$ ) мономерной (1) и димерной (2) форм катион-радикалов метилвиологена дихлорида в поливиниловом спирте

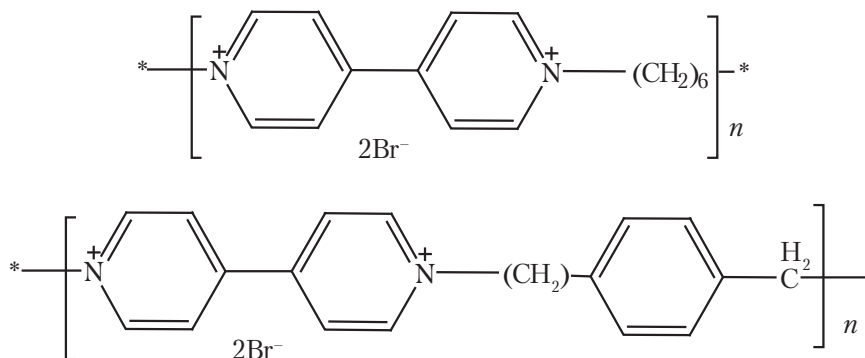
Сам полимерный материал представляет собой довольно сложный объект, характеризующийся развитой морфологической структурой, предпочтительной текстурой, различным молекулярно-массовым распределением, сложным пространственным взаиморасположением полимерных молекул, наличием в них сшивок и других дефектов.

Для понимания электрохимических закономерностей легирования полимеров рассматриваемого типа представляется целесообразным выделить в полимерном электроде четыре основных молекулярно-морфологических уровня, различающихся структурой и природой эффектов, контролирующих перенос носителей заряда. На рис. 2.8 представлены структурно-морфологические уровни и соответствующие реакции электроактивных полимеров.



**Рис. 2.8.** Структурно-морфологические уровни и соответствующие им реакции электроактивных полимеров

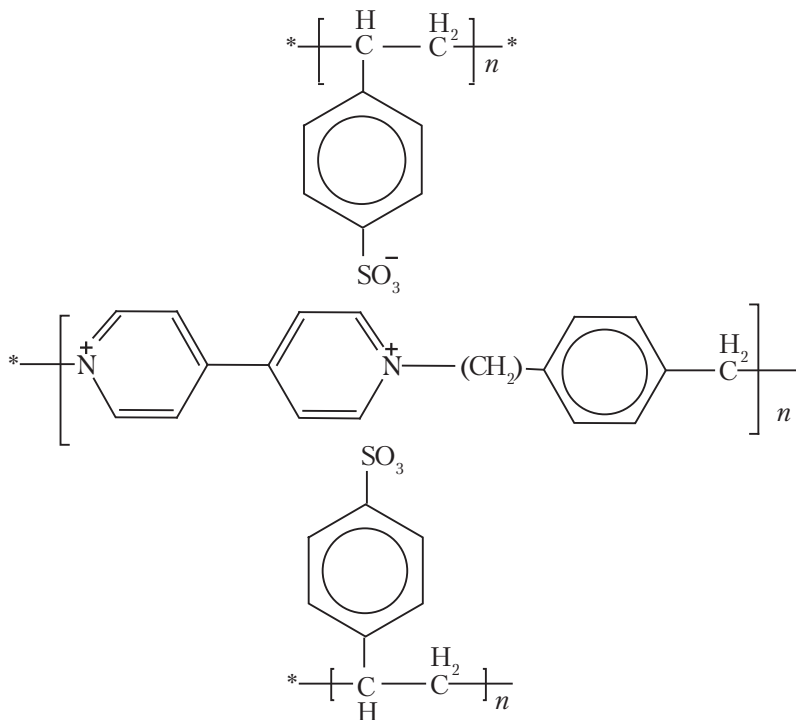
## Полимерные виологены составов



образуют стабильные голубые пленки в апротонных растворителях и в водных растворах.

При ступенчатой подаче потенциала окрашивания в таких системах наблюдаются симбатные изменения и тока, и оптической плотности, что свидетельствует о диффузно-контролируемом характере процесса. Время полупревращения таких виологенов с силиконовыми связями на платине составляет 4–54 мс.

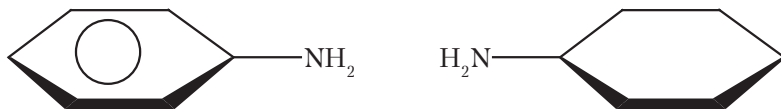
Высокую электрохромную эффективность демонстрирует пленка на основе полистиролсульфоната натрия и поли-*n*-ксилолвиологена:



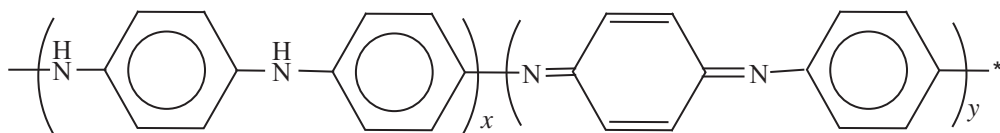
Электрохромная эффективность пленки такого комплекса в максимуме поглощения 560 нм при толщине пленки 120 нм составляет 95 см<sup>2</sup>/кл.

Интересно отметить, что электрохромные свойства таких полимеров зависят от pH. При pH обратный процесс наиболее быстр.

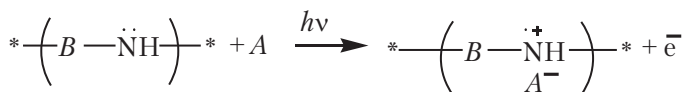
полианилин



Первоначально образуется  $\pi$ -комплекс, а затем парарегулярный полимер.



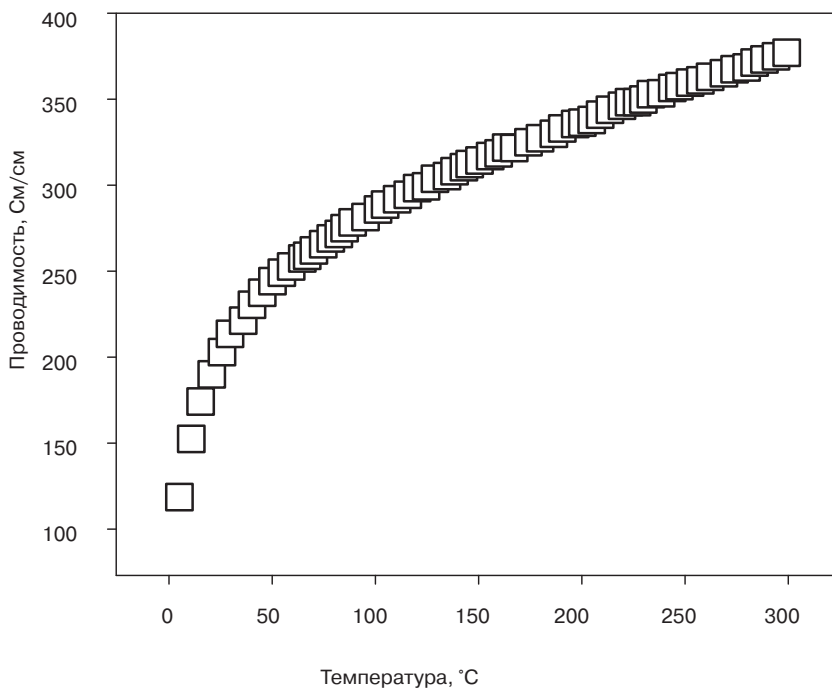
При допировании (легировании) различными веществами, например, водой, наблюдается значительный рост электропроводности таких полисопряженных полимеров. Такой полимер может выступать как фотокатод по следующему механизму:



Полимеры с сопряженными связями благодаря  $\pi$ -электронной системе давно претендуют на роль активных элементов оптоэлектронных устройств и сенсоров. Так, полидиацетилен (ПДА) при различных воздействиях (изменение температуры, pH, химические или механические напряжения) изменяет окраску с голубой на красную (рис. 2.9, 2.10). Это связано с тем, что увеличение подвижности боковых цепей ПДА при этих воздействиях приводит к возникновению более разупорядоченной полимерной структуры с меньшими по размеру фрагментами с сопряженными связями. Было сделано много попыток расширить круг возможных воздействий, приводящих к изменению окраски, но до сих пор не было найдено способа изменить цвет ПДА под действием электрического тока, хотя это открыло бы новые возможности неразрушающего мониторинга в различных областях — от авиастроения до микроэлектроники.

Создание нанокомпозитов является одним из возможных решений этой проблемы. При протекании через нанокомпозит электрического тока может возникнуть электрическое поле, достаточное для механического изменения структуры ПДА, что приведет к макроскопическому изменению цвета, видимому невооруженным глазом. Один из лучших кандидатов для создания таких композитов — углеродные нанотрубки (УНТ), которые обладают очень высокой проводимостью — до 10<sup>11</sup> См/см при комнатной температуре.





**Рис. 2.9.** Температурная зависимость проводимости УНТ/ПДА

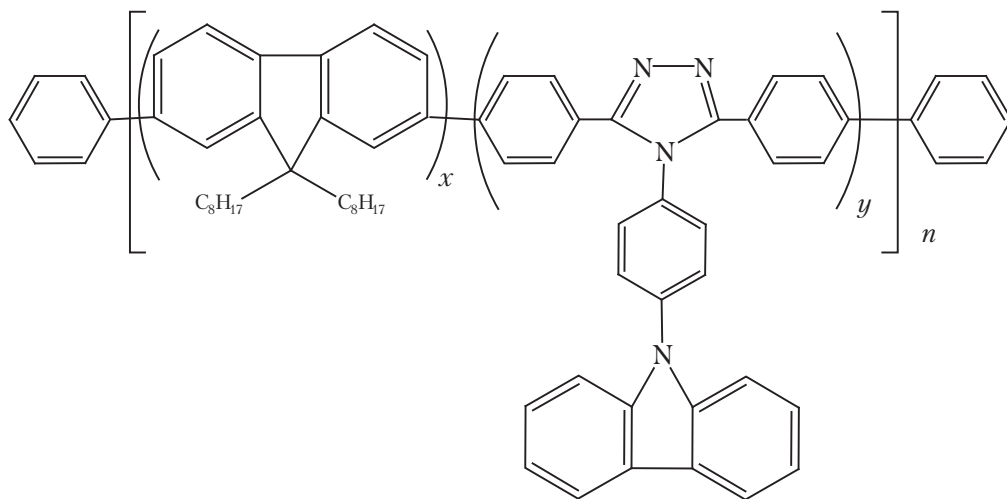
Для исследования этой возможности методом *CVD* были получены «нанотрубчатые волокна» диаметром 4–20 мкм; сами же нанотрубки, по данным ПЭМ, многослойные, с диаметром  $\approx 10$  нм. Композиты были получены непосредственно нанесением УНТ прекурсоров ПДА, например,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CC}-\text{CC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ , с их последующей фотохимической полимеризацией УФ излучением. СЭМ демонстрирует хорошее упорядочение композитного материала. Свежесинтезированный композит УНТ/ПДА голубого цвета, что хорошо видно визуально. Проводимость композита составляет 102–103 См/см, а температурная зависимость проводимости соответствует полупроводниковому поведению. УНТ/ПДА, скорее всего, обладает прыжковым механизмом проводимости.

При протекании тока такой компонент быстро меняет цвет с голубого на красный. Минимальный ток, при котором наблюдается изменение цвета композитных волокон диаметром 11 мкм, составляет 10 мА при комнатной температуре. Кроме того, при не очень больших токах такое изменение цвета обратимо. Скорость переключения составляет 2 с.

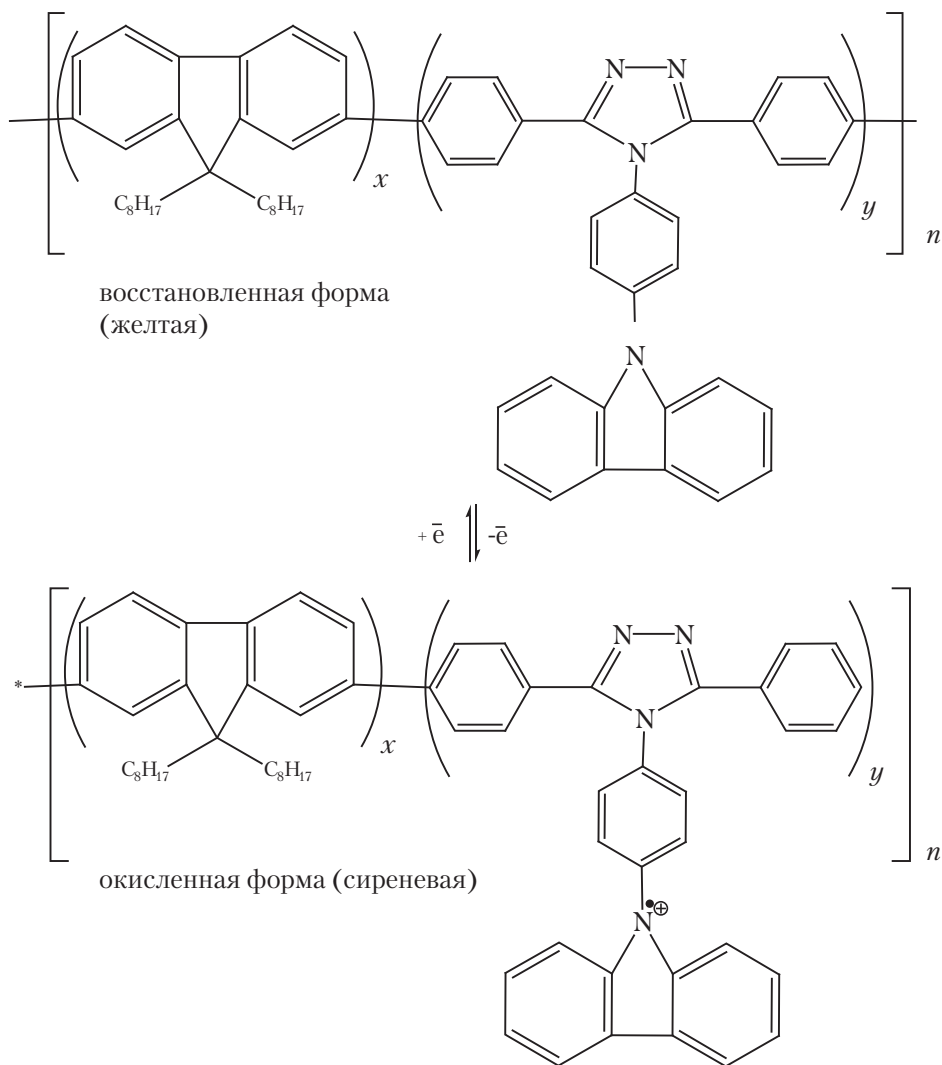
Возможный механизм такого изменения цвета вряд ли связан с нагреванием композита при протекании тока, поскольку, во-первых, такого нагревания не было зарегистрировано, а во-вторых, термохромизм, возникающий только при 56°,

необратим, тогда как наблюдаемое изменение цвета в определенном интервале силы тока происходит обратимо. Скорее всего, это связано со взаимодействием между нанотрубками при протекании тока, приводящим к возникновению электрического поля, вызывающего поляризацию  $\text{COOH}$ -групп боковых цепей ПДА. Эта поляризация снижает делокализацию  $\pi$ -электронов, что и приводит к изменению цвета.

Поскольку подавляющее большинство известных полимерных систем имеет дырочную проводимость, то актуальным является поиск новых структур с одновременным электронным и дырочным транспортом, а также высокой фотолюминесценцией в области спектра, в идеале совпадающего с солнечным спектром. Одним из таких полимеров может быть полифлуорен и его производные (ПФ). В работе [13] синтезирован новый биполярный мономер, включающий электроноакцепторный ароматический триазольный и электронодонорный карбазольный фрагменты, и на его основе разработана серия новых сопряженных донорно-акцепторных сополифлуоренов и изучены их фото-, электролюминесцентные и электрохромные свойства.



Эти соединения обнаруживают электрохромные свойства, их цвет меняется от желтого и коричнево-красного (нейтральная форма) до бордово-красного или сиреневого (окисленная форма). При увеличении приложенного потенциала от 0 до 1,9 В в процессах окисления интенсивность характеристического пика при 390 нм, принадлежащего нейтральной форме СПФ, постепенно уменьшается, в то время как при 540 нм появляется широкий сигнал, который растет постепенно по мере увеличения приложенного потенциала из-за образования стабильного катион-радикала, приписываемого триазольному фрагменту. При этом цвет пленки меняется от желтого (нейтральная форма) до сиреневого (окисленная форма) согласно схеме:

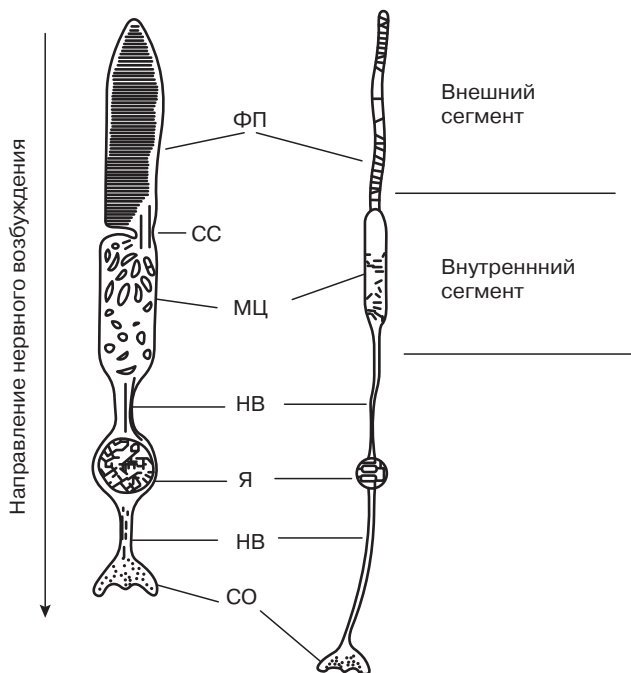


Время переключения цвета (время окрашивания) (90% изменения полного поглощения после приложения потенциала) составляет для СПФ-50 2,5 с при 1,7 В для полного окрашивания и 0,6 с для обесцвечивания.

## 2.4. Зрение как фотохромный процесс

Известно, что более 90% информации человек получает через зрение. Поэтому необходимо учесть чувствительность глаза человека к видимому спектру, что связано с «колбочками» и «палочками» — зрительными пигментами.



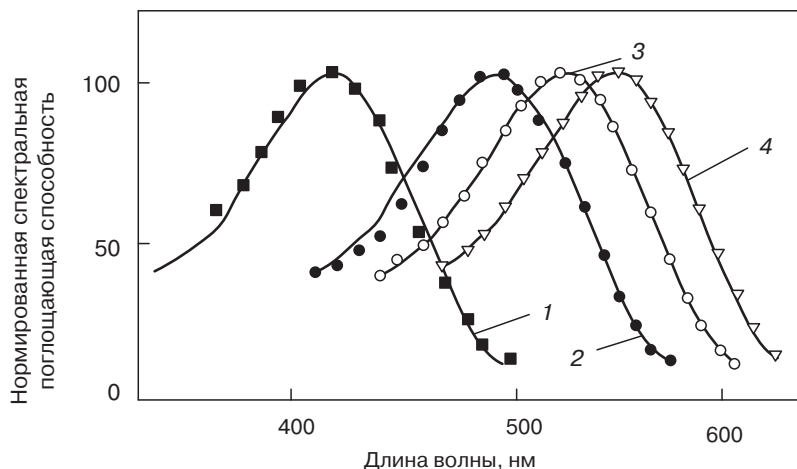


**Рис. 2.10.** Схематическое строение рецепторов палочек и колбочек сетчатки человеческого глаза: ФП — внешний сегмент, содержащий фотопигмент в сегментных дисках или пластинах; СС — соединительная структура; МЦ — метаболический центр клетки; НВ — нервное волокно; Я — ядро; СО — синаптическое окончание

Пигменты палочек и трех типов колбочек обладают перекрывающимися спектрами поглощения с максимумами в различных областях (рис. 2.11).

Пики чувствительности колбочек лежат в синей (420 нм), зеленой (530 нм) и желто-зеленой (560 нм) областях спектра, в то время как длина волны пика чувствительности палочек расположена в 496 нм. Если построить спектры поглощения в зависимости от волнового числа (величины, обратной длине волны), то они будут иметь одинаковую форму и ширину полос.

Хотя три пигмента колбочек наиболее чувствительны в коротко-, средне- и длинноволновом диапазоне спектра, традиционно их называют «синими», «зелеными» и «красными» колбочками. Однако эти названия не соответствуют действительности, так как сами по себе фотопигменты колбочек не окрашены; более того, их спектры поглощения показывают вероятность поглощения отдельного фотона в определенных длинах волн. Кроме того, поскольку спектры трех пигментов колбочек перекрываются, имеется уникальная комбинация (триплет) вероятностей поглощения каждой волны видимого света. Это означает, что зрительная система в состоянии различить длину волны, сравнивая доли количества поглощения различных классов колбочек. Кроме того, присутствие трех типов фоторецепторов колбочек в нормальном глазу обеспечивает основу трехцветного цветового зрения.



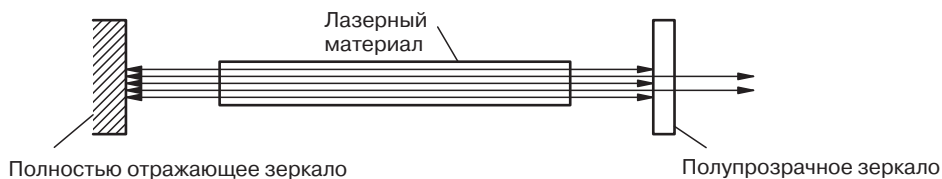
**Рис. 2.11.** Спектры поглощения рецепторов четырех типов, полученные в результате измерений поперечного сечения внешних сегментов рецепторов с помощью микроспектрофотометра: 1 — палочки 496 нм; 2 — «синие» колбочки 419 нм; 3 — «зеленые» колбочки 531 нм; 4 — «красные» колбочки 558 нм

Три типа колбочек распределяются в сетчатке с различной частотой или плотностью. На одну «синюю» колбочку приходится приблизительно 20 «зеленых» и 40 «красных» колбочек; в самой фовеальной области «синие» колбочки практически отсутствуют. Поэтому вероятность поглощения света при прохождении через сетчатку изменяется не только в зависимости от длины волны, но также и от относительного распределения типов колбочек, по крайней мере, в коротковолновой области спектра.

## 2.5. Лазеры на красителях

Лазеры стали ordinary прибором, используемым в разных областях. Особенностью лазеров на красителях является возможность регулирования длины волны излучения. Лазеры работают на основе вынужденного испускания, в отличие от обычных источников, в которых испускание спонтанное.

Лазеры состоят из излучающего материала (рабочего тела), помещенного в настроенный оптический резонатор [16]. Резонатор состоит из двух зеркал, находящихся друг от друга на расстоянии, равном целому числу полуволен  $\lambda/2$ , где  $\Delta E = hc/\lambda$  (рис. 2.12).



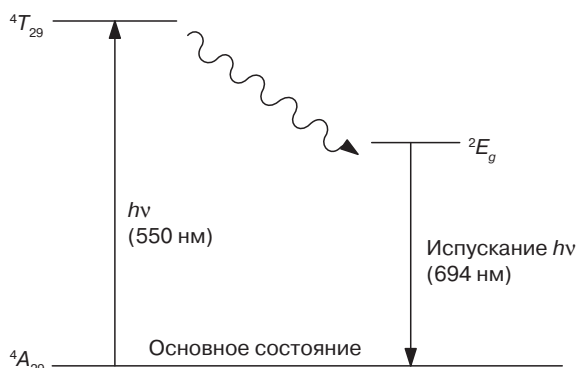
**Рис. 2.12.** Принципиальная схема лазера

Одно из зеркал частично пропускает свет. Свет, отраженный от зеркала, находится в фазе с падающим светом. При наложении их возникает интерференция. Под действием «накачивающего» источника электроны попадают на более высокий уровень энергии, говорят, генерируется инверсная заселенность. В результате спонтанного испускания появляется небольшое число фотонов. При столкновении их с возбужденными молекулами рабочего тела последние испускают свет, находящийся в одной фазе с падающими фотонами. Световая волна осциллирует между зеркалами с увеличением интенсивности. Эта своеобразная цепная реакция разрушает верхнюю заселенность за очень малый промежуток времени (порядка  $10^{-6}$  с). Образующаяся вспышка света проходит через частично пропускающее зеркало. Особенности лазерного излучения включают в себя:

- когерентность, т. е. все световые волны находятся в одной фазе;
- очень высокую монохроматичность, т. е. частота волны строго одинакова;
- высокую параллельность луча. Так как прежде чем уйти из резонатора волна многократно отражается, то отклонение от оси очень мало, и его можно сфокусировать в пятно очень малых размеров (примерно равное длине волны) и тем самым получить высокую плотность излучения ( $>10^9$  Вт/см<sup>2</sup>);
- очень высокие яркости лазерного импульса, например, с мощностью 1 МВт при импульсе 1 мкс и энергией 1 Дж.

Для инверсионной заселенности в рабочем теле необходим перенос энергии с нижних уровней на верхний.

Так, в рубиновых лазерах рабочим телом служит рубиновый стержень, ионы хрома  $\text{Cr}^{+3}$  которого возбуждаются на уровень  ${}^4T_{2g}$  интенсивной вспышкой света от импульсной лампы, окружающей стержень (рис. 2.13).

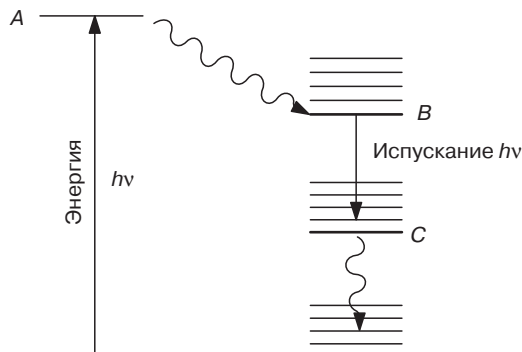


**Рис. 2.13.** Уровни энергии ионов  $\text{Cr}^{+3}$  в рубиновом лазере

Интеркомбинационная конверсия переводит электрон на триплетный уровень  ${}^2E_g$ , с которого и производится испускание при длине волны 694 нм. Более эффективной является следующая схема (рис. 2.14).

В этом случае испускание происходит не в основные состояния, а на незаселенный уровень С. Преимущество этой схемы заключается в том, что возможно поддерживать

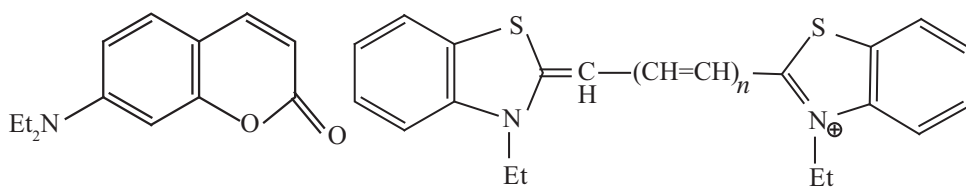
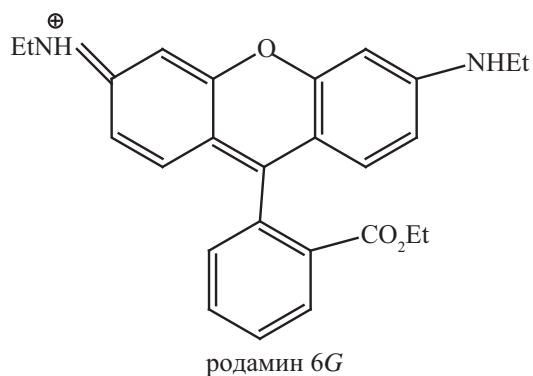
постоянную инверсионную заселенность уровня *B* относительно уровня *C*, что делает излучение лазера практически непрерывным.



**Рис. 2.14.** Схема уровней энергии лазера непрерывного действия

В таких лазерах длина волны испускания не изменяется. Однако есть лазеры на красителях, в которых можно изменять длину волны испускания иногда более чем на 50 нм.

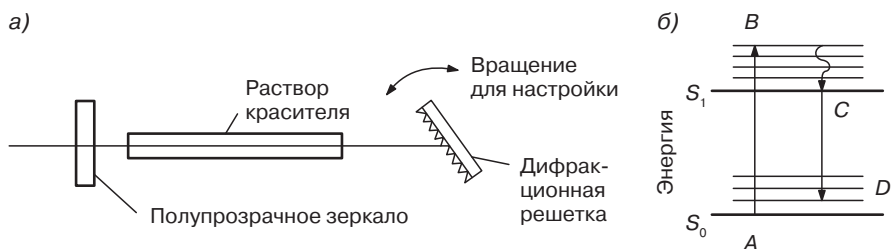
Для этого в качестве рабочих тел используются растворы сильно флуоресцирующих красителей, например родамина 6G.



Некоторые используемые в лазерах красители

Схема таких лазеров представлена на рис. 2.15.





**Рис. 2.15.** а — принципиальная схема настраиваемого лазера на красителях; б — диаграмма уровней энергии лазера на красителях

В нем вместо полностью отражающего плоского зеркала применяют дифракционную решетку, которая возвращает в резонатор свет только определенной частоты, зависящей от угла поворота решетки. Накачка и затем безизлучательный переход красителя на уровень  $C$  (нижний уровень  $S_1$ ), откуда кванты излучаются в состояние  $S_0$ .

## Литература к главе 2

1. Уэйн Р. Основы и применение фотохимии / Пер. с англ. — М.: Мир. — 1991. — С. 16.
2. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Пер. с англ. — М.: Мир. — 1973. — С. 15.
3. Бабко А.К., Дубовенко Л.И., Луновская Н.М. Хемилюминесцентный анализ. — Киев, Техника, 1966. — 249 с.
4. Владимиров Ю.А., Потапенко А.Я. Физико-химические основы фотобиологических процессов. — М.: Высшая школа. — 1989. — С. 173.
5. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. Фотохромизм и его применение. — М.: Химия. — 1977. — 279 с.
6. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. — М.: Химия. — 1984. — С. 272.
7. Органические фотохромы. / Под ред. А.В. Ельцова. — Л.: Химия. — 1982. — С. 274.
8. Измайлов Б.А., Васнев В.А., Кештов М.Л., Краюшкин М.М., Шимкина Н.Г., Барачевский В.А., Дунаев А.А. / Высокомолекулярные соединения. — Серия А. — 2009. — Т. 51, № 6. — С. 1–6.
9. Радловская Е.Н., Измайлов Б.А., Васнев В.А., Комарова Л.И., Луйксаар С.И., Краюшкин М.М., Барачевский В.А., Кобелева О.И., Валова Т.М. / Высокомолекулярные соединения. — Серия Б. — 2011. — Т. 53, № 6. — С. 988–994.
10. Шibaев В.П., Медведев А.С., Бобровский А.Ю. Фотохромные жидкокристаллические краунсодержащие сополимеры // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2007. — № 12. — С. 2332–2342.
11. Лысачков А.И., Бойко Н.И., Ребров Е.А., Музафаров А.М., Шibaев В.П. Жидкокристаллические карбоксилановые деидримеры различной молекулярной архитектуры, содержащие концевые фотохромные мезогенные

- и алифатические группы / Известия Академии наук. Серия химическая. — 2007. — №12. — С. 2325–2331.
12. Закиров М.И., Шандрюк Т.А., Бондаренко Г.И., Нодова Е.Л., Крыльский Д.В., Тальроде Р.В. Формирование электрохромных систем на основе нековалентно связанных комплексов типа полимер – виологен. ВМС. — Серия Б. — 2012. — Т. 54, № 1. — С. 121–131.
13. Кештов М.Л., Мальцев Е.И., Марочкин Д.В., Кочуров В.С., Перевалов В.П., Хохлов А.Р. /Высокомолекулярные соединения. — Серия Б. 2011. — Т. 53, № 12. — С. 2196–2206.
14. Цвет в промышленности / Под ред. Р. Мак-Дональда; пер. с англ. под ред. Ф.Ю. Телегина — М.: Логос. — 2002. — 596 с.
15. Владимиров Ю.А., Потапенко А.Я. Физико-химические основы фотобиологических процессов. — М.: Высшая школа. — 1989. — С. 145–156.
16. Лазеры на красителях / Под ред. Ф.П. Шефера. — М.: Мир. — 1976. — 329 с.

## Глава 3. Фотопроцессы в полимерах

### 3.1. Особенности строения полимеров

Влияние квантов света на молекулы полимеров отличается от их влияния на низкомолекулярные соединения. Так, для перевода в возбужденное состояние большой полимерной молекулы, имеющей больше степеней свободы, чем небольшая молекула, может потребоваться больше энергии. Энергия, выделяемая при столкновении, рассеивается ВМС гораздо большим числом способов, чем для низкомолекулярных соединений. Другой особенностью полимеров является то, что для возникновения возбужденного комплекса, из которого затем образуются продукты реакции, должны быть благоприятные стерические условия. В противном случае, когда подвижность ограничена, такая ориентация может оказаться недостаточной за время жизни возбужденного состояния. Однако анализ литературы свидетельствует о том, что фотохимические процессы в ряде случаев в полимерах протекают так же эффективно, как и в разбавленных растворах низкомолекулярных веществ, хотя есть примеры обратного характера. В значительной степени это вызвано подвижностью цепей в аморфной фазе полимера, при условии, что полимер находится в высокоэластическом состоянии (т. е. выше температуры стеклования). Все цепи полимеров в растворах подразделяются на гибкие, жесткие стержни или глобулы [1].

Форма гибких цепей постоянно меняется из-за свободного вращения, столкновения с молекулами растворителя сегментов в полимерных цепях, но в целом выдерживается более или менее близкой к сферической форме, которая называется глобулой. Размер ее характеризуют средним квадратичным расстоянием между концами макромолекулы  $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ . Иногда его называют радиусом эквивалентной сферы.

Кроме радиуса эквивалентной сферы, важной характеристикой гибкости полимерной цепи является длина сегмента Куна  $l$ . Она определяется как  $l = \langle R^2 \rangle / L$ , где  $L$  — контурная длина цепи.

Физический смысл длины сегмента заключается в том, что она представляет собой среднюю длину приблизительно прямолинейного сегмента цепи. В зависимости от величины длины сегмента Куна полимеры подразделяются на гибкие и жесткоцепные. Жесткими называют цепи, в которых величина  $l \gg d$ , где  $d$  — характерный диаметр. Для гибких цепей  $l \approx d$ . Примером жестких полимерных цепей являются макромолекулы

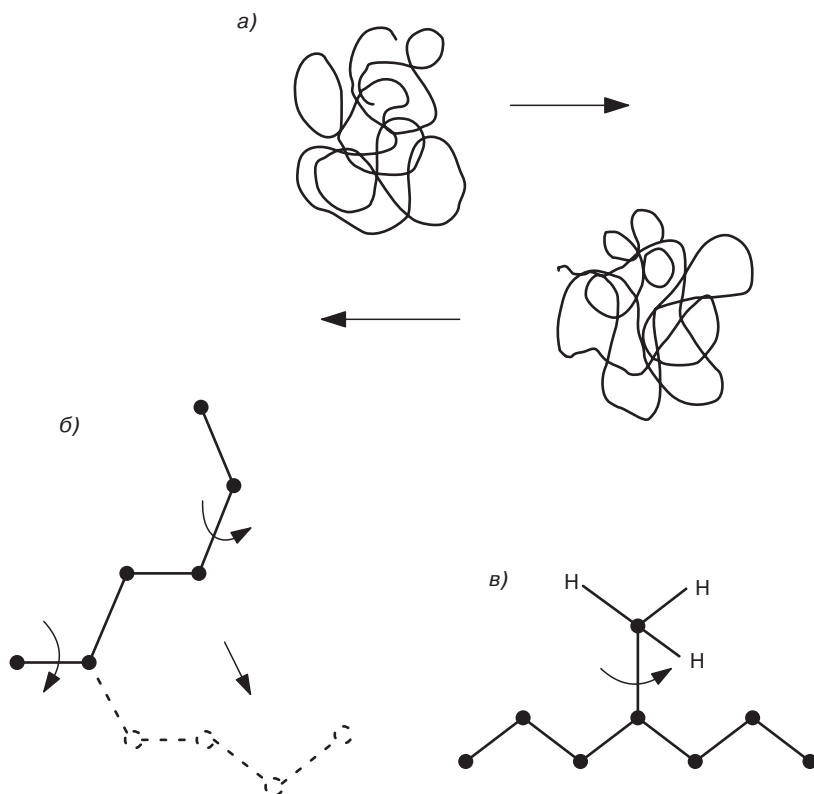
ароматических полиамидов, спиральных полипептидов. Примеры гибких цепей — большинство полимеров с углеродным остовом — полистирол, полиэтилен и др.

Следует отметить, что полимерные системы бедны энтропией из-за отдельных сегментов цепи молекулы, не в состоянии двигаться независимо друг от друга.

В твердой фазе рассмотрим сначала аморфную фазу, в которой сохраняется определенная гибкость цепей. При температурах ниже  $T_{ст}$  типы движений в полимере зависят от химической природы. Они могут включать вращение фенильной метильной групп, карбоксильных сложноэфирной и нитрильной, кетогрупп и др.

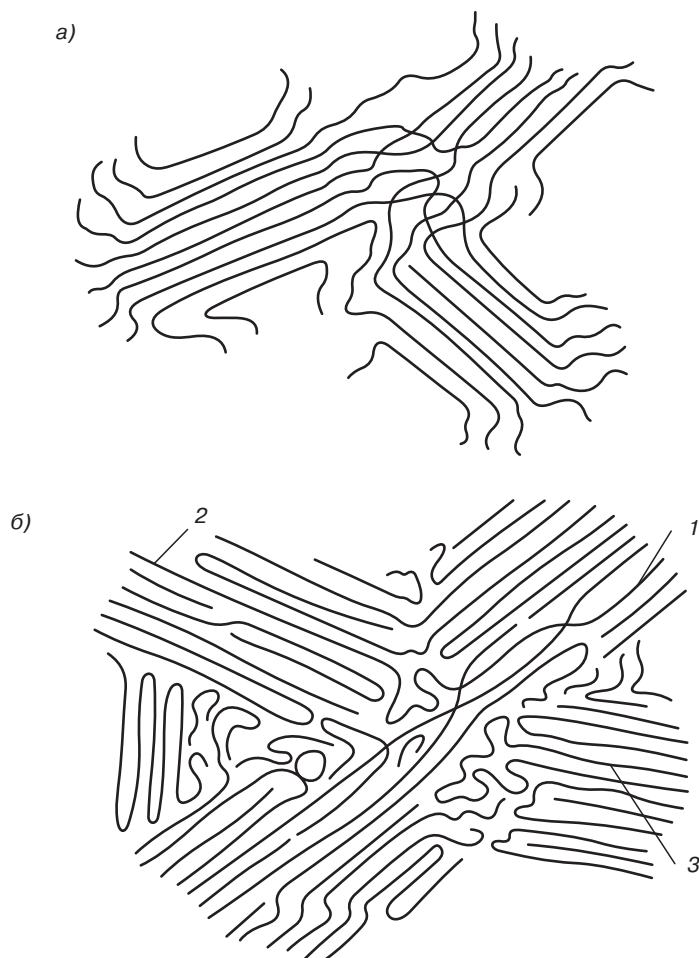
Могут наблюдаться и конформационные переходы, например «кресло – ванна». При температурах выше  $T_{ст}$  движение гибких цепей ускоряется. В фотохимии рассматриваются в основном три типа движения полимеров:

- поступательные движения центра масс макромолекулы;
- сегментальные движения, определяемые внутренними вращениями вокруг ковалентных связей молекулярного остова линейной полимерной цепи;
- вращения функциональных групп, соединенных с боковыми цепями полимерного остова, которое также определяется вращением вокруг простых связей (рис. 3.1).

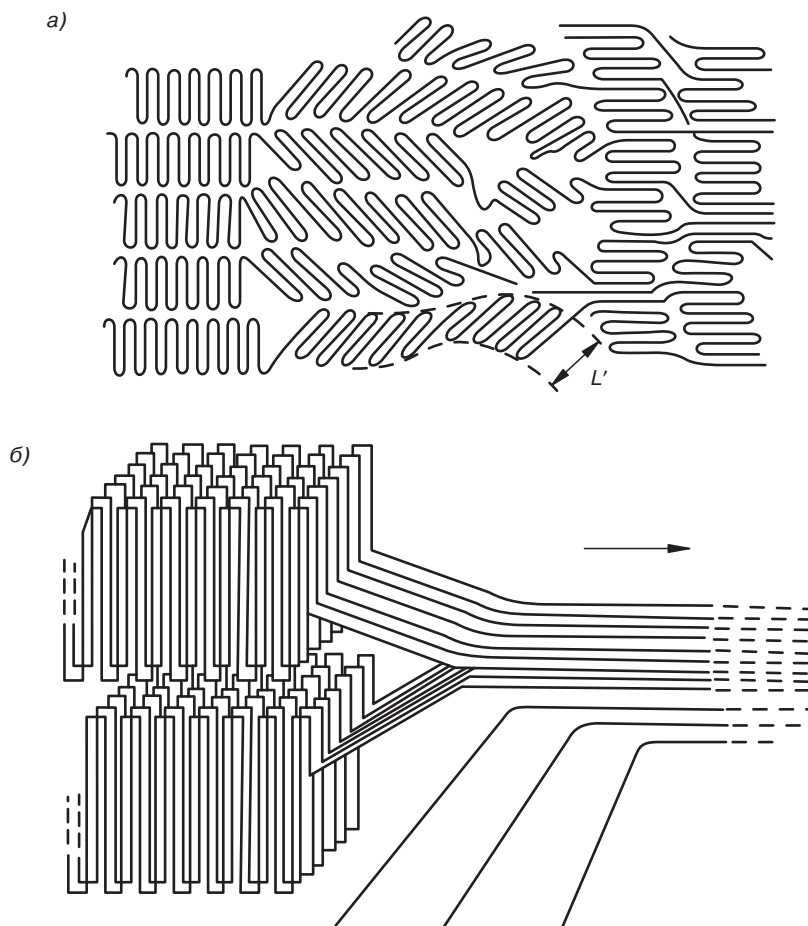


**Рис. 3.1.** Типы движений в полимерных молекулах: а — поступательное; б — сегментальное вращение; в — вращение функциональных групп

При кристаллизации макромолекула может складываться в кристаллиты, затем быть в аморфной области и т. д. Такую модель называют бахромчатой мицеллой (рис. 3.2) [2]. Для ориентирования полимеров кристаллиты могут образовываться путем ориентации отдельных блоков (рис. 3.3).



**Рис. 3.2.** а — бахромчато-мицеллярная модель строения частичного кристаллического полимера; б — современная бахромчатая модель строения частичного кристаллического полимера: 1 — сдвиги микрофибрилл относительно друг друга (Стеттона); 2 — с большим числом параллельных проходных молекул между кристаллитами; 3 — со складками и петлями



**Рис. 3.3.** Модель образования микрофибрилл из ламелей: а — распад ламелей на отдельные складчатые блоки; б — разгибание молекулярных складок

В отличие от низкомолекулярных кристаллов, полимер практически никогда не бывает полностью кристаллическим.

Фотоокисление твердых полимеров идет в основном по аморфным областям, так как в этих аморфных участках подвижность цепей достаточна для обеспечения свободного объема, необходимого для осуществления химической реакции. Иногда выделяют и переходную область между аморфной и кристаллической областями.

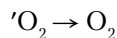
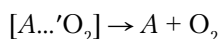
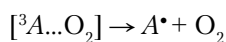
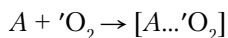
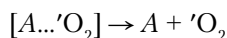
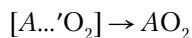
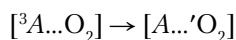
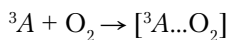
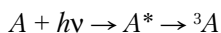
Фотофизические процессы влияют на квантовые выходы химических реакций и, следовательно, на скорости химических превращений. Для одних задач фотохимии эти скорости необходимо увеличить, например, для фотокопирования. Для других процессов, например для фотостабилизации текстильных материалов и в целом полимеров, наоборот, желательно уменьшить химические фотопроцессы. В целом

скорости зависят как от эффективности поглощения, так и от окружения и физических условий протекания процессов.

Перенос энергии в волокнах может происходить по нескольким механизмам, основными из которых являются обменно-резонансный и индуктивно-резонансный, описанные выше. В первом случае необходим непосредственный контакт электронных оболочек донора и акцептора энергии. Это малое расстояние составляет 11–13 Å. Другой механизм реализуется на гораздо больших расстояниях — до 100 Å. Кроме переноса энергии в полимерных системах может происходить и миграция энергии — перенос энергии вдоль молекулы. При этом могут образовываться эксимеры — комплексы между одинаковыми возбужденными и невозбужденными частицами.

В реакциях, протекающих в твердых телах, кинетика процессов часто носит «ступенчатый» характер. Такой характер кинетики фотопроцессов часто называют реакциями ступенчатой сокинетики [3]. Это значит, что на какой-то стадии реакции рекомбинации радикалов останавливаются, но при изменении условий, например, температуры, они вновь возобновляются до какой-то другой степени и т. д.

В фотохимических реакциях это можно наблюдать в реакции окисления с участием синглетного кислорода:



Для описания влияния полимерной матрицы на кинетику окисления была предложена модель, согласно которой в полимере молекулы акцептора находятся в «клетках», различающихся по проницаемости [4].

Согласно другой теории, основной причиной окисления волокон, как и всех полимеров, является радикально-цепной механизм.

В присутствии кислорода ускоряется миграция свободных валентностей в полимере.

## 3.2. Фотостарение полимеров

Под фотостарением полимеров обычно подразумевают процесс потери различных свойств полимеров под действием света [5].

Основную роль в процессе старения полимерных материалов играют свободные радикалы, образующиеся либо при гомолитическом разрыве цепи, либо при гомолитическом обрыве атомов или радикалов боковых групп. В общем случае процесс старения включает в себя следующие стадии:

- инициирование, т. е. стадию образования активных центров;
- развитие старения, т. е. стадию, определяющую основные изменения свойств полимерного материала;
- стадию гибели активных центров старения.

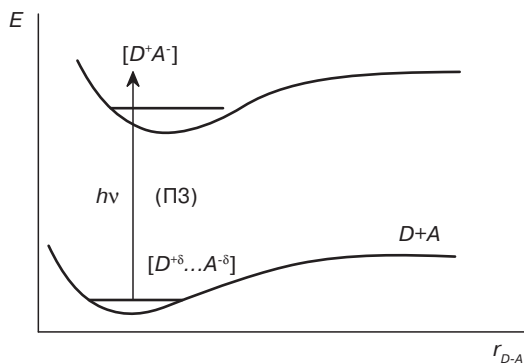
В случае фотостарения стадия развития связана с фотохимическими реакциями радикалов. Эти радикалы обладают спектрами поглощения, смещенными в длинноволновую область по сравнению с исходными веществами, и значительными коэффициентами экстинкции. Следовательно, полимеры из-за образования радикалов становятся хромоформными вне области собственного поглощения. Макрорадикалы, присутствуя в полимере в относительно невысокой концентрации, могут выступать в качестве дефектов, приводящих к изменению свойств полимера при действии света.

Одно из основных свойств, отличающих радикалы от молекул — увеличение сродства к электрону и уменьшение потенциала ионизации. Поэтому радикалы могут легко образовывать комплексы с переносом заряда как в основном, так и в возбужденном состоянии.

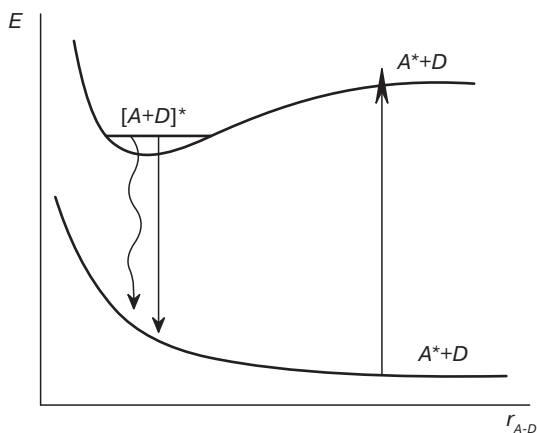
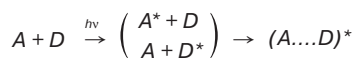
Некоторые доноры ( $D$ ) и акцепторы ( $A$ ) электрона способны взаимодействовать друг с другом в темновых условиях, т. е. в невозбужденном электронном состоянии с образованием комплексов с переносом заряда (КПЗ). При возбуждении таких комплексов происходит почти полный перенос электрона с высшей занятой орбитали донора на свободную орбиталь акцептора (рис. 3.4).

В некоторых случаях КПЗ образуется лишь тогда, когда одна из молекул находится в возбужденном состоянии — такой комплекс называется эксиплексом (*excited complex*), энергетическая схема которого приведена на рис. 3.5.



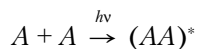


**Рис. 3.4.** Схема электронных уровней (а) и термы (б) при переносе заряда



**Рис. 3.5.** Схема молекулярных уровней при фотопереносе электрона между донором  $D$  и акцептором  $A$ :  $E_0$  — уровень свободного электрона;  $IP$  — потенциал ионизации;  $EA$  — энергия сродства к электрону

Если молекулы, образующие комплекс, одинаковы, эксиплексы называются эксимерами:



Эксиплекс образуется за время жизни возбужденного состояния молекулы. Волновая функция эксиплекса описывается следующими составляющими:

$$\Psi(AD)^{*} = a\Psi(A^{*}D) + b\Psi(AD^{*}) + c\Psi(A^{-}D^{+}) + d\Psi(A^{+}D^{-})^{*}$$

Если основной вклад в волновую функцию (\*) дает состояние с переносом заряда  $\Psi(A^-D^+)$ , то эксиплекс называется полярным, например, растворы ароматических углеводов и третичных аминов. Эксиплекс называется неполярным, если между молекулами  $A$  и  $D$  нет переноса заряда, а в формуле (\*)  $c = d = 0$ . Такой эксиплекс образуется обычно между молекулами с небольшими дипольными моментами в основном и возбужденном состоянии, и он устойчив за счет обмена возбуждением между молекулами  $A$  и  $D$ .

Возникновение комплекса зависит от потенциала ионизации  $IP$  донора и сродства к электрону  $EA$  акцептора (рис. 3.6).

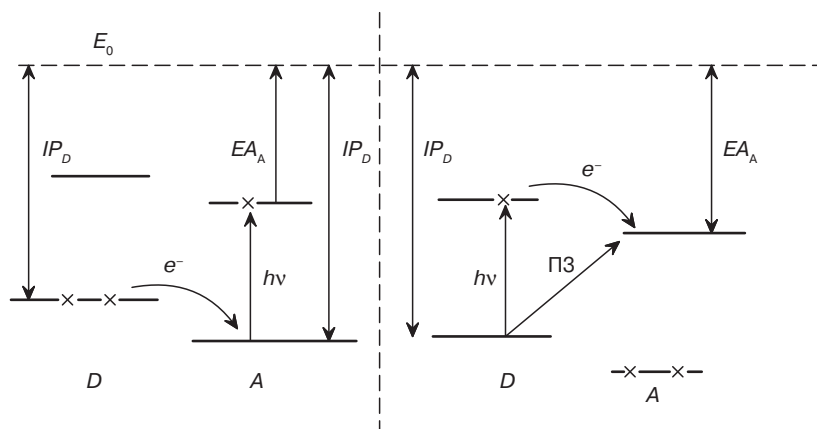
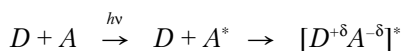


Рис. 3.6. Энергетическая схема эксиплекса

В соответствии со схемой эксиплекс образуется при возбуждении акцептора:

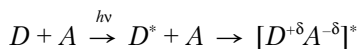


а необходимым условием является

$$EA(A) + h\nu > IP(D)$$

т. е. происходит увеличение энергии сродства к электрону акцептора на величину  $h\nu$ .

При возбуждении донора в соответствии со схемой



необходимое условие переноса электрона остается тем же, как и в предыдущем случае.

Практически измеряют не потенциал ионизации и сродство к электрону, а величины, им пропорциональные, — окислительный  $E_{ox}$  и восстановительный  $E_{red}$  потенциалы. В конденсированной фазе они в первом приближении связаны соотношением:

$$IP(D) - EA(A) = E_{D/D^+} - E_{A/A^-} + \text{const}$$

Экспериментально образование КПЗ между молекулами или радикалами в основном невозбужденном состоянии проявляется в спектрах поглощения либо по сдвигу собственных полос поглощения молекул одного из веществ, либо по появлению новой полосы поглощения, принадлежащей КПЗ. Образование эксиплексов спектрально можно наблюдать:

- по тушению флуоресценции одного из веществ при добавлении другого;
- по появлению новой эксиплексной флуоресценции.

Тушение флуоресценции в растворе подчиняется закону Штерна–Фольмера:

$$1/g_{\text{фл}} = 1/g_{\text{фл}}^0 + ak_g[Q],$$

или

$$I_0/I = 1 + ak_g[Q],$$

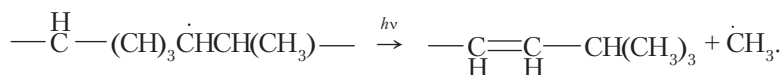
где  $g_{\text{фл}}$  – квантовый выход флуоресценции при тушении;  $g_{\text{фл}}^0$  – квантовый выход без тушителя;  $[Q]$  – концентрация тушителя;  $k_g$  – константа скорости тушения;  $a$  – константа;  $I_0$ ,  $I$  – интенсивность флуоресценции без тушителя и с тушителем соответственно.

Полиолефины – один из наиболее широко используемых классов полимерных материалов. Поскольку чистые полиолефины поглощают свет при длинах волн меньше 200 нм, то зарождение радикалов возможно при возбуждении примесей (карбонильных, пероксидных, гидропероксидных групп, остатков катализатора др.), образующихся или попадающих в полимер в процессе синтеза, переработки или эксплуатации и выполняющих роль инициаторов или сенсibilизаторов [6]. Образование радикальных частиц происходит также при действии ионизирующих излучений, механических нагрузок и других энергетических воздействий. При этом в полиолефинах образуются различные макрорадикалы: алкильные, аллильные, полиеновые, пероксидные, ацильные и др.

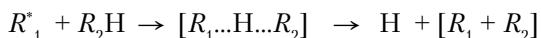
При действии фотонов на аллильные макрорадикалы в полиэтилене возможна их диссоциация с образованием диена и алкильного макрорадикала



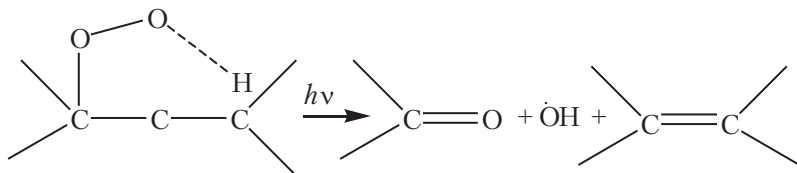
При изучении фотохимических реакций в полипропилене и полиизобутилене было обнаружено образование метильных радикалов и метана, связываемое с фотодиссоциацией алкильных макрорадикалов:



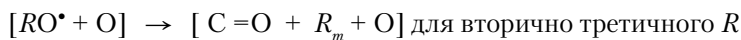
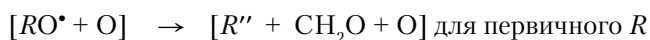
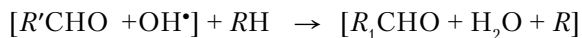
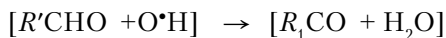
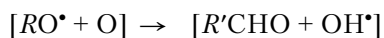
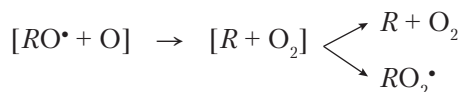
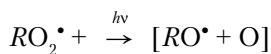
При этом могут происходить сшивки и структурирование в полиэтилене, вызванные «фотосенсибилизированными» алкильными радикалами при распаде СН-связей:



Фотолиз самих пероксидных радикалов аналогичен термическому распаду пероксидных радикалов



В общем случае для пероксидных радикалов в полиолефинах схема их превращения следующая:



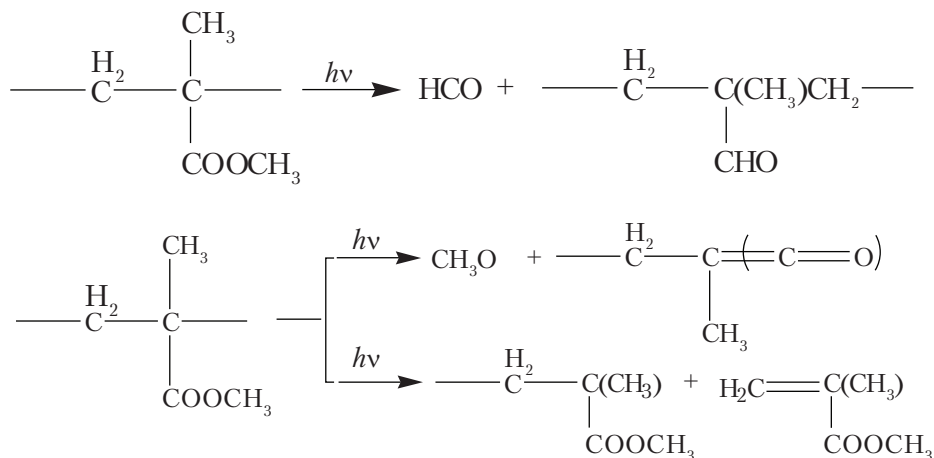
*Полистирол.* В макромолекуле полистирола, помимо собственной хромофорной группы, с поглощением при длине волны  $\lambda < 300$  нм, содержатся примесные количества карбонильных и пероксидных групп, двойных связей, остатков мономера, бензальдегида [7].

Процессы старения сопровождаются изменением молекулярно-массового распределения, помутнением и пожелтением полимера, увеличением его хрупкости и др. Реакция фотоокисления протекает по следующей схеме:



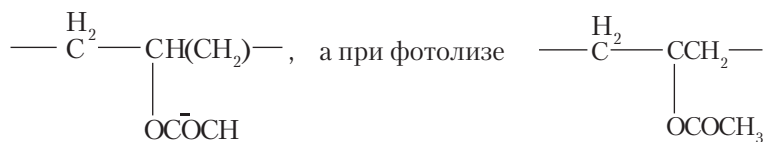
Возбуждение пероксидных радикалов может происходить как в результате прямого фотолиза, так и за счет сенсibilизированного переноса энергии от других хромофоров. Фоторадикальное окисление полистирола приводит к значительным



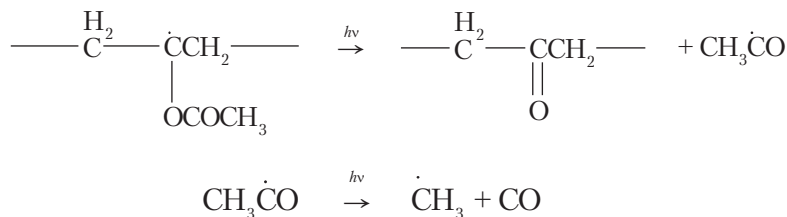


Фоторадикальные процессы в ПММА вызывают разрушение сложноэфирных групп, образование низкомолекулярных продуктов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , метилметакрилат), накопление двойных связей, но не затрагивает главную цепь полимера. Можно полагать, что пероксидные радикалы в ПММА, как в полиолефинах и полистироле при фотолизе будут вызывать разрывы  $\text{---C---C---}$  связей.

*Поливинилацетат, поливиниловый спирт, поливинилацетали.* При действии ионизирующего излучения на ПВА образуется анион-радикал

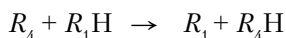
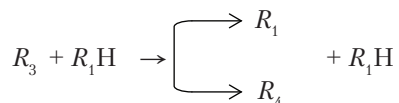
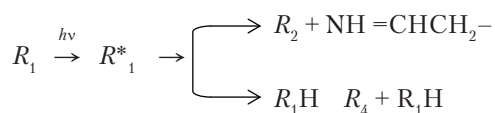
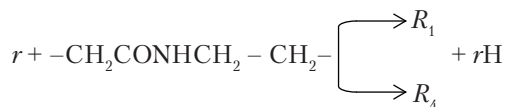


который в условиях освещения приводит к диссоциации [11]:



Измерения молекулярной массы ПВА в ходе облучения показали, что при этом не происходит разрушения основной цепи полимера. Таким образом, фотохимический распад ПВА, приводя к разрушению сложноэфирных групп и образованию карбонильных групп в основной цепи полимера, непосредственно не вызывает разрыва основной цепи.

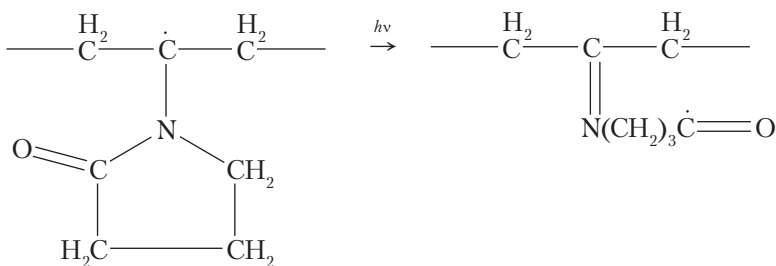
*Полиамиды и алифатические полиуретаны.* Полиамиды (ПА) и алифатические полиуретаны (ПУ) значительно изменяют свои свойства в процессе фотолиза и фотоокисления. Длинноволновое  $n, \pi^*$  – поглощение амидной группы характеризуется малыми значениями коэффициентов экстинкции ( $\epsilon < 10 \text{ м}^2/\text{моль}$  при  $\lambda = 210\text{--}240 \text{ нм}$ ). Фотопревращение ПА можно описать следующей схемой [12]:



где  $R_1 = -\text{CH}_2\text{CONHC}\cdot\text{NCH}_2-$ ;  $R_2 = -\text{CH}_2\text{C}\cdot\text{O}$ ;  $R_3 = -\text{CH}_2\text{C}\cdot\text{H}_2-$ ;  $R_4 = -\text{CH}_2\text{C}\cdot\text{HCH}_2-$

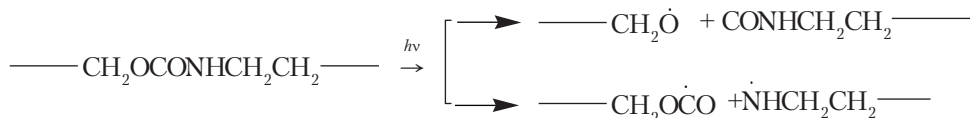
Фотодиссоциацию радикалов  $R_1$ , ведущую к разрыву пептидной связи, наблюдали при действии света с длиной волны 330–390 нм на фиброине шелка, подвергнутом механодеструкции при 77 К.

Фотохимические реакции срединных радикалов в поливинилпирролидоне близки по структуре к амидным радикалам, при действии света с длиной волны  $\lambda = 313 \text{ нм}$  при 77 К приводят к образованию ацильных радикалов в результате раскрытия пирролидинового кольца:



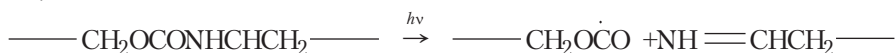
Измерения молекулярно-массового распределения полимера при этом показали, что разрывов в основной цепи полимера не происходит. При фотоокислении ПА образуются радикалы  $RO_2$ , и их гибель при действии света происходит по бимолекулярному закону с константой скорости, пропорциональной интенсивности света.

При действии света на полиуретаны основными первичными фотохимическими процессами являются процессы диссоциации по C–N– и C–O связям в уретановой группе [13]

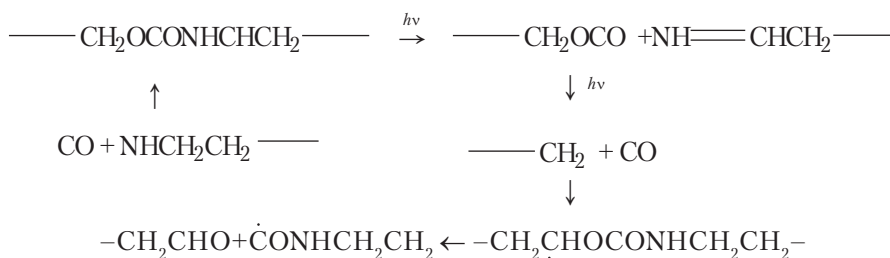


Образующиеся первичные радикалы претерпевают вторичные превращения, образуя достаточно устойчивые радикалы типа

$\text{—CH}_2\text{OCONHCH}_2\text{—}$  и далее по следующей схеме: аналогично механизму для ПА:



Упорядоченность в строении ПУ приводит к осуществлению в них сложных фоторадикальных цепных реакций, механизм которых представлен на схеме:



Фотохимические реакции анион-радикалов, образующихся при ионизирующем воздействии на ПА и ПУ и их низкомолекулярных аналогов, при низких температурах приводят преимущественно к эжекции электрона и не оказывают существенного влияния на изменение молекулярно-массового распределения полимеров.

Протекание фоторадикальных реакций в полимерной матрице связано с различного рода пространственными перемещениями реагирующих частиц и продуктов их превращения и вызывает изменения в расположении молекул окружения, создавая локальные напряжения. В твердой фазе большие энергетические барьеры для таких процессов приводят к замедлению релаксационных процессов и вызывают появление сложных кинетических закономерностей — кинетической неэквивалентности.



Суть этого явления заключается в том, что в твердой фазе существует не восстанавливающееся за время эксперимента распределение химически идентичных частиц по реакционной способности.

Таким образом, фотохимические реакции макрорадикалов могут приводить к следующим процессам при фоторадикальном старении полимеров:

1) разрушению функциональных групп полимера, не затрагивающему его основную цепь. Образующиеся в ходе этих процессов новые функциональные группы могут оказаться хромофорными и приводить к деструкции полимера уже непосредственно при поглощении ими света либо обладать большей реакционной способностью в химических реакциях, например, окисления;

2) деструкции основной цепи полимера, максимально влияющей на изменение свойств полимера;

3) образованию радикалов или интермедиантов, вызывающих при своих реакциях структурирование полимера.

На направление и эффективность фоторадикальных реакций оказывает влияние:

- энергия фотонов;
- квантовый выход;
- структурная реорганизация матрицы.

### 3.3. Светостабилизация полимеров

Для уменьшения скорости окисления полимеров в их состав вводят стабилизаторы.

В качестве критерия эффективности стабилизатора обычно используют период индукции окисления субстрата. Но при этом следует учесть и стойкость стабилизатора к окислению, летучесть, совместимость с полимером и др.

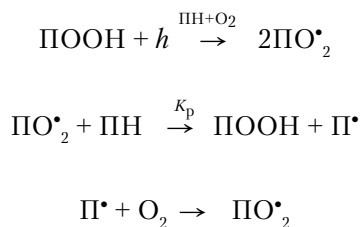
Скорость любой фотохимической реакции равна

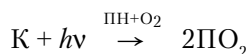
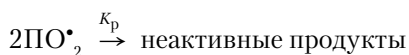
$$W = \Phi I_{\text{погл}}$$

где  $\Phi$  — квантовый выход;  $I_{\text{погл}}$  — количество света, поглощаемого в единицу времени.

При рассмотрении механизма фотоокисления полимерного вещества в первую очередь встает вопрос о природе хромофорных групп, поглощающих кванты света, их фотохимической активности.

Общую схему процесса можно представить следующим образом:



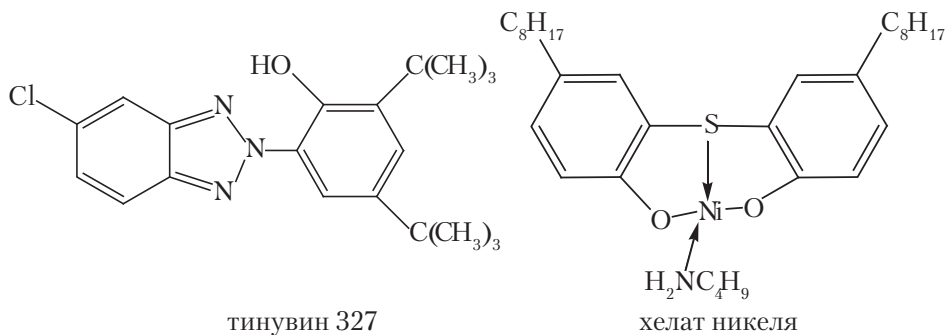


При добавлении сенсibiliзирующих добавок — красителей, пластификаторов и др. — они действуют как фотоинициаторы, вступающие в химические реакции с макромолекулами.

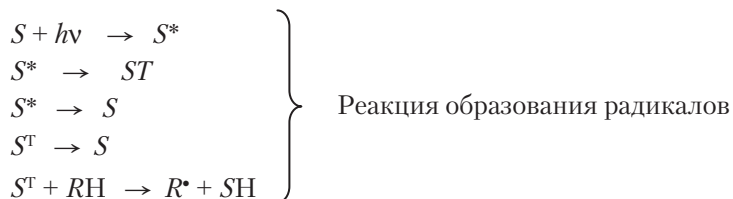
Фотопревращение полимеров в общем случае представляет собой сложный многостадийный процесс. Первичные фотохимические реакции сопровождаются темновыми. Поэтому для защиты полимера от светового старения можно использовать воздействие как на фотохимические, так и темновые стадии.

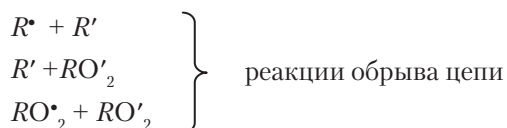
Эффективнее, конечно, воздействовать непосредственно на фотохимические стадии: уменьшать интенсивность химически активного света, снижать величины квантового выхода фотохимических реакций [14].

Для ослабления света на волокна наносят покрытия или, в случае химических волокон, вводят непрозрачные наполнители (оксиды цинка, титана и др.). Другой метод ослабления света — нанесение ультрафиолетовых абсорберов. Чем толще слой с нанесенным светостабилизатором, тем эффективнее данный вид защиты. Это могут быть металлоорганические соединения. Примеры ультрафиолетовых абсорберов приведены ниже:

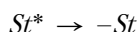
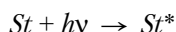


Другой вид защиты — торможение процесса окисления. Физико-химический механизм реакции фотосенсибилизированного окисления выглядит следующим образом:

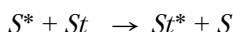




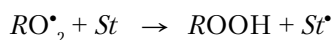
В присутствии стабилизаторов *St* возникают дополнительные реакции поглощения и рассеяния энергии



а также тушение возбужденных состояний фотосенсибилизатора



гибели активных радикалов окисляемого вещества



обрыва цепи

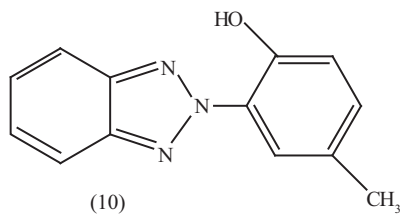
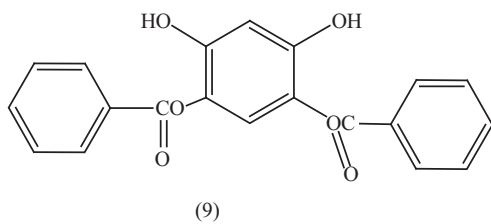
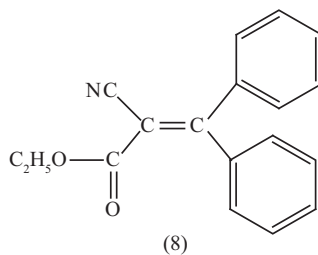
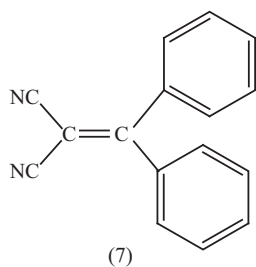
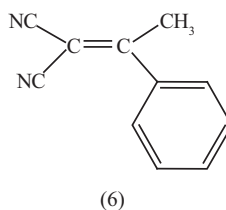
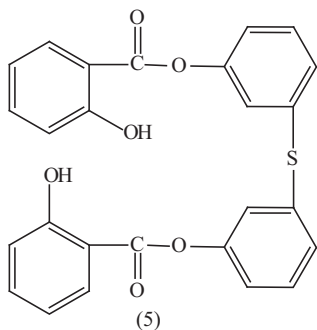
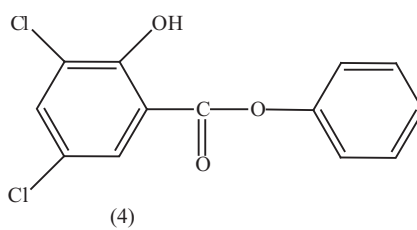
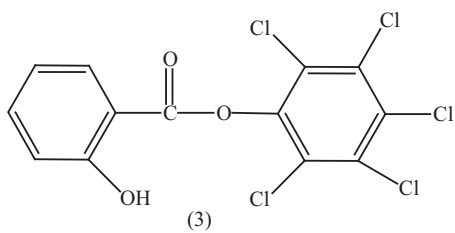
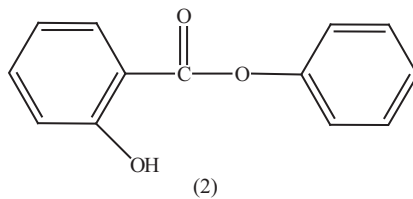
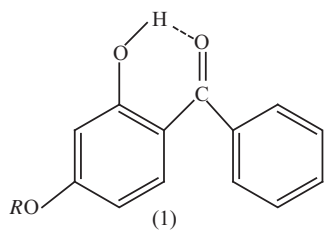


а также зарождение цепей окисления

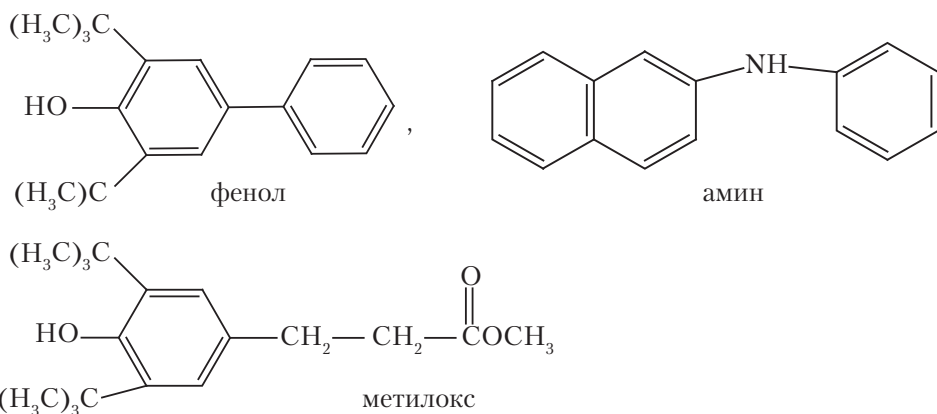


В качестве светостабилизаторов могут использоваться, например, производные 2-оксибензофенона (1): 4-ОСН<sub>3</sub>, 4-ОС<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, 4-ОС<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, 4-СН<sub>3</sub>; салицилаты: салол (2), пентахлорфенилсалицилат (3), фениловый эфир 3,5-дихлорсалициловой кислоты (4), 5,5'-бис(фенилсалицилат)-сульфид (5); нитрилы: 1,1-дициан-2-метил-2-фенилэтилен (6) и 1,1-дициан-2,2-дифенилэтилен (7), 1-циан-1-карбозокси-2,2-дифенилэтилен (8); 4,6-добензоилрезорцин (9) и 2-(2'-окси-5'-метилфенил)-бензотриазол (тинувин П) (10).

К тушителям можно отнести *цис*-1,3-пентадион, дифениламин, 2,2'-метиленбис(4-метил-6-трет-бутилфенол), дибутилантикарбомат цинка, диизобутидитиофосфонат цинка и др.

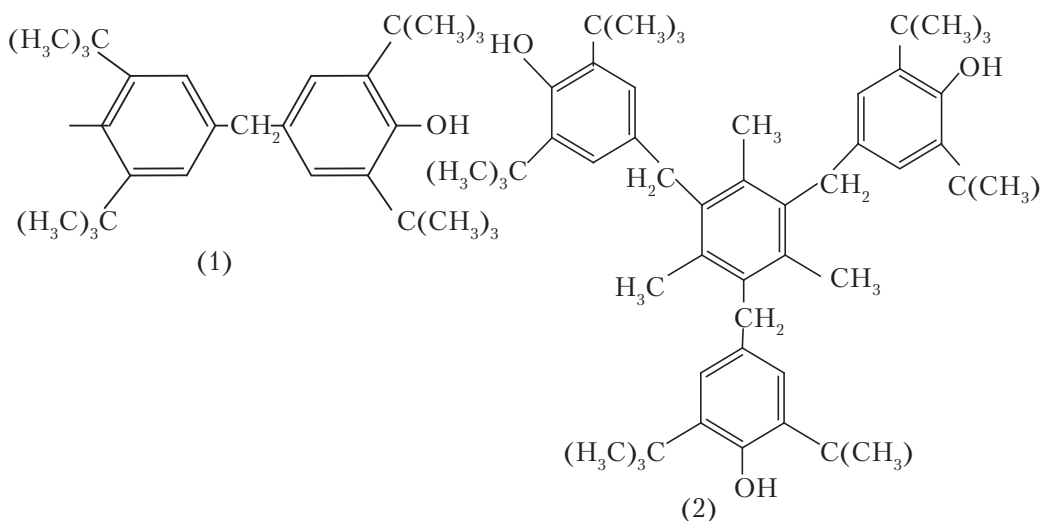


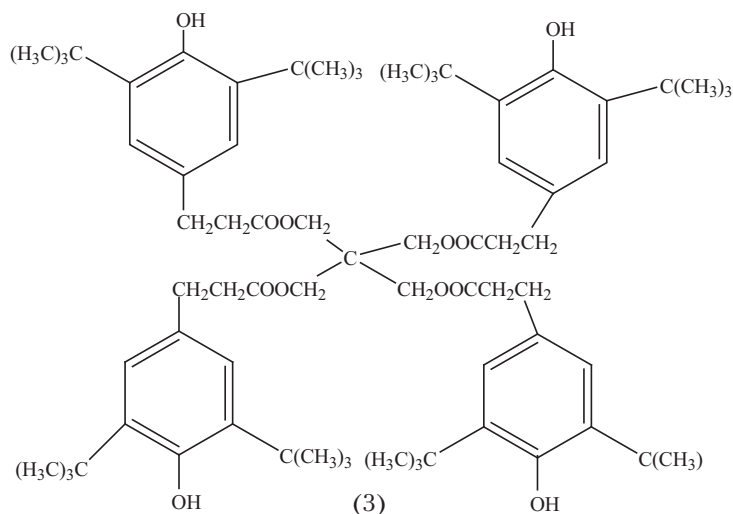
В качестве светостабилизаторов полимеров широко используются светостабилизаторы, действующие по механизму подавления окислительных процессов, например, фенолы и амины. Кроме их эффективности, устойчивости, летучести, совместимости с полимером, необходимо учитывать и окраску. Для окрашенных продуктов чаще используются амины, а неокрашенных — производные фенола, например, следующие соединения



Фотопревращения фенолов приводит к образованию фенольных радикалов, которые подвергаются фотопревращению. Главная среди реакций — отрыв атома водорода от растворителя с образованием соответствующих фенолов и его окисление в присутствии кислорода.

В качестве примера этих стабилизаторов кроме ионола можно привести метилокс, бисфенол (1), инокс-330 (2), ирганокс-1010 (3):





Для взаимного усиления защитного действия светостабилизаторов, т. е. их синергического действия стали применять смеси стабилизаторов. Существенный синергический эффект дают смеси ультрафиолетовых абсорберов с фенолами, аминами, фосфатами, серосодержащими стабилизаторами, а также металлорганическими со смесями фенолов и серосодержащими веществами, смеси ультрафиолетовых абсорберов со стабильными нитроксильными радикалами и пространственно-затрудненными пиперидинами и др.

Выделяют два возможных механизма синергического эффекта. Согласно одной из них по схеме фотоокисления



где  $M$  — фотохимически активная хромофорная группа.

Согласно этой схеме, скорость образования радикалов пропорциональна интенсивности света  $I$ , а обрыв цепи идет только по реакции \*. Поэтому скорость описания пропорциональна  $\sqrt{I}$ .

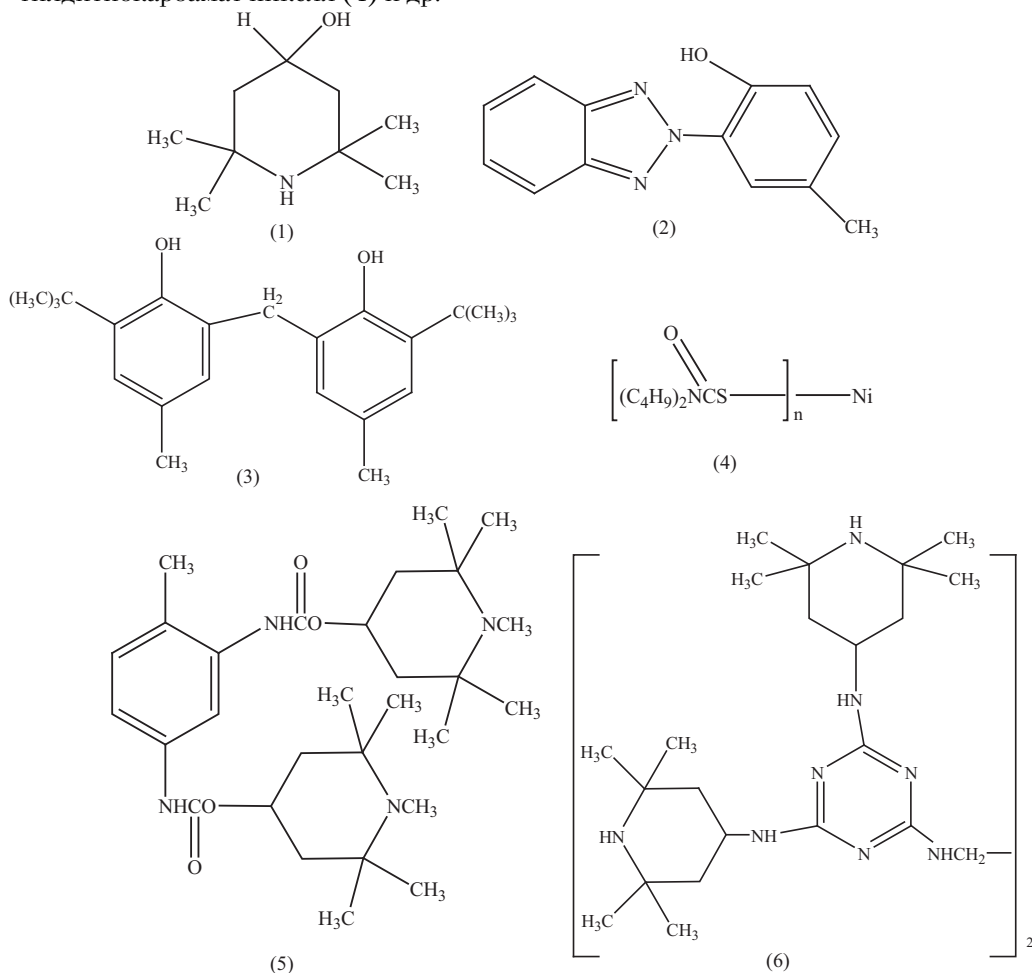
В присутствии ингибитора главной реакцией обрыва является стадия (\*\*). Таким образом, при уменьшении интенсивности света в  $n$  раз: скорость неингибированной реакции упадет  $\sqrt{n}$  раз, в присутствии ингибитора падает в  $n$  раз, т. е. эффективность УФ-абсорбера в присутствии ингибитора увеличивается.

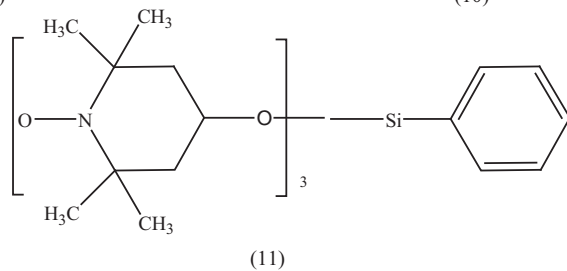
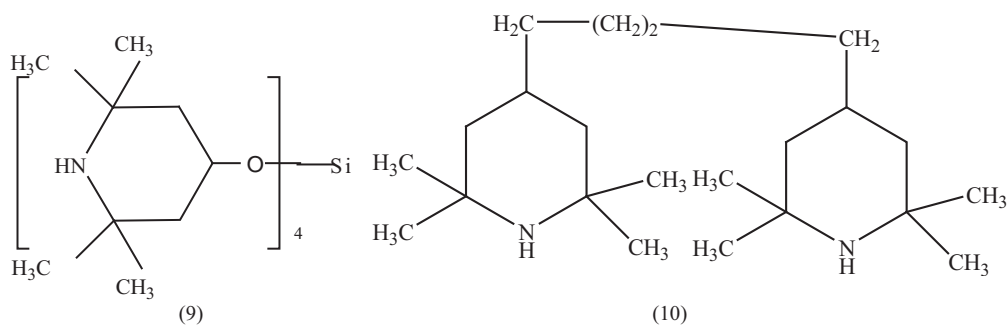
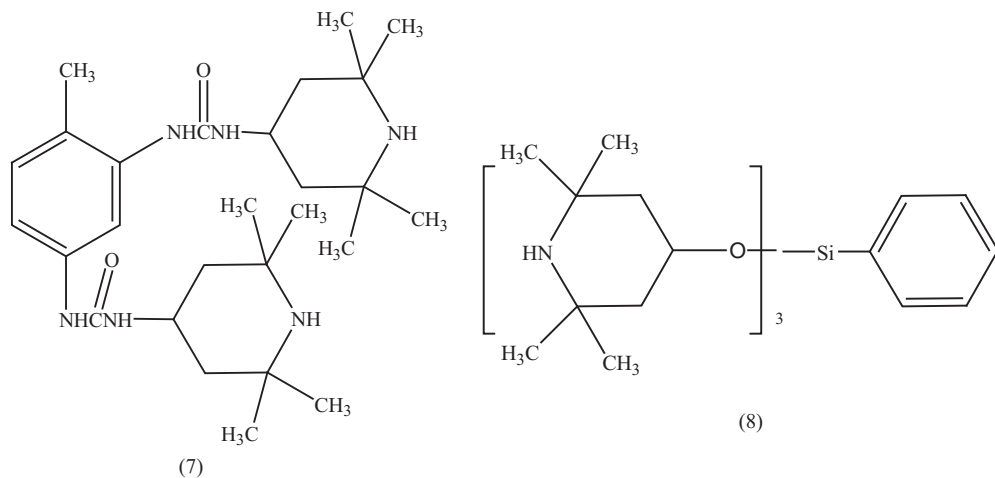
В этом случае синергизм достигается в отсутствии взаимодействия между УФ-абсорбером и ингибитором.

Принципиально другой механизм синергизма базируется на взаимодействии УФ-абсорбера и ингибитора.

Ароматические соединения, используемые как антиоксиданты, под действием света способны индуцировать превращения полимеров. Но в присутствии УФ-абсорберов, способных тушить возбужденные состояния антиоксидантов, фотоиницирующее действие может затормозиться.

Пространственно-затрудненные пиперидины (ПЗП) и нитрокислые радикалы. Эти соединения используют в качестве светостабилизаторов различных полимеров. Среди них: производные пиперидинов (1), тинувин П (2), бисфенол 2246 (3), дибутилдитиокарбамат никеля (4) и др.

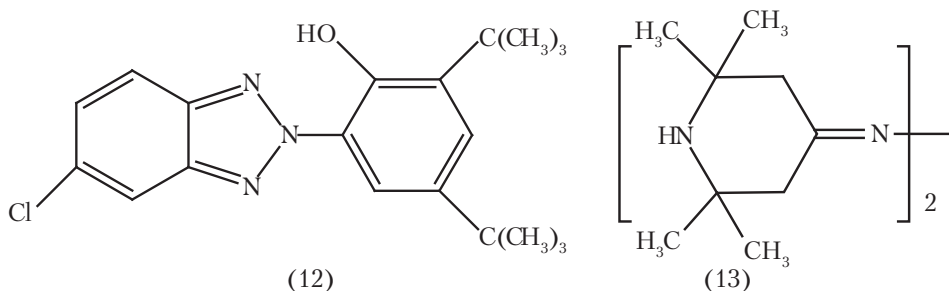




Как влияют различные светостабилизаторы на светостойкость полипропилена, характеризуемую временем до растрескивания  $t$ , показано ниже:

	$t, c$
Без стабилизатора	82
(2)	143
(12)	289
(13)	930



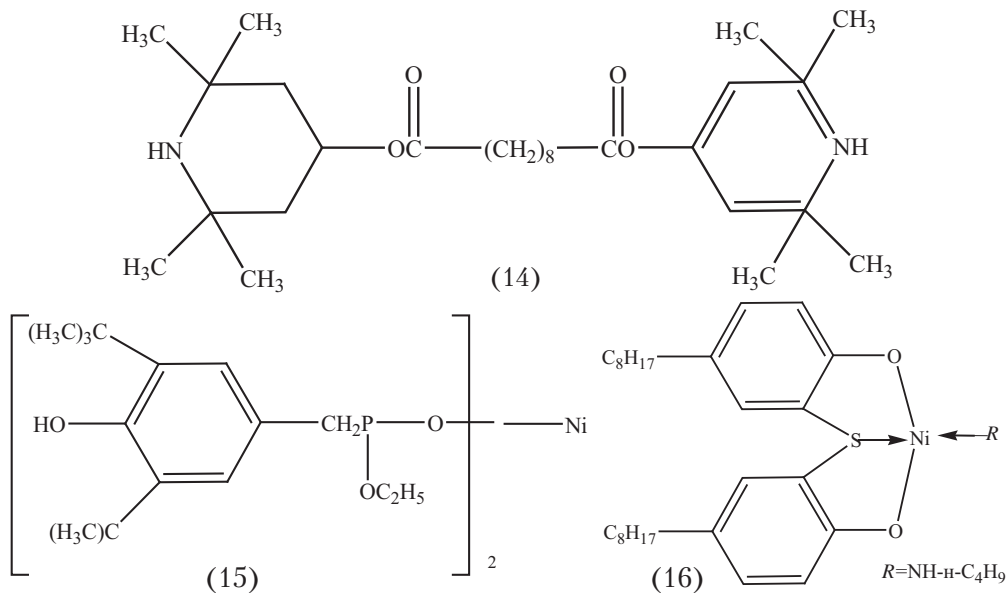


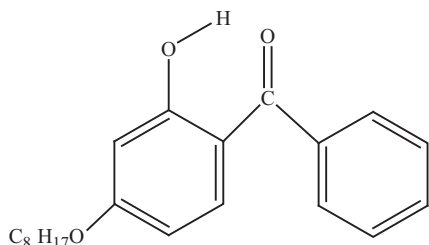
Данные об эффективности различных светостабилизаторов в пленке полипропилена (ПП) приведены в табл. 3.1.

**Таблица 3.1.** Эффективность светостабилизаторов (0,13% масс.) в полипропиленовой пленке толщиной 25 мкм (испытания в природных условиях)

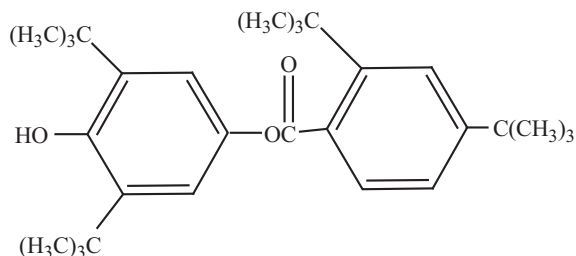
Стабилизатор	Светостойкость*	Стабилизатор	Светостойкость*
Без стабилизатора	13	(16)	36
(14)	80	(17)	32
(12)	28	(18)	39
(15)	30		

Получено, что в полиизопрене пространственно-затрудненные пиперидины и нитроксильные радикалы превосходят по светостабилизирующей способности такие известные светостабилизаторы, как тинувин П (12), бисфенол 2246 (13).



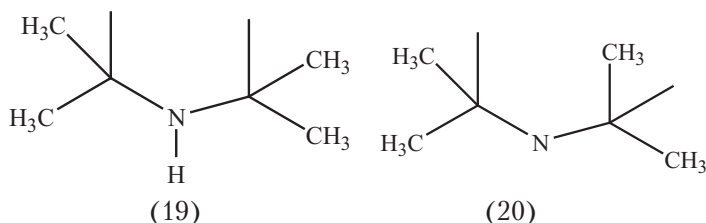


(17)



(18)

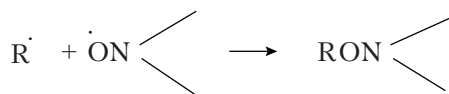
дибутилдитиокарбамат никеля (14). Из табл. 3.1 также видно, что стабилизаторы (15)–(19), а также (1), содержащие одинаковые структурные элементы (19) и (20), существенно различаются по эффективности.



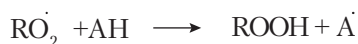
(19)

(20)

Причину действия этих ПЗП следует искать в наличии хромофорных групп, способных участвовать в фотоиницировании. Механизм защитного действия ПЗП может заключаться в их способности к экранированию, тушению возбужденных состояний и к ингибированию темповых реакций окисления. Ряд авторов [15] высказали гипотезу о том, что светозащитное действие ПЗП связано с тем, что при их окислении, инициируемом светом, образуются стабильные нитроксильные радикалы, известные как светостабилизаторы. Эти радикалы реагируют с алкильными, а с пероксидными не взаимодействуют. Преимущество нитроксильных радикалов перед обычными антиоксидантами, фенолами и аминами, состоит в том, что нитроксильные радикалы вступают с активными радикалами в реакцию присоединения

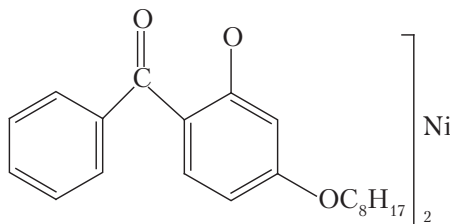


в то время как фенолы или амины вступают в реакцию замещения



Это приводит к образованию гидропероксида — потенциального источника радикалов, тогда как в случае нитроксильных радикалов гидропероксид не образуется. Было показано, что часть нитроксильных радикалов образует химическую связь с волокном, и этот продукт действует как светостабилизатор.

Весьма эффективны металлоорганические светостабилизаторы, особенно металлоорганические соединения никеля, например

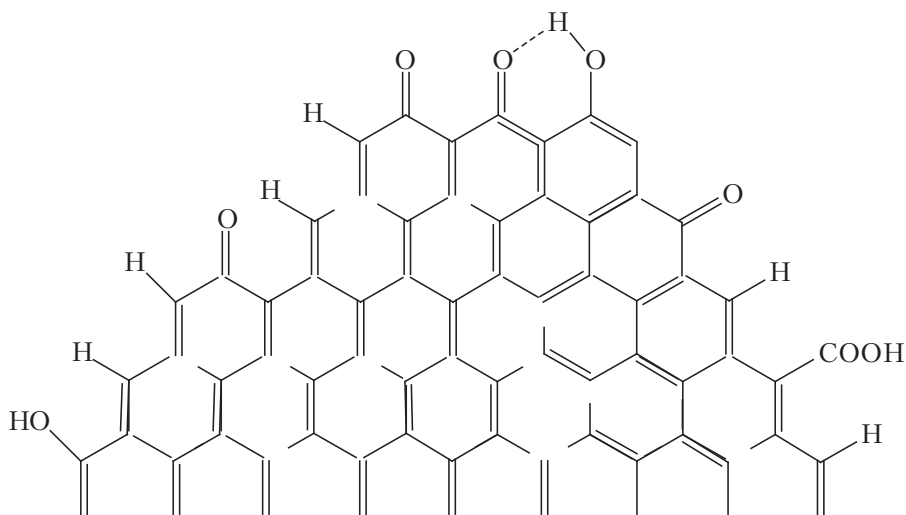


Хотя необходимо учитывать конкретные условия светостабилизации, большинство авторов считает, что основной механизм действия металлоорганических соединений заключается в ингибировании окислительных процессов.

### Стабилизация полимеров

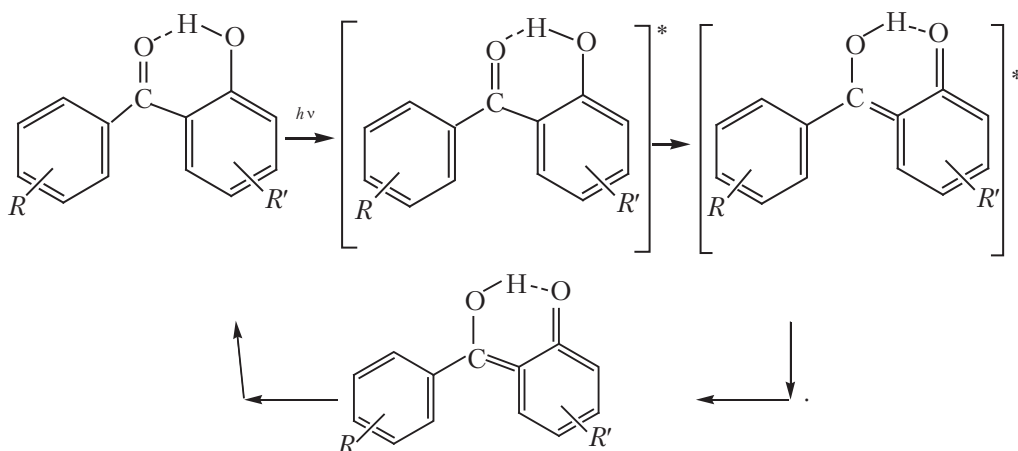
Полиэтилен и полипропилен лучше стабилизируются *o*-гидроксibenзофенонами, содержащими  $C_{18}$ - $C_{16}$ -алкильные группы, чем незамещенными, из-за лучшей растворимости и меньших потерь в результате диффузии. Бензотриазольные соединения эффективны с поливинилхлоридами и полиэфирами и более ограниченно с полиолефинами из-за лучшей совместимости с первыми. Стабилизатор должен быть инертен по отношению к фотохимическим реакциям, термостабилен, малотоксичен, доступен и дешев.

Среди неорганических стабилизаторов наиболее широко распространены оксиды цинка, титана, действующие как УФ-абсорберы. Более эффективны различные виды сажи, подразделяющиеся в зависимости от размеров частиц на ацетиленовую, термическую, ламповую, печную и другие.



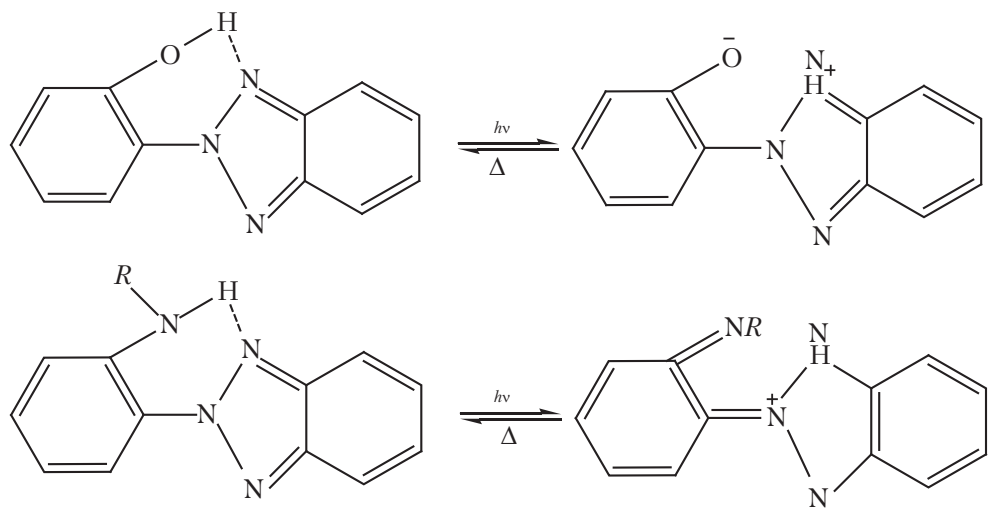
Сажа действует не только как УФ-экран, но и как тушитель возбужденных состояний полимеров, а также как ингибитор радикально-цепных процессов, прежде всего окислительных. Недостатком сажи является окраска.

Ортогидроксифеноны не только поглощают УФ-свет, но и выступают как фототаутомеры



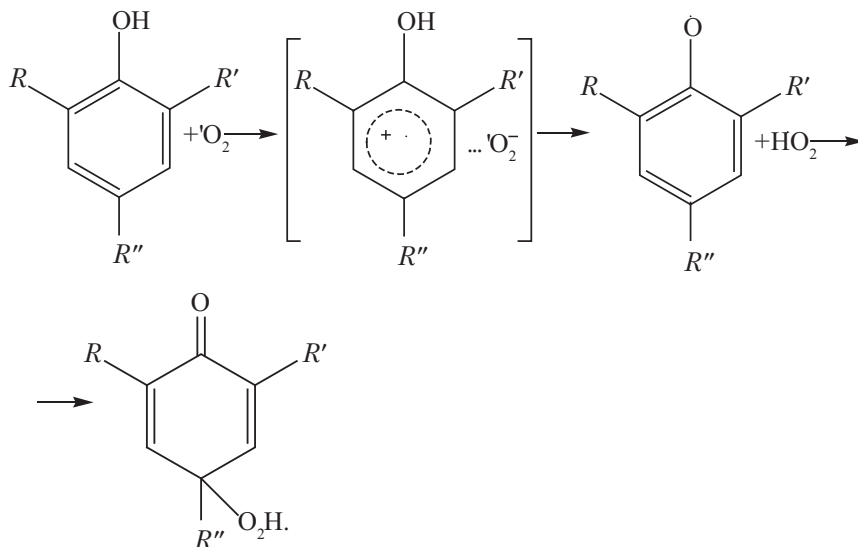
Учитывая высокую фотостабильность, добавка этих стабилизаторов увеличивает срок службы полимеров в 2–4 и более раз.

Другой класс стабилизаторов полимеров — производные *o*-гидроксифенил-бензотриазолов, механизм действия которых такой же, как гидроксифенонов, т. е. поглощая энергию УФ-связи, они безызлучательно рассеивают ( $\Delta$ ) его при таутомерном превращении:

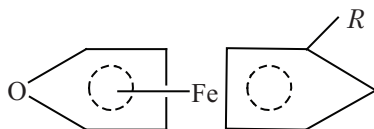


Интересно, что оптические отбеливатели должны быть хорошими фотостабилизаторами, поскольку они хорошо поглощают УФ-свет и преобразуют эту энергию в голубую флуоресценцию. Это производные кумарина, стильбена, бензимидазола, бензоксазола, нафтимиды. На начальном этапе облучения это действительно так, но они сами не светостойки, и эффект светостабилизации падает.

Другие светостабилизаторы действуют как антиоксиданты, такие как замещенные фенолы, в том числе ионол:



Нашли применение и металлоганические соединения, например, *o*-гидроксифенилферроцены как УФ-абсорберы, но и за счет переноса энергии

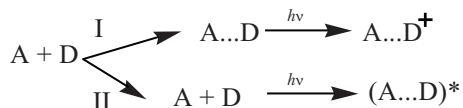


где  $O-HO-C_6H_4CO$ ;  $R = C_6H_5$

### Образование фотосенсибилизирующих электрических зарядов на полимерах

При возбуждении электронное состояние, как уже говорилось выше, изменяется.

Сила связи между возбужденными и невозбужденными молекулами может изменяться. Это характерно для возбуждения с переносом заряда. Можно выделить два крайних случая:



В первом случае образуются донорно-акцепторные комплексы (ДА-комплексы). При этом возможен фотоперенос электрона с донора Д на акцептор А. После облучения Д и А являются ионной парой  $D^+ \dots A^-$ , т. е. практически молекула под действием света ионизируется. В общем случае с разными молекулами возникающее при соединении донора и акцептора соединение называется эксплексом (возбужденным комплексом).

Если же в качестве донора и акцептора выступает одно и то же соединение, то такой комплекс называют эксимером (возбужденными димерами).

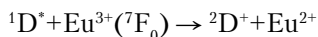
Возможность миграции электронной энергии по триплетным уровням ароматических ядер в полимерах поливинилфталимиде и полистироле с общей структурой



где  $n > 800$ , показана в ряде работ М.В. Алфимова, где обнаруживается фосфоресценция.

При обменно-резонансном переносе энергии процесс обеспечивается перекрытием электронных оболочек донора и акцептора.

Так, например, ион европия, являющийся сильным акцептором электронов, тушит флуоресценцию ряда ароматических соединений путем переноса электрона по реакции

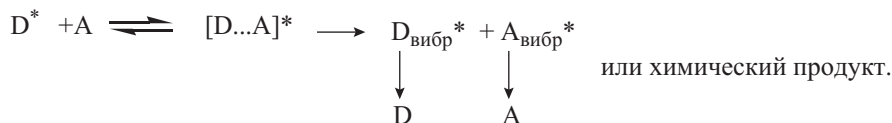


Тушение флуоресценции органических молекул ионами переходных металлов известно давно. Было убедительно доказано, что указанное тушение флуоресценции обусловлено в большинстве случаев переносом энергии на ион переходного металла за счет диполь-дипольного взаимодействия.

При этом спектр поглощения красителей перекрывается спектром люминесценции ионов РЗЭ. Трехвалентные ионы РЗЭ являются классом соединений, обладающим наименьшими по сравнению с другими соединениями смещениями потенциальных поверхностей энергии при возбуждении и, следовательно, дезактивация в них должна относиться к случаю слабой связи.

При резонансном переносе расстояние между донором и акцептором в несколько раз превышает сумму их ван-дер-ваальсовых радиусов. На этом расстоянии существенны только электростатические силы, например между диполь-диполем, а эффекты электронного обмена пренебрежимо малы.

В ряде случаев перекрытия спектров флуоресценции донора поглощения акцептора может и не быть. В этом случае между возбужденной молекулой донора-тушителя и акцептором образуется комплекс, который называют эксиплексом, который затем претерпевает быстрый дезактивационный процесс, как, например, показано на схеме:



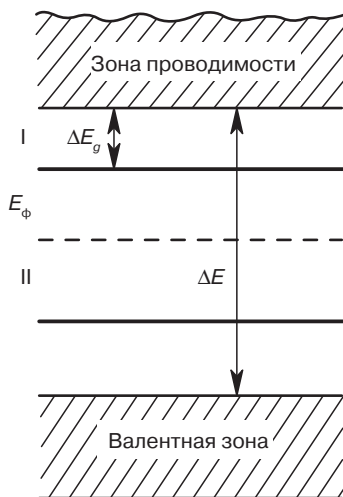
### 3.4. Полимерные полупроводники

В настоящее время полимерным проводникам уделяется значительное внимание исследователей из-за сочетания проводящих, физико-механических, фоточувствительных и других полезных свойств.

Органические полупроводники могут быть разделены на 2 группы:

- соединения с системой развитых сопряженных двойных связей;
- молекулярные комплексы с переносом заряда (КПЗ) [16–18].

Ширина запрещенной зоны у насыщенных полимерных молекул составляет около  $\Delta E = 10$  эВ, т. е. переход электрона из валентной зоны в зону проводимости очень маловероятен (рис. 3.7).



**Рис. 3.7.** Схема энергетических зон для электронов в диэлектрике:  $E_\phi$  — уровень Ферми

У полимеров же, содержащих длинные цепи или их участки сопряженных двойных связей,  $\pi$ -электроны делокализованы и подвижны.

Поэтому энергия возбуждения  $\pi$ -электронов уменьшается. Как было выяснено, механизм проводимости электронный.

Однако высокая проводимость электронов вдоль цепи сопряжения — необходимое, но недостаточное условие для приемлемой электронной проводимости полимера.

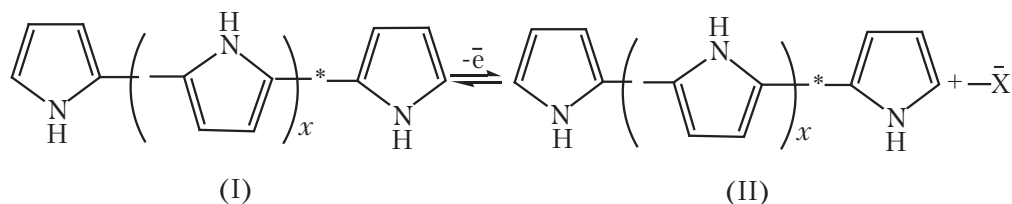
Необходимо, чтобы носители могли перескакивать с одной макромолекулы на другую. Эти межмолекулярные переходы носителей протекают, по мнению [19], путем активационного преодоления потенциальных барьеров между молекулами.

По мнению других авторов [20], электропроводность полимерных полупроводников обусловлена движением «дырок», или вакансией.

Допирование, например, галогенами с образованием комплексов заряда КПЗ может увеличить электропроводность на 5–7 порядков за счет образования межмолекулярных мостиков.

Обычно это полимеры с развитой системой сопряженных связей, например, полифениленвинилен, полиацетилен, полианилин, политиофен и др. Электропроводящие полимеры — полипиррол, полианилин, полиацетилен имеют электронную проводимость, достигающую  $100\text{--}1000\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  для полипиррола и  $10^5\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  для полиацетилена, т. е. приближающуюся к проводимости металлов. Они относительно химически устойчивы в растворах электролитов.

Строение полипиррола можно представить следующей схемой:



Нейтральная форма полипиррола I плохо проводит электрический ток. При окислении образуется проводящая форма II, в которой один положительный заряд приходится на 3–4 (так что  $x = 1\text{--}2$ ) молекулы пиррола: этот положительный заряд для обеспечения электронейтральности пленки в целом следует компенсировать зарядом анионов  $X^-$ , входящих в пленку при ее окислении. Такими анионами могут быть  $I_3^-$ ;  $BF_4^-$ ;  $ClO_4^-$  и др. Окисление пленки и захват его анионов можно проводить в газовой фазе, но более удобен универсальный способ — окисление в растворе электролита.

Механизм проводимости полипиррола и подобных ему проводящих полимеров все-таки, видимо, до конца не ясен, хотя есть предположение, что происходит перенос зарядов по сопряженным связям, а также методом перескоков [21].

В последнее время этому придается большое значение, так как в абсолютном большинстве современных аналоговых (ксероксы, копиры) и цифровых (цветные и монохромные лазерные принтеры, цифровые печатные машины) печатающих устройств основным рабочим элементом является фоторецептор. Последний состоит из фотогенерационного и транспортного слоев, нанесенных последовательно на металлический барабан. Фотогенерационный слой представляет полимерные связующие, например, поливинилбутираль, в котором диспергированы микрокристаллы металлофталоцианинов или полисопряженных производных для транспорта дырок, состоит из полимерной матрицы (полистирол, поликарбонат и т. д.), допированной ароматическими аминами или диаминами [22].

При допировании йодом полиацетилена электропроводность полимера сравнивается с электропроводностью металлов. Используются и другие донорные и акцепторные допанты. В настоящее время находят широкое применение полимеры с электронной проводимостью, в том числе обладающие высокой фотоэлектрической



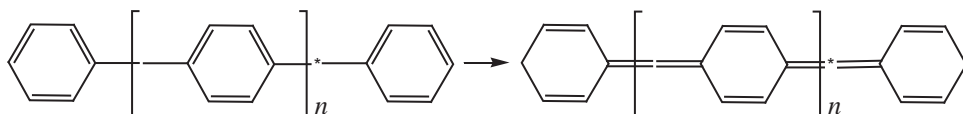
чувствительностью. Разработка таких материалов в 2000 г. была отмечена Нобелевской премией (*A.J. Heeger, A.G. Mac Diarmid, H. Shirakawa*).

Используют такие полимерные тонкие слои (от нескольких нанометров до 100 нм) в электролюминесцентных диодах, в значительной степени вытеснивших традиционные лампы накаливания, полевых транзисторах и переключателях для ячеек памяти, работающих в распаях «однократная запись – многократное считывание» [23].

Применение полимерных нанослоев имеет преимущества по сравнению с неорганическими системами или низкомолекулярными органическими слоями. Получают такие нанослои по простой, энергетически экономичной и дешевой технологии центрифугирования (*spin – coating*), поэтому эта технология перспективна для создания гибких дисплеев, электронных схем и прозрачных бесцветных слоев с высокой электронной и дырочной проводимостью [24].

В одном устройстве, например, в дисплеях с изображением высокого качества применяется активная матрица, где каждый светодиод связан с полевым транзистором, управляющим работой этого светодиода. Это может быть также комбинация в одном устройстве полимерного преобразователя света в электричество, полимерного аккумулятора электроэнергии и дисплея [25].

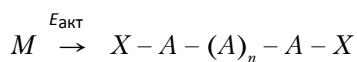
Что касается структуры полисопряженных полимеров, то согласно [26] в макромолекулах могут образовываться стабильные двойные радикалы или бирадикалы



Эти двойные радикалы не рекомбинируют из-за стерических препятствий. Возникшие парамагнитные центры стабилизируются за счет образования комплексов с переносом заряда в соответствии с теорией локальной активации. Эти парамагнитные центры ответственны за парамагнетизм, возбуждают соседние молекулы и тем самым обуславливают темновую фотопроводимость и другие специфические свойства, количество таких парамагнитных центров невелико. Эти фракции образуются в результате процесса квазирадикальной полимеризации, в основном вызванного сравнительно легким переходом молекул с системой сопряженных связей в бирадикальное состояние с последующей полимеризацией бирадикалов и образованием стабильных парамагнитных полимеров и комплексов с переносом заряда с диамагнитными молекулами. При этом нарушается копланарность блок-звеньев из-за пространственного влияния атомов и групп, находящихся у активных центров.

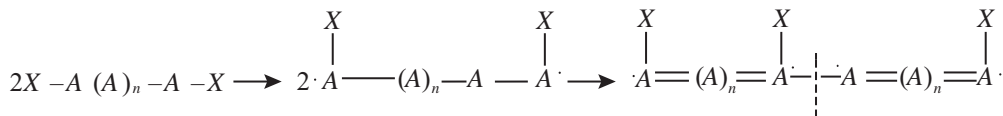
Этот процесс можно представить следующей схемой [27]:

1. Образование блока сопряжения:



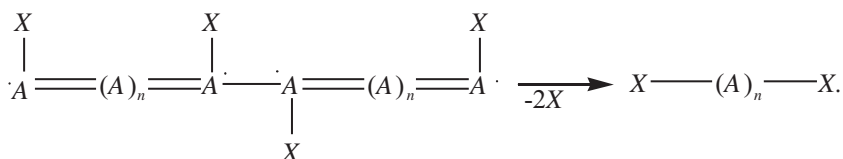
где  $M$  – мономер;  $A$  – звено полимера;  $X$  – водород или концевая группа;  $E_{\text{акт}}$  – энергия активации.

Переход блоков сопряжения в возбужденные радикалы с последующей полимеризацией:



– место нарушения копланарности.

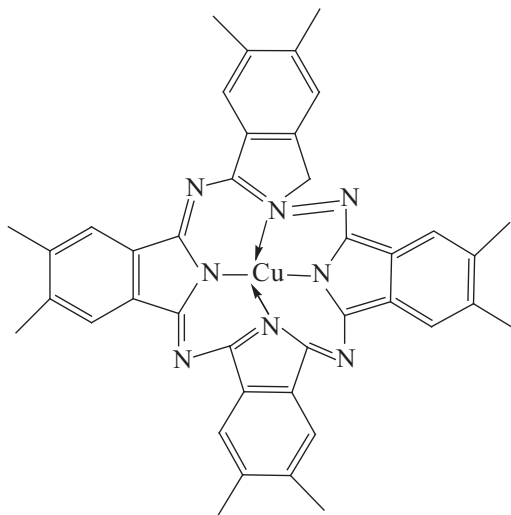
Превращение парамагнитной молекулы в диамагнитную



Парамагнитные частицы образуют с родственными диамагнитными молекулами прочные комплексы с переносом заряда; при этом парамагнитные частицы, являясь донорами или акцепторами электронов, изменяют электронную конфигурацию образующих с ними комплекс молекул, изменяя их электрофизические свойства.

Выше уже отмечалось, что спектры фотопроводимости и спектры поглощения обычно весьма схожи, т. е., видимо, носители зарядов образуются на поверхности fotocувствительного материала, куда диффундирует экситон. Знак световых носителей тока у большинства органических полупроводников дырочный. На полииминах и полиацетиленовых обнаружено явление спектральной сенсibilизации, фотоэффекта красителей, таких как метиленовый голубой, фталоцианины, родамин и др.

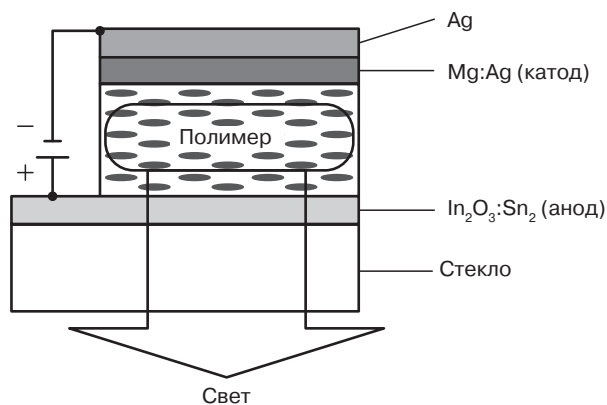
Полифталоцианин меди имеет следующую структуру:



Так, полиацетилен в виде пленки, которую создают выровненные в одну линию кристаллиты, с последующим допированием окислителем  $\text{AsF}_6^-$ , создает токопроводящую систему с проводимостью  $\approx 1,5 \cdot 10^5$  см/см, равную проводимости металлической меди, хотя и неравномерную.

Интересно, что полианилин, политиофен, полипиррол обладают электрохромизмом, т. е. изменяют окраску при приложении определенной разности потенциала. Он связан с наличием в полимере нескольких степеней окисления (восстановления). Так, в полианилине при прохождении электрического тока в присутствии протонов полимер переходит в следующее окисленное состояние с изменением цвета от синего к зеленому. При дальнейшем увеличении потенциала окисление ведет к исчезновению окраски.

Выше уже отмечалась роль полифениленвинилена с теоретической и практической точек зрения. Тонкие пленки из него могут служить функциональными слоями в электролюминесцентных полимерных светоизлучающих диодах. При определенной модификации таких пленок можно изменять и цвет люминесценции — от красного до синего. Они устойчивы на воздухе ( $400^\circ\text{C}$ ), отличаются гибкостью, отличными физико-механическими свойствами, не растворимы в обычных растворителях, а тонкие пленки получают из растворимого прекурсора, который полимеризуется при нагревании. Электролюминесценция возникает при инжекции в электропроводящий фотолюминесцирующий слой электронов и дырок с последующей их рекомбинацией. Однослойный полимерный светоизлучающий диод представляет собой твердую или гибкую прозрачную подложку, на которую последовательно нанесены проводящий прозрачный слой  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$  (анод, инжектирующий дырки), электролюминесцирующий полимерный слой и катод (Ca, Mg, Al), инжектирующий электроны (рис. 3.8).



**Рис. 3.8.** Строение однослойного полимерного светоизлучающего диода

Рекомбинация некоррелированных по спинам электронов и дырок приводит к образованию синглетных и триплетных возбужденных состояний в соотношении 1:3. Поэтому обычно квантовая эффективность в электролюминесценции (фотон/электрон) ограничена 25%. Применение же электрофосфоресцирующих при комнатной температуре полимеров, в которых реализуется излучательный переход из триплет-

ного в основное синглетное состояние, дает возможность значительно увеличить квантовую эффективность полимерного светоизлучающего диода (ПСИД).

Применение пластиковых подложек для ПСИД позволяет получать гибкие и рулонные дисплеи и полностью полимерную оптоэлектронику. Другими полимерами, не содержащими цепей сопряжения, но с электролюминесценцией не хуже, чем у сопряженных полимеров, являются некоторые соединения, в том числе красители, с включенными в полимерную цепь антраценовыми и трифенилметановыми группами в качестве транспортных и излучающих свет материалов для однослойных ПСИД.

ПСИД с биполярной проводимостью и широкой областью излучения были получены на основе полиимидов, допированных  $J$ -агрегатами цианиновых красителей.

$J$ -Агрегаты представляют собой высокоупорядоченные молекулярные цепочки плоских молекул красителя, у которых молекулярные оси параллельны друг другу, но наклонены на небольшой угол по направлению к молекулярной упаковке. Иначе говоря,  $J$ -агрегат можно представить как ансамбль когерентно связанных молекул, которые взаимодействуют с излучением когерентно. Это приводит к согласованному колебанию электронной плотности отдельных молекул. Линейные размеры молекулярных цепочек составляют 40–60 нм, а число молекул в агрегате варьируется от единиц до десятков, сотен и даже десятков тысяч.  $J$ -Агрегаты красителей образуются не только в растворах, но и на полимерных пленках [28].

Спектр электролюминесценции таких систем отличается большой узостью линии (15–20 нм на полувысоте) во всем видимом диапазоне оптического спектра. Это позволяет получать максимально насыщенные цвета, резко увеличить цветовой охват, количество цветов, которое может воспроизводить дисплей на основе этих диодов. Можно использовать кардовый полиимид (ПИ) и тиотрикарбоцианиновый краситель (ТТКЦ), имеющий полосы поглощения и флуоресценции в ближней ИК-области. Полиимид служит одновременно в качестве токопроводящей и светоизлучающей среды.

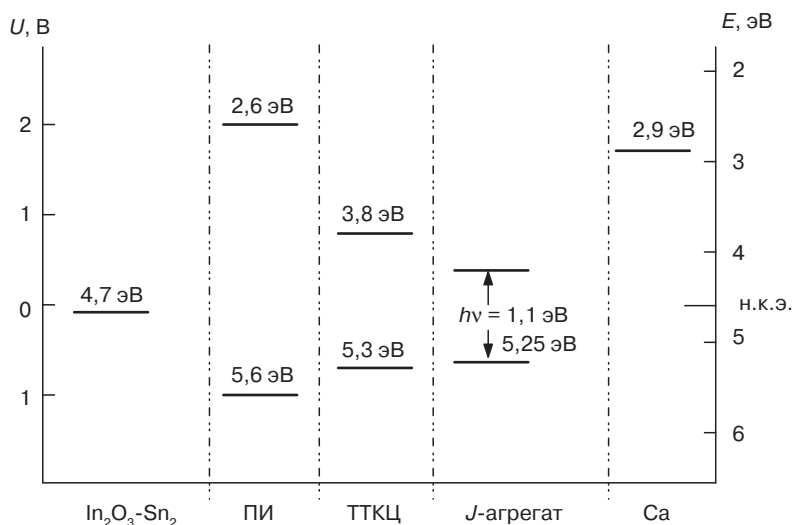
Величины редокс-потенциала у ТТКЦ равны:

$$E_{1/2}^{\text{вос}} = -0,8 \text{ В}, E_{1/2}^{\text{ок}} = +0,7$$

в относительно насыщенном каломельном электроде.

При подаче разности потенциалов на электроде ПСИД, содержащего чистый кардовый полиимид, регистрируется широкая одиночная полоса электролюминесценции в зеленой области с  $\lambda_{\text{max}} = 565 \text{ нм}$  (рис. 3.9).

В присутствии красителя ТТКЦ электролюминесценции самого полимера не наблюдается, а регистрируется спектр излучения в ИК-области с  $\lambda_{\text{max}} = 1100 \text{ нм}$ , принадлежащей нанокристаллической фазе  $J$ -агрегата. Для повышения энергетической эффективности ПСИД были созданы многослойные ПСИД, например  $\text{Ca}/\text{CN} - \text{ПФВ}/\text{ПФВ}$ , где  $\text{CN} - \text{ПФВ}$  — цианзамещенный полифениленвинилен кальций легко инжектирует электроны в транспортный слой  $\text{CN} - \text{ПФВ}$ . Суммарная толщина полимерных слоев 75 нм, квантовая эффективность — 10%. Яркость 100 кд/м<sup>2</sup> достигается при 4,5 В. Хорошие показатели электролюминесценции в зеленой области ( $\lambda = 570 \text{ нм}$ ) получены на гибком ПСИД полимерной подложки (анод  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2 - \text{ITO}$ ) полиаминофлуорен (ПАФ) полибензотиадиазол — флуорен ПБТФ/Al.



**Рис. 3.9.** Энергетическая диаграмма полимерного светодиода на основе нанокompозита кардovsky PI/J- агрегаты ТТКЦ (н.к.э. — насыщенный каломельный электрод)

ПАФ является транспортным дырочным слоем толщиной 17 нм, а электролюминесцентный слой ПБТФ имеет толщину 200 нм. Квантовая эффективность — 15%, световая отдача — 56,2 кд/А для зеленой области спектра, яркость — 2000 кд/м<sup>2</sup>.

Полимерные слои наносят методом центрифугирования и концентрации полимера в растворе. ПБТФ является одновременно светоизлучающим и электронно-транспортным слоем. Для получения белого цвета, наиболее важного для бытового использования, например, освещения, пригодны три основные структуры:

- ПСИД с одним активным полимерным электролюминесцентным слоем, содержащим флуоресцирующие и фосфоресцирующие допаны;
- многослойные структуры, на которых каждый полимерный слой излучает один из цветов цветовой триады, давая в сумме белое излучение;
- электролюминесцирующие структуры, состоящие из пикселей, излучающих триаду основных излучений.

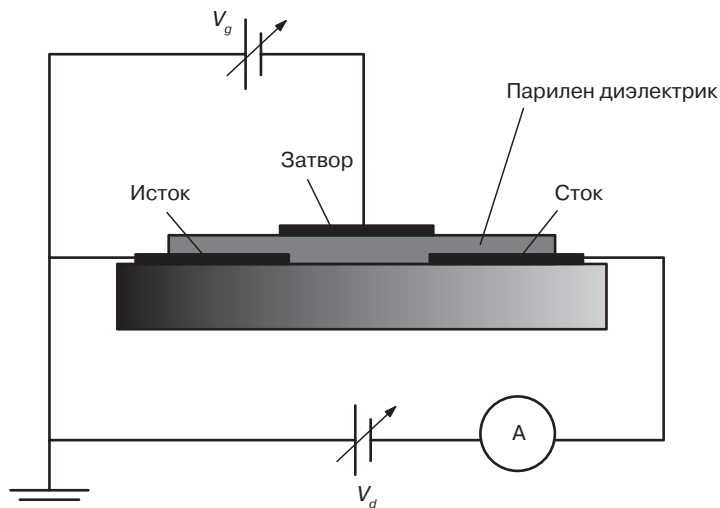
Из них наиболее распространены монослойные структуры. Однако в них должно быть не менее двух излучателей различных цветов, так как индивидуальные органические вещества белый свет не излучают. Такой электролюминесцентный слой был получен на основе излучающего в синей области поли[9,9-бис(2-этилгексил) флуорен-2,7-диила] с концевыми группами бис(4-метилфенил)фениламина (ПФФА), допированного комплексом иридия с [3-флуоренилпиридином [Ir(ФП)<sub>3</sub>], излучающим дополнительный желто-оранжевый цвет.

Диод представляет стеклянную подложку со слоем ITO, на который методом центрифуги наносят дырочный транспортный слой комплекса поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистиролсульфоновой кислотой (ПЭДОТ : ПСК) толщиной

30 нм, далее электролюминесцентный слой толщиной 80 нм, а затем термическим испарением в вакууме — катод Са (50 нм), а также Al (100 нм), для защиты кальция от окисления. Этот диод по спектру люминесценции ближе всего к координатам белого цвета по системе *CIE* ( $x = 0,348$  и  $y = 0,367$  для диода;  $x = 0,333$  и  $y = 0,333$  для «идеального белого» цвета). Яркость 16 000 кд/м<sup>2</sup>, при разности потенциалов 5 В.

### 3.5. Полимерные транзисторы

В гибких полимерных дисплеях используются гибкие активные полимерные матрицы, которые состоят из большого количества пикселей — ПСИД. Для получения цветного изображения работа каждого ПСИД управляется тонкопленочным полевым транзистором (ПТ) с полимерной основой. Схема ПТ представлена на рис. 3.10.



**Рис. 3.10.** Строение полимерного полевого транзистора и схема его включения в электрическую цепь

На проводящую полимерную пленку наносятся инжектирующий (исток) и приемный (сток) электроды, а сверху диэлектрик, в данном случае парилен (полипараксилилен). Управляющий электрод (затвор) на диэлектрике завершает эту структуру. В проводящем полимере между стоком и истоком формируется канал проводимости. При положительном или нулевом потенциале на затворе (положение *Off*) канал имеет большое сопротивление, и ток близок к нулю. При отрицательном потенциале на затворе (положение *On*) положительные заряды индуцируются в канале вблизи поверхности раздела канал-диэлектрик и через канал течет ток. Ток активирует светодиод, ячейку памяти, оптический затвор. На пленку ПЭТФ (1,5 мкм) наносили с одной стороны затвор, с другой — исток и сток.

Все электроды были из проводящей полимер-графитовой смеси. Между электродами наносили рабочий слой олигомера ди(гексил)секситиофена толщиной 40 нм, в котором формируется проводящий канал, аккумулирующий носители заряда. Рабочий слой состоит из молекул, ориентированных длинными осями перпендикулярно поверхности диэлектрика, так что транспорт носителей заряда происходит прыжками между молекулами с высокой подвижностью дырок. Такой полимерный транзистор имеет высокий коэффициент усиления. Он очень экономичен. Надо отметить, что электроды в ПТ наносили методом струйной печати, при использовании жидких чернил, содержащих взвесь частиц: полимер-графит. Кроме того, все элементы (подложка, изолирующий слой, активный слой (канал)) и электроды также изготавливаются методом микролитографии. Материалом для канала был поли(этилен-диокситиофен), а для затвора, истока и стока — ПАНИ, допированный динонилнафталинсульфоновой кислотой и смешанный с несколькими процентами углеродных нанотрубок.

### 3.6. Полимерные преобразователи энергии света

Можно использовать устройство, состоящее из двух ячеек, последовательно соединенных общим электродом (прозрачный оксид титана), который достигает 1,24 В и высокое значение эффективности преобразования энергии. Сама ячейка состоит из следующих слоев: на стеклянную пластинку нанесен электропроводящий прозрачный слой  $ITO - Jn_2O_3 \cdot SnO_2$ , электропроводящий дырочный слой (3,4-этилендиокситиофена с полистиролсульфоновой кислотой) (ПЭДОТ : ПСК), далее следует слой объемного гетероперехода из композита поли [(бис-этилгексил)циклопента-дителиофен-(бензотиадиазола)] (ПЦТБТ) (дырочный проводник), допированного метиловым эфиром фенол- $C_{61}$ -бутановой кислоты (ФС<sub>61</sub>БМ, электронный проводник).

При поглощении длинноволновой части солнечного спектра молекула ПЦТБТ ( $\pi, \pi^*$  – переход,  $\lambda = 650-850$  нм) они ионизируются с образованием дырки, а электроны захватываются молекулами ФС<sub>61</sub>БМ (образование свободных электронов).

Электронные уровни ПЦТБТ, ПЭДОТ : ПСК и  $ITO$ , по которым движутся дырки, практически совпадают (ВЗМО 4,9; 5,0 и 4,8 эВ относительно вакуума), поэтому диффундируют из области генерации к  $ITO$ -электроду. Свободные же электроны из слоя ПЦТБТ диффундируют в противоположном направлении к следующему слою из прозрачного  $TiO_2$ , разделяющему две ячейки, благодаря близкому расположению электронных уровней (НСМО 4,3 и 4,4 эВ).

На границе  $TiO_x$  и первого слоя второй ячейки, состоящей из ПЭДОТ : ПСК, происходит рекомбинация электронов из первой ячейки с дырками из второй.

Вторая ячейка также состоит из трех слоев: ПЭДОТ: ПСК, ПГТ (поли(3-гексилтиофен) (дырочный проводник, ВЗМО 5,1 эВ), образующий объемный гетеропереход с введенным электронным акцептором — метиловым эфиром фенол- $C_{70}$ -бутановой кислоты (ФС<sub>70</sub>БМ, НСМО — 4,3 эВ),  $TiO_x$  и непрозрачный Al электрод.

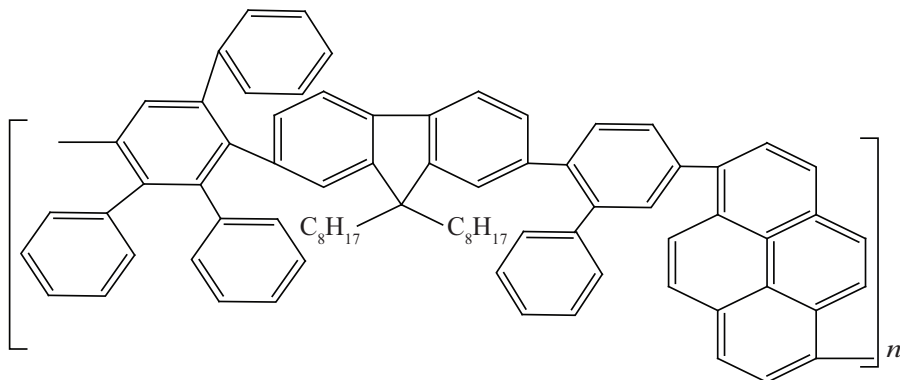
ПГТ поглощает солнечный свет в видимой области ( $\lambda = 400\text{--}650$  нм), ионизируется с захватом электронов акцепторными молекулами  $\text{FC}_{70}\text{BM}$ . Дальнейшие процессы протекают как и в первой ячейке. Толщина преобразователя, не считая стеклянной подложки, составляет  $\approx 100$  нм. Технология изготовления солнечного преобразователя весьма проста: методом центрифугирования в инертной атмосфере, кроме слоя  $\text{TiO}_x$ , который осаждается золь-гель-методом.

В последние полтора десятилетия электролюминесцентные полимеры нашли широкое применение в полимерных излучающих диодах, фотовольтаических устройствах, транзисторах, хемосенсорах и пр. [29]. С каждым годом синтезируются новые полимеры с эффективной фотолюминесценцией, хорошей термической, электрической и оптической стабильностью.

Наиболее востребованы электролюминесцентные полимеры с голубым спектром эмиссии в полимерных светоизлучающих диодах, так как в видимом диапазоне спектра коротковолновое излучение можно сравнительно легко конвертировать с малой потерей интенсивности в любой из цветов с большей длиной волны.

Из таких электролюминесцирующих полимерных структур с голубым спектром свечения наиболее перспективными представляются производные полифлуоренов из-за высоких квантовых выходов фотолюминесценции и устойчивости к воздействию температуры и света. Обычно полифлуорены синтезируют по реакции Сузуки, Ямамото, Стилле в среде высококипящих растворителей (ДФА, ДМАА, толуол) в присутствии металлокатализаторов. Наличие следов растворителей и катализаторов ухудшает эффективность действия полисопряженных полимеров. Во избежание этого в работе [30] предложен подход к получению электролюминесцентных высокочистых полимеров с голубой эмиссией на основе фенилзамещенных полифлуоренов, полученных по реакции Дильса–Альдера без катализатора и без растворителя в среде сверхкритического углекислого газа.

Предполагается, что объемные боковые фенильные группы будут подавлять межцепные взаимодействия и зеленой эмиссии от флуорена, например:



В тонких пленках спектры поглощения и люминесценции полимеров лежат в области  $\lambda = 340\text{--}364$  и  $400\text{--}435$  нм.



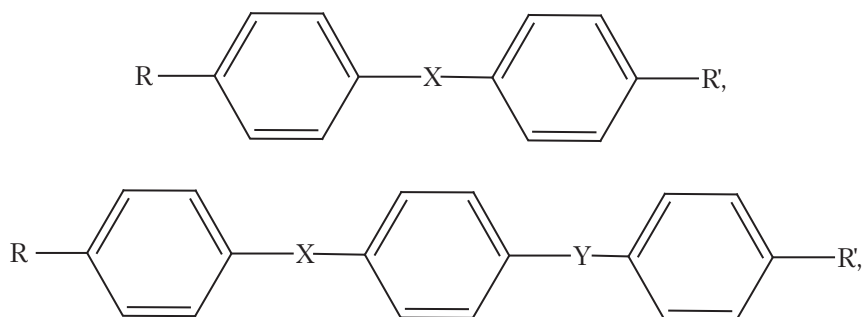
### 3.7. Фотопроцессы в жидких кристаллических полимерах

Жидкие кристаллы, или мезофазы, соединяют в себе свойства жидкостей и кристаллов. С одной стороны, они обладают высокой пластичностью и даже текучестью и могут образовывать капли, сливающиеся при соприкосновении. С другой стороны, жидкие кристаллы обнаруживают спонтанную оптическую анизотропию и двойное лучепреломление. Главная особенность структуры жидких кристаллов, молекулы которых стержнеобразны, — наличие молекулярной упорядоченности, которая, хотя и не в полной мере, обнаруживает тенденцию к плотной упаковке. Такое сочетание упорядоченности и лабильности дает возможность целенаправленного воздействия на свойства жидких кристаллов.

Жидкокристаллический порядок могут образовывать как низкомолекулярные соединения, так и полимеры.

Среди мезогенных низкомолекулярных соединений наиболее распространены производные бензола, нафталина, холестерина, особенно ароматического ряда.

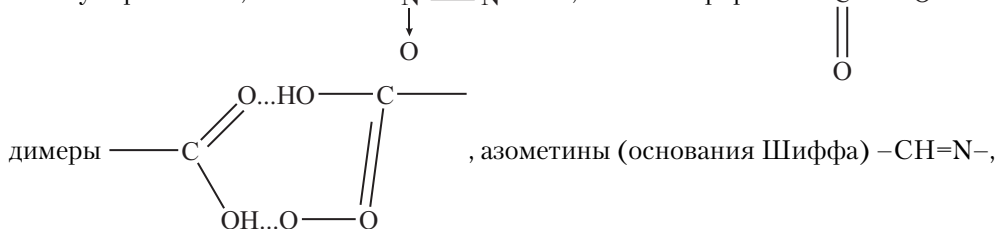
Среди производных бензола молекулы жидких кристаллов наиболее распространены следующие структуры:




где  $R, R'$  — алкильные, алкоксильные, карбалкоксильные, алкилкарбонатные, алкиленоксидные группы, галоген-, нитро- или цианогруппы, а  $X, Y$  — мостиковые группы, не нарушающие линейную структуру молекулы и ее жесткость.

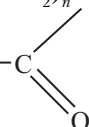
Бензольные кольца в этих соединениях могут быть заменены на нафталиновые, пиридиновые, циклогексановые и другие, обеспечивающие достаточную жесткость и полярность молекулы.



Центральными группами могут быть азо  $-N=N-$ , что характерно для большинства молекул красителей, азокси



нитроны  $\text{—CH=N}$   ; олефины (стильбены), что характерно для большинства оптических отбеливателей;  $\text{—CH=CH—}$ , ацетилены (толаны)  $\text{—C}\equiv\text{C—}$ , дибензолы  $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ , дибензальзины  $\text{—CH=N—N=CH—}$

Наиболее распространены следующие концевые группы: алкил (нормальный парафиновый ряд)  $R$ ;  $\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_n\text{—}$ ; алкилокси  $R\text{—O—}$ ; карбоалкококси (ряд

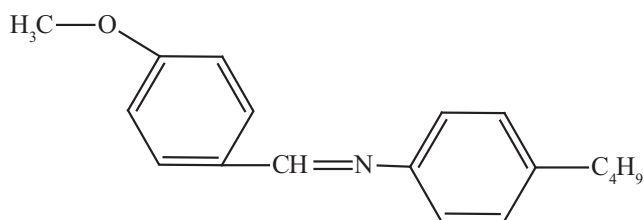
углекислых эфиров)  $R\text{—O—C}$   ; алкилкарбоксы (ряд фенолового ряда)

$R\text{—C}$    $\text{—O—}$ ; алкилкарбонаты  $R\text{—O—C}$    $\text{—O—}$ ; циано ( $\text{—CN}$ ),

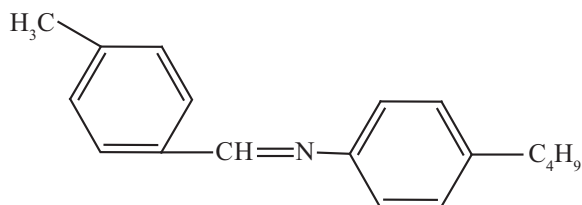
нитро  $\text{—NO}_2$ , аминогруппы, галогены F, Cl, Br.

Иногда близкие по типу молекулы могут образовывать или, наоборот, не образуют жидкие кристаллы.

Так, соединение

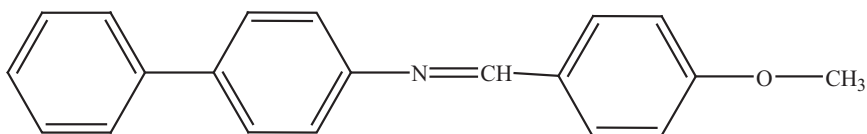


является мезогенным, в отличие от соединения

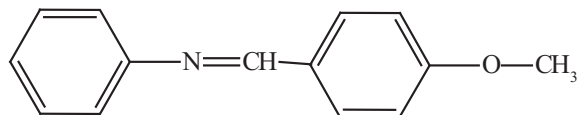


Такая разница поведения объясняется наличием атома кислорода, образующего дополнительный дипольный момент.

Более длинная и, следовательно, более поляризованная молекула



является жидким кристаллом, в отличие от сходного соединения, с меньшей поляризуемостью



Если молекулы сильно отличаются от палочкообразной формы, то мезоморфные свойства исчезают. Почти все мезогенные соединения содержат двойные (или тройные) связи вдоль своих длинных осей, бензольные кольца, полярные или длинноцепочечные концевые группы.

Все это обеспечивает высокую анизотропию поляризуемости. Кроме того, для таких молекул типичны дипольные моменты на концах молекул.

Дополнительные дипольные моменты, расположенные под углом к длинной оси молекулы, приводят к сильному боковому взаимодействию, необходимому для образования смектической фазы.

Исследования жидкокристаллических полимеров в нашей стране выдвинулись на первый план.

Хотя вначале они были связаны с получением сверхпрочных высокомолекулярных волокон, но в дальнейшем диапазон их использования очень расширился. В отличие от причин мезогенного состояния низкомолекулярных соединений, в полимерах это может быть вызвано конформациями макромолекул, а также наличием боковых мезогенных групп, блок-сополимеров.

Основными условиями формирования жидкокристаллических фаз являются асимметрия геометрической формы и жесткость частицы.

Поскольку в макромолекулах асимметрия формы практически есть всегда, то способность полимера образовывать мезофазы определяется гибкостью цепи. Гибкость определяется способностью соседних повторяющихся звеньев цепи свободно ориентироваться независимо друг от друга. Так, гибкоцепные полимеры, такие как полиэтилен, полистирол, полиметилметакрилат, поликарбонат или полиэтилентерефталат, в некристаллическом состоянии не обнаруживают областей с жидкокристаллическим порядком. Однако их обработка, например вытяжка, может способствовать образованию мезогенного состояния. В полимерах с жесткими основными цепями для образования жидкокристаллических растворов необходимы следующие условия:

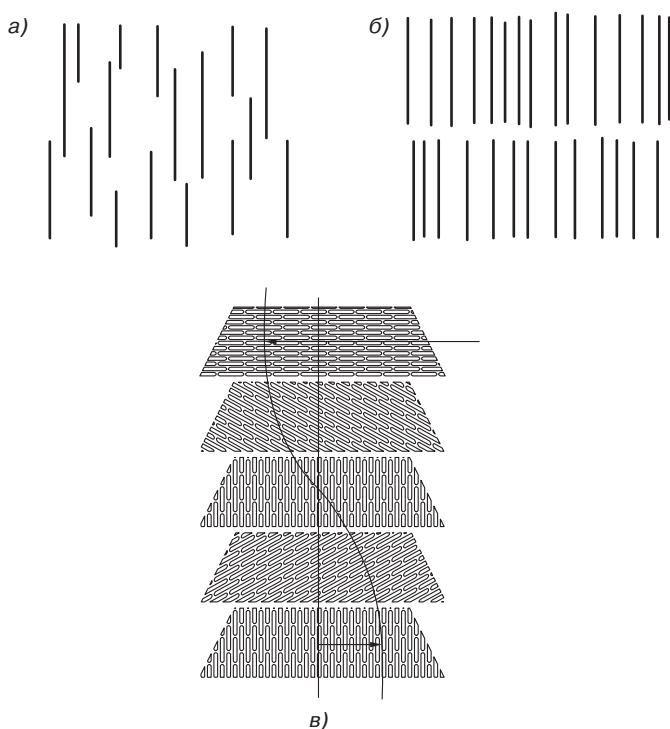
- палочкообразная конфигурация;
- достаточно большая молекулярная масса;
- растворитель, способный растворять полимер при концентрации выше критической.

По характеру структуры жидких кристаллов делятся на три типа: смектические, нематические и холестерические (рис. 3.11, а, б, в) [32].

Свойства жидких кристаллов уникальны, но мы остановимся только на взаимодействии с красителями в условиях действия света и электрического поля.

Нематические жидкие кристаллы могут выполнять функцию матриц, ориентирующих вытянутые молекулы красителей параллельно друг другу. Изменение

ориентации жидкокристаллической матрицы в электрическом поле влечет за собой также изменения ориентации красителя и, следовательно, изменение окраски тонкого слоя раствора в происходящем поляризованном свете.

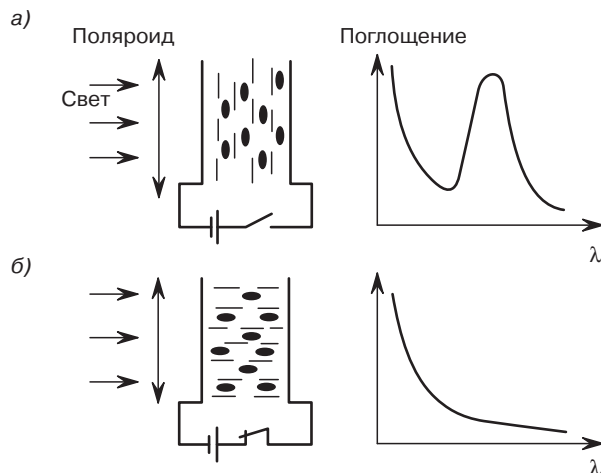


**Рис. 3.11.** Схематическое представление молекулярной структуры трех основных типов жидких кристаллов: а — нематические; б — смектические; в — холестерические: - - - - шаг спирали; → направление длинных осей

Этот принцип используется в жидкокристаллических мониторах. Выбранный в качестве матрицы нематик дает гелеобразную текстуру, а молекулы красителей выстраиваются перпендикулярно направлению колебаний электрического вектора световой волны и пропускают свет практически полностью (максимум поглощения на кривой исчезает (рис. 3.12)). Это приводит к тому, что окраска образца исчезает и появляется вновь при снятии поля. Время реакции составляет миллисекунды, а время релаксации составляет десятки миллисекунд.

Нематические кристаллы, окрашенные красителями, молекулы которых дихроичны, во внешнем электрическом поле приобретают обратимый дихроизм, исчезающий примерно через 100 мс после снятия поля. Появление дихроизма связано с тем, что молекулы нематического кристалла, ориентируясь во внешнем поле, ориентируют и молекулы красителя, что используется для создания управляемых светофильтров. Введение в жидкие кристаллы молекул красителей и других

органических веществ — люминофонов, эффективно используется для образования ориентированных слоев, в скрещенных поляризованных полях.



**Рис. 3.12.** Раствор красителя в нематике с положительной диэлектрической анизотропией: а — конфигурация молекул красителя без приложенного поля; б — в электрическом поле

Изменение преимущественной ориентации молекул вызывает изменение оптических, электрических и других свойств, что создает возможность управления этими свойствами сравнительно слабыми воздействиями (низкая мощность порядка  $0,1 \text{ мВт/см}^2$ , низкое напряжение — несколько вольт). Это позволяет сочетать жидкокристаллические дисплеи с интегральными схемами.

Полимеры являются, пожалуй, наиболее интересными жидкокристаллическими веществами. На основе полимеров получают жидкокристаллические кристаллы, пленки, волокна.

Оптические свойства жидкокристаллических полимеров (ЖКП) изменяются под действием электрического тока (характерно для нематиков), в процессе нагревания (смектики, холестерики) и при механических нагрузках (холестерики) [33].

Композиции на основе ЖКП перспективны в качестве материалов для магнитоэлектрических запоминающих устройств (элементов памяти компьютеров), для создания поляризационной ориентации, оптической анизотропии, ориентационной избирательности электромагнитного излучения. Для плоских дисплеев и телевизоров используются индикаторы, регулирующие подачу света в нужный момент. Индикатор представляет собой ЖК пленку между поляризованными пленками, плоскости поляризации которых взаимно перпендикулярны.

Под действием электрического тока мезофаза нематика поворачивается и поляризует световую волну. В местах перекрывания электродов ЖК просветляются. Нематические индикаторы потребляют не более нескольких микроватт, выдерживают более 10 млн переключений, эффективны при больших уровнях внешней освещенности.

Для измерения температуры, регистрации ИК и СВЧ излучений, изменяющих интенсивность света с изменением электронаправления, оптических затворов (модуляторов), оптического считывания информации лазером используются смектические ЖКП.

Применение холестериков основано на деформации спирали (шага), что приводит к изменению их окраски в зависимости от условий. Они используются для следующих применений:

- измерения температуры (термоиндикаторов), регистрации ИК и СВЧ излучений, основанных на изменении шага спирали под действием температуры;
- измерения больших давлений (до 9000 МПа), основанного на том, что изменение шага спирали при повышении давления цвет меняет с зеленого до красного;
- для получения цветных изображений;
- для обнаружения вредных веществ (изменение цвета при концентрации толуола 0,05 мг/л, бензола – 0,005 мг/л);
- для применения в селективных фильтрах, так как холестерики имеют правую и левую спирали. Если знак поляризации белого цвета совпадает со знаком спирали, то слой холестерика пропускает весь спектр, кроме волн селективного отражения, для которых он служит фильтром.

Особый интерес вызывают холестерические гребневидные ЖКП. В них каждый последующий слой (нематические пички) повернут относительно оси предыдущего слоя, так что весь полимер образует упорядоченные геликоидальные серии слоев. Шаг такой винтовой линии является функцией молекулярной структуры мезогенного полимера и определяет характер отражения света и светопропускающих свойств, а также волны ИК и УФ диапазонов.

Подавая напряжение порядка нескольких вольт на токопроводящее покрытие из пленки ЖКП, можно управлять ее оптическими свойствами. При напряжении 15–20 В ЖК пленка становится непрозрачной, что используется в цветных ЖК-дисплеях, поляроидных пленках, плоских телевизионных экранах. Это могут быть гребневидные ЖКП с мезогенными и электродонорными группами в боковых звеньях, а также полидиметилацетилен и полидиолефины.

ЖКП применяются в кабелях и соединительных деталях волоконной оптики. Они имеют меньшие потери и меньшую деформацию по сравнению с оптическими волокнами с оболочками из полиаминов.

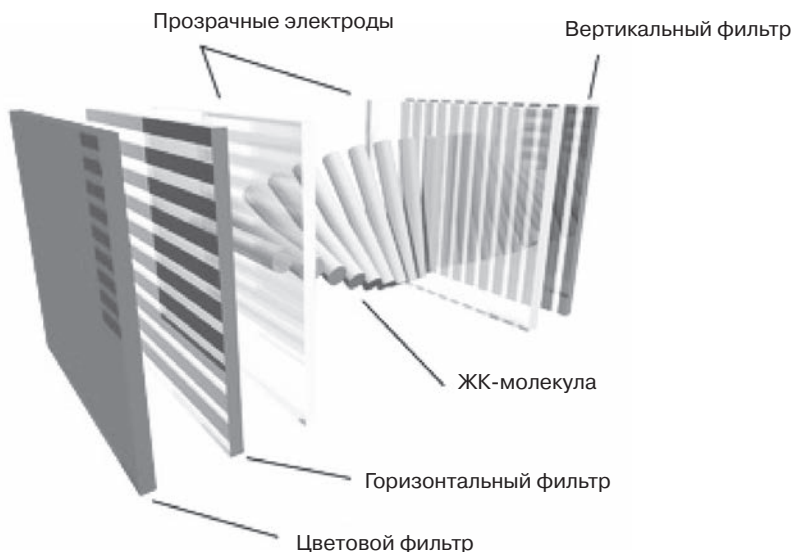
Волокна *Vectran* используют для изготовления тканей, применяемых в многослойных космических скафандрах, спецодежде, камуфляже.

Из волокон *Vectran*, сохраняющих свойства при криогенных температурах и после поглощения дозы ионизирующих излучений 5000 Мрад, изготовлена ткань, используемая в конструкции амортизирующих надувных шаров для мягкой посадки космических зондов на поверхность планеты Марс.

Конструктивно дисплей состоит из ЖК-матрицы (стеклянной пластины, между слоями которой и располагаются жидкие кристаллы), источников света, контактного жгута и обрамления (корпуса), чаще пластикового, с металлической рамкой жесткости.

Каждый пиксель ЖК-матрицы состоит из слоя молекул между двумя прозрачными электродами и двух поляризационных фильтров, плоскости поляризации

которых, как правило, перпендикулярны. Если бы жидких кристаллов не было, то свет, пропускаемый первым фильтром, практически полностью блокировался бы вторым фильтром.



**Рис. 3.13.** Субпиксель цветного ЖК-дисплея

Поверхность электродов, контактирующая с жидкими кристаллами, специально обработана для изначальной ориентации молекул в одном направлении. Эти направления взаимно перпендикулярны, поэтому молекулы в отсутствие напряжения выстраиваются в винтовую структуру. Эта структура преломляет свет таким образом, что до второго фильтра плоскость его поляризации поворачивается и через него свет проходит уже без потерь. Если не считать поглощения первым фильтром половины неполяризованного света, ячейку можно считать прозрачной.

Если же к электродам приложено напряжение, то молекулы стремятся выстроиться в направлении электрического поля, что искажает винтовую структуру. При этом силы упругости противодействуют этому, и при отключении напряжения молекулы возвращаются в исходное положение. При достаточной величине поля практически все молекулы становятся параллельны, что приводит к непрозрачности структуры. Варьируя напряжение, можно управлять степенью прозрачности.

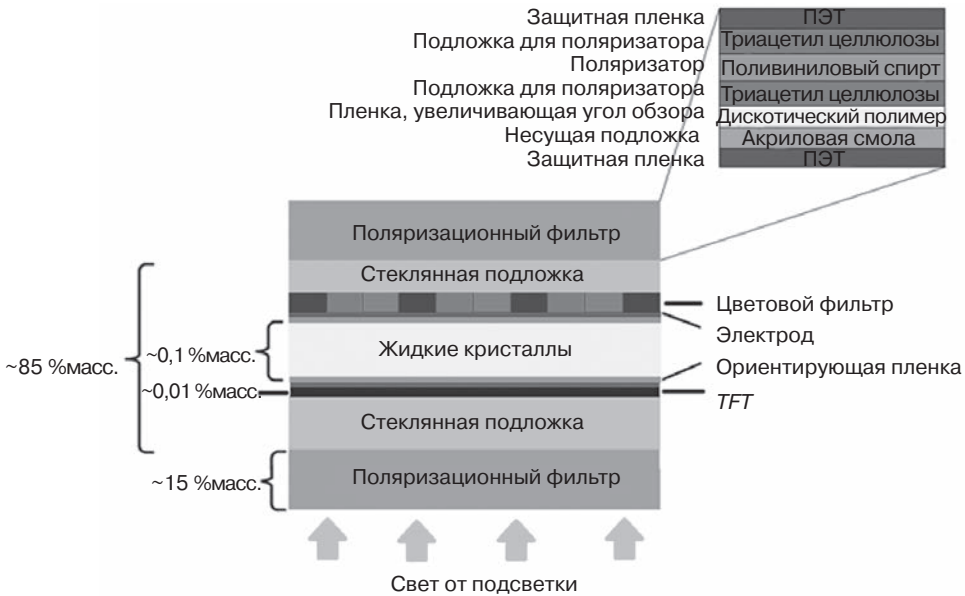
Если постоянное напряжение приложено в течение долгого времени, жидкокристаллическая структура может деградировать из-за миграции ионов. Для решения этой проблемы применяется переменный ток или изменение полярности поля при каждой адресации ячейки (так как изменение прозрачности происходит при включении тока, вне зависимости от его полярности).

Во всей матрице можно управлять каждой из ячеек индивидуально, но при увеличении их количества это трудновыполнимо, так как растет число требуемых

электродов. Поэтому практически везде применяется адресация по строкам и столбцам.

Проходящий через ячейки свет может быть естественным — отраженным от подложки (в ЖК-дисплеях без подсветки). Но чаще применяют искусственный источник света, кроме независимости от внешнего освещения это также стабилизирует свойства полученного изображения.

Таким образом, полноценный монитор с ЖК-дисплеем состоит из высокоточной электроники, обрабатывающей входной видеосигнал, ЖК-матрицы, модуля подсветки, блока питания и корпуса с элементами управления. Именно совокупность этих составляющих определяет свойства монитора в целом, хотя некоторые характеристики важнее других.



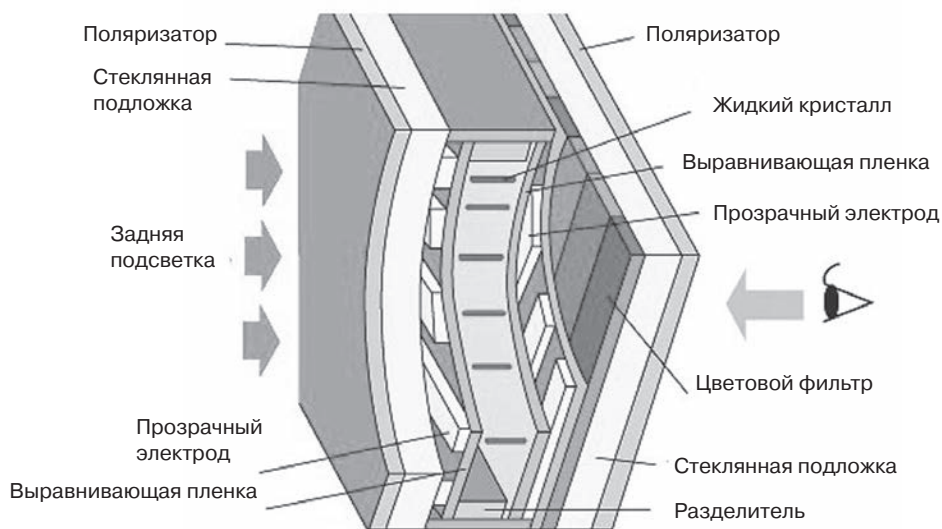
**Рис. 3.14.** Составные слои монитора

Существует два вида ЖК-мониторов: *DSTN* (*dual-scan twisted nematic* — кристаллические экраны с двойным сканированием) и *TFT* (*thin film transistor* — на тонкопленочных транзисторах), также их называют соответственно пассивными и активными матрицами. Такие мониторы состоят из следующих слоев: поляризующего фильтра, стеклянного слоя, электрода, слоя управления, жидких кристаллов, еще одного слоя управления, электрода, слоя стекла и поляризующего фильтра. В первых компьютерах использовались восьмидюймовые (по диагонали) пассивные черно-белые матрицы. С переходом на технологию активных матриц размер экрана вырос. Практически все современные ЖК-мониторы используют панели на тонкопленочных транзисторах, обеспечивающих яркое, четкое изображение значительно большего размера.



Основные технологии при изготовлении ЖК-дисплеев: *TN+film*, *IPS (SFT)* и *MVA*. Различаются эти технологии геометрией поверхностей, полимера, управляющей пластины и фронтального электрода. Большое значение имеют чистота и тип полимера со свойствами жидких кристаллов, примененный в конкретных разработках.

Жидкокристаллическая матрица *TN*-типа (*Twisted Nematic*) представляет собой многослойную структуру, состоящую из двух поляризующих фильтров, двух прозрачных электродов и двух стеклянных пластинок, между которыми располагается собственно жидкокристаллическое вещество нематического типа с положительной диэлектрической анизотропией. На поверхность стеклянных пластин наносятся специальные бороздки, что позволяет создать первоначально одинаковую ориентацию всех молекул жидких кристаллов вдоль пластины. Бороздки на обеих пластинах взаимно перпендикулярны, поэтому слой молекул жидких кристаллов между пластинами изменяет свою ориентацию на  $90^\circ$ . Получается, что ЖК-молекулы образуют скрученную по спирали структуру (рис. 3.15), из-за чего такие матрицы и получили название *Twisted Nematic*.



**Рис. 3.15.** Структура *TN*-ячейки

Стеклянные пластины с бороздками располагаются между двух поляризационных фильтров, причем ось поляризации в каждом фильтре совпадает с направлением бороздок на пластине. В обычном состоянии ЖК-ячейка является открытой, поскольку жидкие кристаллы поворачивают плоскость поляризации проходящего через них света. Поэтому плоскополяризованное излучение, образующееся после прохождения первого поляризатора, пройдет и через второй поляризатор, так как ось его поляризации будет параллельна направлению поляризации падающего излучения. Под воздействием электрического поля, создаваемого прозрачными электродами, молекулы жидкокристаллического слоя меняют свою пространственную ориентацию, выстраиваясь вдоль

направления силовых линий поля. В этом случае жидкокристаллический слой теряет способность поворачивать плоскость поляризации падающего света, и система становится оптически непрозрачной, так как весь свет поглощается выходным поляризующим фильтром. В зависимости от приложенного напряжения между управляющими электродами можно менять ориентацию молекул вдоль по полю не полностью, а лишь частично, то есть регулировать степень скрученности ЖК-молекул. Это позволяет менять интенсивность света, проходящего через ЖК-ячейку. Таким образом, установив лампу подсветки позади ЖК-матрицы и меняя напряжение между электродами, можно варьировать степень прозрачности одной ЖК-ячейки. *TN*-матрицы являются наиболее распространенными и дешевыми. Им свойственны определенные недостатки: не очень большие углы обзора, невысокая контрастность и невозможность получить идеальный черный цвет. Дело в том, что даже при приложении максимального напряжения к ячейке невозможно до конца раскрутить ЖК-молекулы и сориентировать их вдоль силовых линий поля. Поэтому такие матрицы даже при полностью выключенном пикселе остаются слегка прозрачными. Второй недостаток связан с небольшими углами обзора. Для частичного его устранения на поверхность монитора наносится специальная рассеивающая пленка, что позволяет увеличить угол обзора. Данная технология получила название *TN+Film*, что указывает на наличие этой пленки. Узнать, какой именно тип матрицы применяется в мониторе, не так-то просто. Однако если на мониторе имеется «битый» пиксель, возникший вследствие выхода из строя управляющего ЖК-ячейкой транзистора, то в *TN*-матрицах он всегда будет ярко гореть (красным, зеленым или синим цветом), поскольку для *TN*-матрицы открытый пиксель соответствует отсутствию напряжения на ячейке. Распознать *TN*-матрицу можно, посмотрев на черный цвет при максимальной яркости — если он скорее серый, чем черный, то это, вероятно, именно *TN*-матрица.

Общий принцип формирования изображения на экране иллюстрирует рис. 3.16.

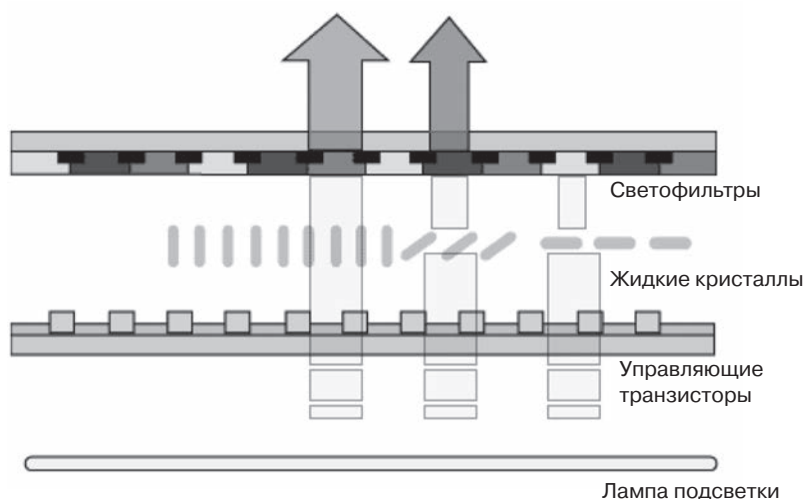
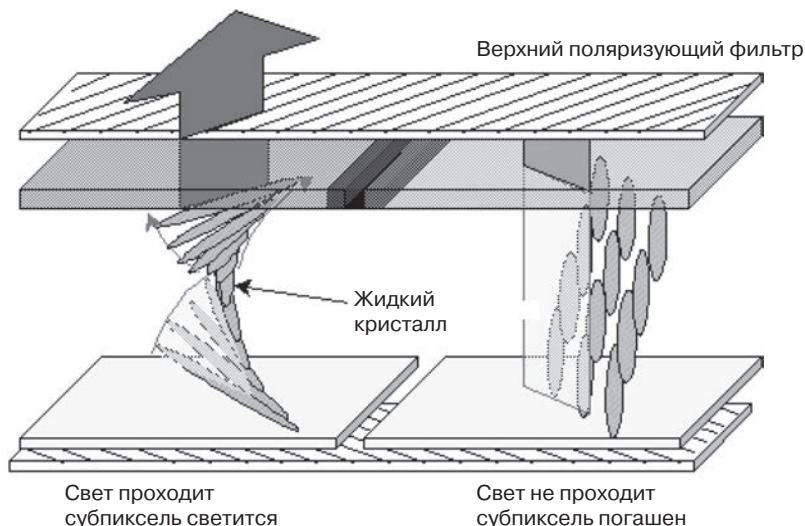


Рис. 3.16. Принцип формирования изображения на экране

В реальной жидкокристаллической матрице световой поток управляется примерно так:



**Рис. 3.17.** Световой поток в жидкокристаллической матрице

Свет от лампы подсветки (идем по картинке снизу вверх) проходит сквозь нижний поляризующий фильтр (белая заштрихованная пластина). Далее свет проходит через полупрозрачные управляющие электроды и встречает на своем пути слой жидких кристаллов. Изменением управляющего напряжения поляризацию светового потока можно менять на величину до  $90^\circ$  (на картинке слева), или оставлять неизменной (там же справа). После слоя жидких кристаллов расположены светофильтры и тут каждый субпиксель окрашивается в нужный цвет — красный, зеленый или синий. Если посмотреть на экран, убрав верхний поляризующий фильтр, то можно увидеть миллионы светящихся субпикселей, и каждый светится с максимальной яркостью, ведь наши глаза не умеют различать поляризацию света. Некоторые субпиксели так и останутся ярко светящимися, как левый на рисунке, у которого поляризация была изменена на  $90^\circ$ , а некоторые погаснут, так как верхний поляризатор стоит в противофазе нижнему и не пропускает свет с дефолтной (той, что по умолчанию) поляризацией. Есть и субпиксели с промежуточной яркостью — поляризация потока света, прошедшего через них, была развернута не на  $90$ , а на меньшее число градусов, например, на  $30$  или  $55$ .

### 3.8. Солнечные батареи, сенсоры

В основе технологии солнечных батарей лежат фоточувствительные полимерные материалы, изобретенные одним из соучредителей компании Конарка, нобелевским лауреатом доктором Аланом Хигером.

Этот фоточувствительный материал может быть напечатан или нанесен достаточно просто на гибкую полимерную подложку. Если такой подложкой служит лента, то процесс может быть непрерывным и автоматическим, без участия человека. В результате такие батареи оказываются очень дешевыми. Конструкция такой солнечной батареи и процесс ее изготовления упрощенно представлены на рисунках ниже (рис. 3.18, 3.19).

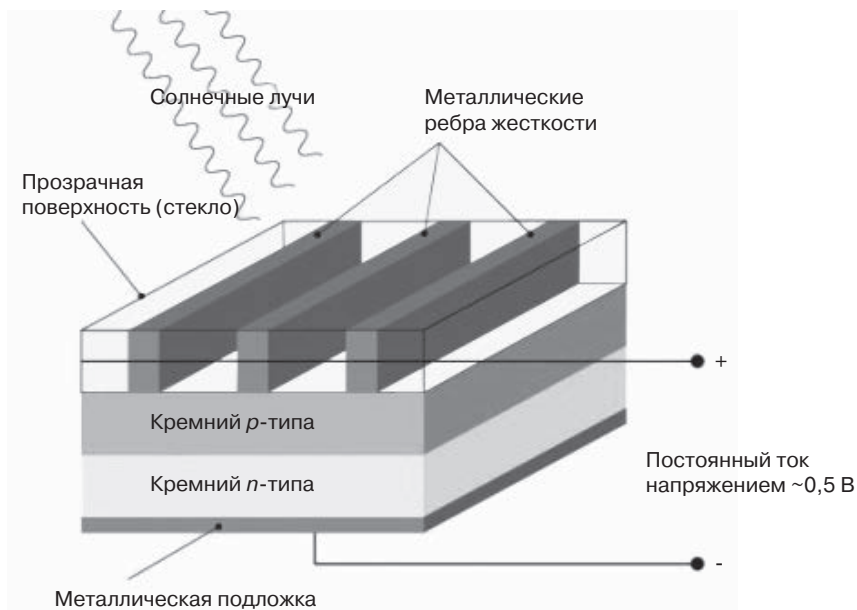


Рис. 3.18. Конструкция солнечной батареи

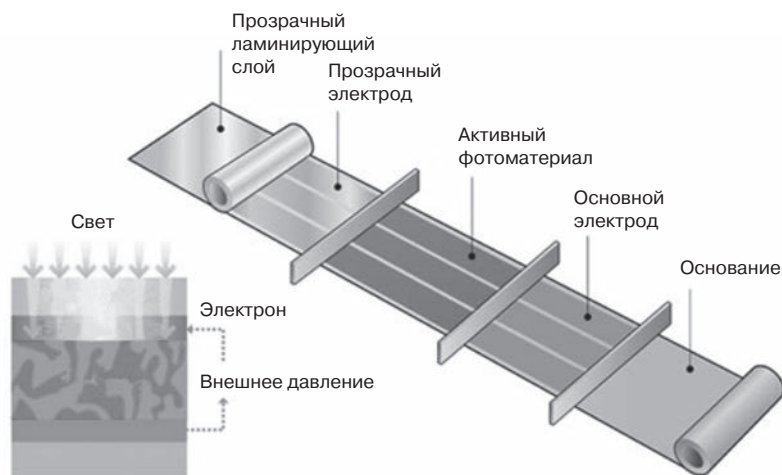
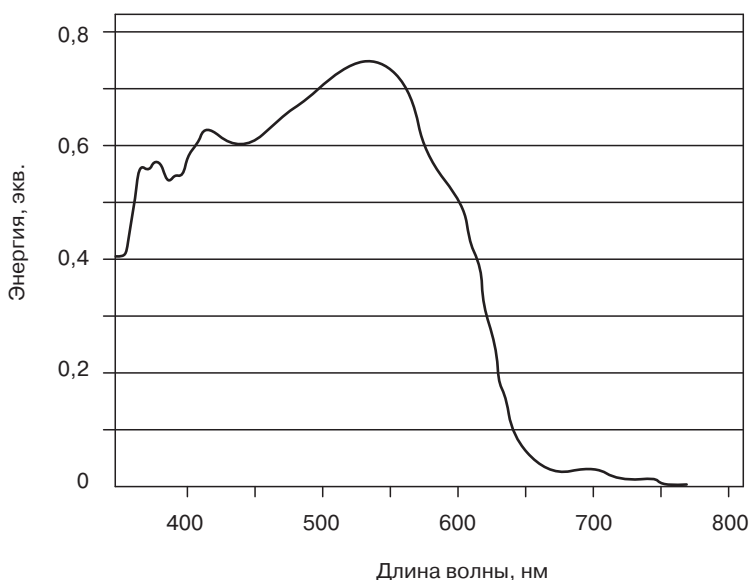


Рис. 3.19. Процесс изготовления солнечной батареи

На рисунках видна структура такой батареи: на нижний электрод наносится активный фотоматериал, который сверху покрыт прозрачным верхним электродом. Вся эта пачка ламинируется с двух сторон прозрачным пластиком. Остается только подключить провода и батарея готова. КПД такой батареи получается относительно низким, 2–3%, но дешевизна процесса окупает этот недостаток.

Также одним из положительных качеств является то, что выработка электричества солнечной батареей может производиться как при естественном, так и при искусственном свете. Спектральная характеристика чувствительности показана на рис. 3.20.



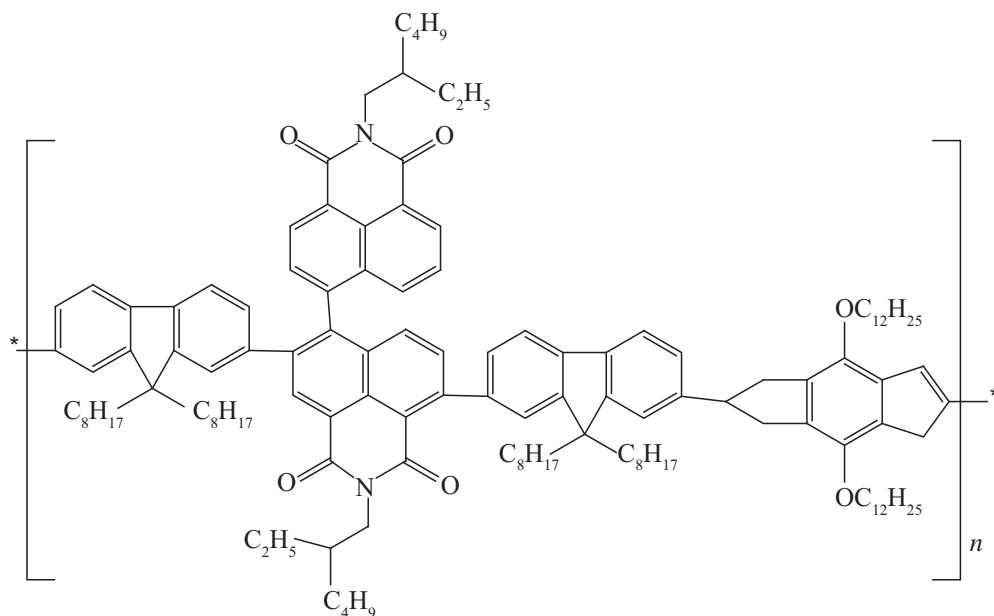
**Рис. 3.20.** Спектральная характеристика чувствительности солнечной батареи

Полимерные солнечные фотоэлементы в качестве возобновляемых источников электроэнергии обладают такими достоинствами как дешевизна, легкость, простота фотовольтаических устройств. В настоящее время полимерные солнечные фотоэлементы с объемной гетеропереходной структурой на основе полупроводниковых полимеров *p*-типа (донора электронов) и производных фуллерена (акцептора-электронов) достигли эффективности 7,74%. Однако фуллерены обладают недостатком — слабой абсорбцией света в видимой и ближней ИК-областях и трудностью настройки энергетических уровней.

Поэтому предлагается использовать полимеры *n*-типа как альтернативу фуллеренам из-за легкости настройки их оптических параметров, соответствующих энергетических уровней, а также переноса заряда [34]. Однако эффективность полностью полимерных солнечных фотоэлементов невелика из-за отсутствия подходящих полимеров *n*-типа с высоким электронным сродством, подвижностью электронов и хорошей адсорбционной способностью. Поэтому ведутся исследования по синтезу

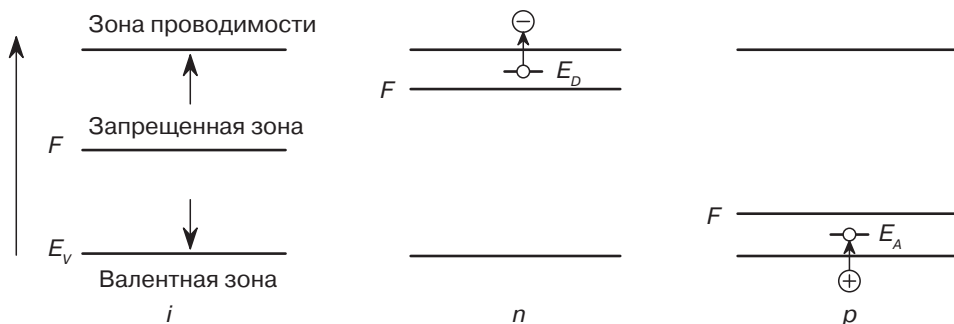
таких сопряженных донорно-акцепторных сополимеров как электронно-транспортных материалов *n*-типа с высоким электронным сродством [35].

Перспективным представляются полимеры на основе перилена диимида (ПДИ) благодаря их стабильности, электронной подвижности и высокой адсорбции света в видимой области. В работе [36] был синтезирован чередующийся донорно-акцепторный сополимер на основе ПДИ и производного бензо[1,2-в:4,5-в'] дитиофена. Этот сополимер был использован в качестве электроакцепторного материала в солнечных фотоэлементах в смеси с поли-3-гексилтиофеном (ПГТ). Сополимер был получен по реакции Сузуки и его состав можно представить следующим образом:



Спектр поглощения сополимера соответствует максимуму с  $\lambda = 444$  и  $567$  нм в тонких пленках; максимум спектра флуоресценции  $\lambda = 517$  и  $667$  нм – в хлороформе и  $745$  нм – в тонких пленках.

Частным случаем фотохимических реакций являются фотоэлектрохимические реакции. Они протекают на границе раздела двух проводящих фаз с разным характером проводимости (ионной и электронной) и сопровождаются протеканием электрического тока в системе. Развитие фотоэлектрохимии стимулировалось потребностью в фотоэлектрохимическом способе преобразования солнечной энергии как альтернативном источнике энергии, а также для очистки сточных вод. Для этого используются фотоэлектрохимические элементы с полупроводниковыми свойствами. Схема зон проводимости в полупроводнике приведена на рис. 3.21.

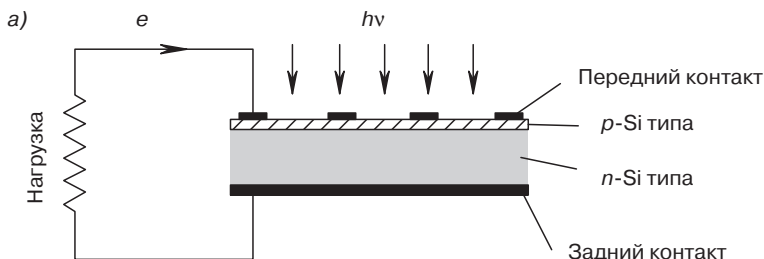


**Рис. 3.21.** Зонная энергетическая диаграмма полупроводника с собственной проводимостью  $i$  и с примесной проводимостью  $n$ - и  $p$ -типов ( $E_c$  — дно зоны проводимости;  $E_v$  — потолок валентной зоны;  $F$  — уровень Ферми;  $E_D$  и  $E_A$  — уровни энергии примеси донорного и акцепторного типа соответственно)

Для превращения энергии света в химическую или электрическую наиболее часто используют освещаемую электрохимическую ячейку. Возбуждение электронного проводника (электрода) при освещении обусловлено переходом его валентных электронов на более высокий энергетический уровень (рис. 3.22).

В металле из-за сильного взаимодействия в электронном газе энергия возбуждения мгновенно рассеивается, превращаясь в тепло. Это ограничивает проявление фотоэффекта на металлических электродах. При освещении полупроводников, в отличие от металлов, электроны валентной зоны переходят в зону проводимости, оставляя в валентной зоне незаполненные уровни — положительные «дырки». Из-за наличия запрещенной зоны взаимодействие между электронными состояниями в валентной зоне и в зоне проводимости ослаблено, в связи с чем неравновесные электроны в зоне проводимости и «дырки» в валентной зоне имеют сравнительно большое время жизни, достаточное для их переноса к границе раздела электрод/электролит и участия в электрохимической реакции.

Следует, однако, иметь в виду, что в электродных процессах принимает участие только то вещество, которое находится в адсорбированном состоянии на поверхности фотоэлектрода.



**Рис. 3.22.** а — упрощенная схема полупроводникового фотогальванического элемента:  $p$ -типа (дырочного типа),  $n$ -типа (электронного типа)

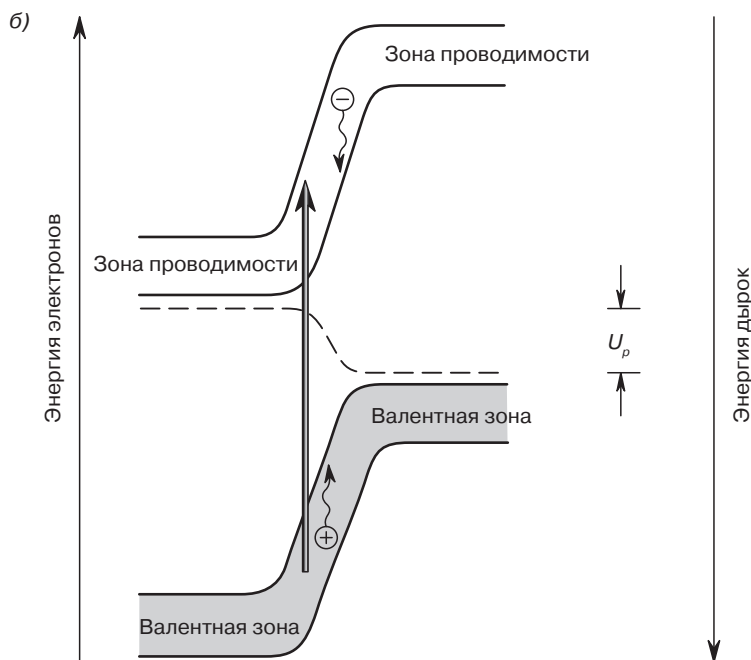


Рис. 3.22, окончание. б — механизм вентильного фотоэффекта

Для наиболее распространенного электрода рутина, кристаллической модификации  $\text{TiO}_2$ , ширина запрещенной зоны составляет 3 эВ, что является недостатком таких электродов, так как пороговая длина волны не более 400 нм, а максимум коэффициента поглощения лежит в невидимой области 330–340 нм. Известны и другие используемые полупроводники —  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ , а также оксиды  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zn}_2\text{O}_3$ .

Для увеличения светочувствительности могут применяться красители, являющиеся фотосенсибилизаторами.

Например, при освещении бипиридинного комплекса рутения он переходит в возбужденное состояние и его электрон переходит в  $\text{TiO}_2$  (рис. 3.23).

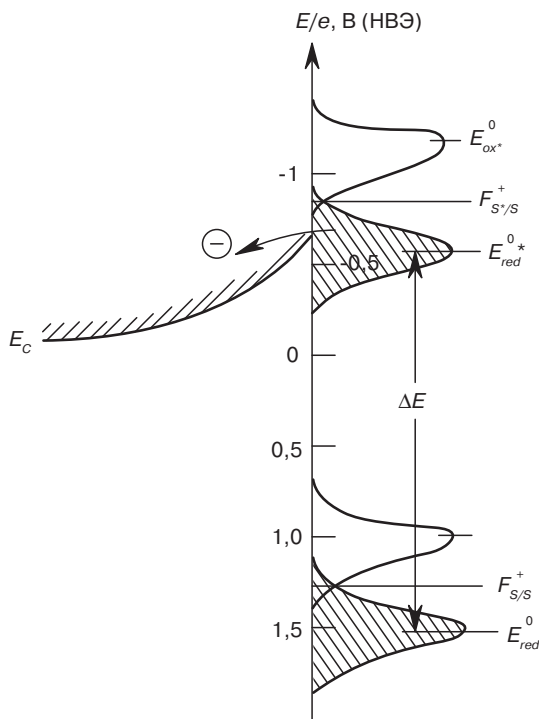
Таким образом, в ячейке протекает фототок, причем под действием света с большей длиной волны, по сравнению с областью собственного поглощения света диоксидом титана (рис. 3.24).

Если в раствор, кроме красителя, ввести вещество, способное восстанавливать образовавшуюся на электроде окисленную форму красителя бипиридина, то краситель, регенерируясь, не способен снова вступать в фотоэлектрохимическую реакцию. В качестве таких веществ часто используют гидрохинон, ионы галогенов и другие восстановители.

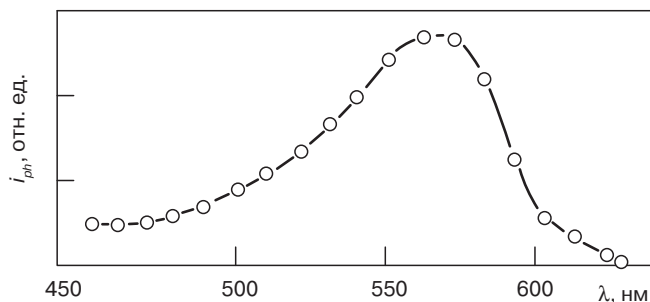
При этом трудность использования красителей заключается в том, что время жизни возбужденного состояния ионов и молекул красителей очень мало. «Работает» только та часть красителя, которая адсорбировалась на электроде, а так как его толщина



невелика, то и поглощение света невелико, и квантовый выход сенсibilизированного фототока не превышает 1%. Поэтому сенсibilизация применяется там, где не обязательно полное использование энергии света — для записи информации, в фотохромных устройствах, в фотографии и др., а не в целях преобразования энергии. Наилучшими сенсibilизаторами полупроводниковых электродов являются хорошо адсорбирующиеся красители, например цианинового ряда, родамин Б, бенгальский розовый.



**Рис. 3.23.** Схема процесса сенсibilизации полупроводника  $\text{TiO}_2$  бипиридилным комплексом рутения  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в водном растворе (рН 10) (край валентной зоны  $\text{TiO}_2$  не показан; S и S<sup>+</sup> — восстановленная и окисленная формы красителя)



**Рис. 3.24.** Спектр фототока электрода из  $\text{TiO}_2$ , сенсibilизированного к видимому свету с помощью  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$

Люминесцирующие системы используются для создания высокочувствительных и высокоизбирательных фотосенсоров. В последние годы для этого используется метод молекулярного импринтинга [37]. Метод основан на синтезе сильно сшитого полимера в присутствии темплатов, молекул-шаблонов, их последующее удаление приводит к возникновению соответствующих молекулярных отпечатков в полимерной матрице. Необходимым условием формирования высокоспецифичных центров является образование устойчивого комплекса мономер–темплат, в котором функциональные группы мономера и темплата фиксированы относительно друг друга. В результате их пространственная ориентация сохраняется и в сшитой полимерной матрице.

В настоящее время полимеры с молекулярными отпечатками уже широко применяются для твердофазной экстракции органических соединений из растворов, для хроматографического разделения смесей, детектирования органических и биологически активных веществ в жидких средах и других [38].

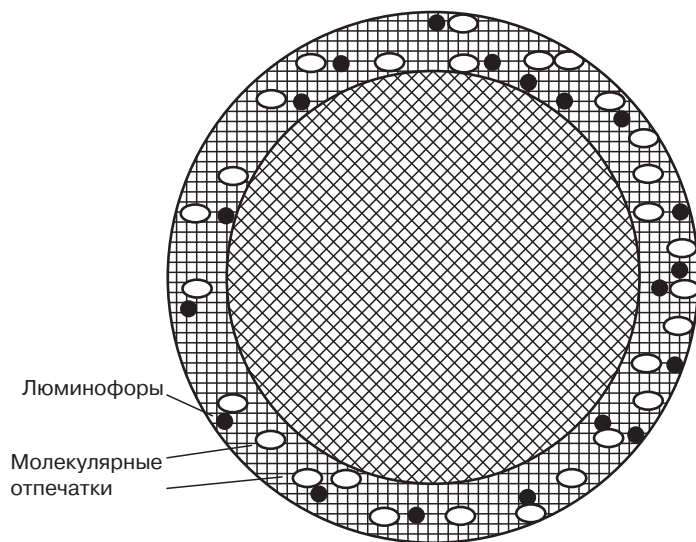
Введение в сравнительно дешевые полимерные матрицы красителей, изменяющих свой спектр люминесценции в результате образования комплексов с органическими соединениями (сольватохромный эффект) является перспективным подходом к созданию сенсорных материалов с оптическим откликом на присутствие летучих органических веществ в газовой фазе с применением технологии молекулярного импринтинга с участием люминофорсодержащих сомономеров. При этом в процессе радикальной сополимеризации должно происходить образование комплекса темплата с красителем, который фиксируется в сшитой полимерной матрице за счет встраивания в полимерную цепь.

Для получения сенсорного слоя с однородными по размеру частицами полимера с молекулярными отпечатками на сенсорную панель наносят полимер с помощью струйной печати [39]. Так, при взаимодействии красителя Нильского красного -8-(диэтиламино)-12Н-10-окса-5-азатетрафен-12-она с органическими растворителями возникают выраженные сольватохромные эффекты.

Этот люминофор является перспективным, его 2-метакрилоксипроизводное при проведении затравочной эмульсионной полимеризации стирола с дивинилбензолом позволяет сформировать полимеры с молекулярными отпечатками, которые изменяют свой спектр люминесценции в парах бензола (рис. 3.25).

Среди известных сенсоров для обнаружения ионов металлов большинство основано на краун-эфирах, крипгандах, их аналогов или на супрамолекулах на основе сопряженных систем. Последние обладают высокой чувствительностью и базируются на политиофенах, полипирролах, их производных и других сопряженных полимерах.

Эти рецепторы хорошо работают с ионами щелочных металлов, но имеют существенные ограничения при анализе других ионов, например, *d*-металлов. В работе [31] предложен подход по использованию бипиридилсопряженных полимеров в качестве хемосенсоров для ионов переходных металлов. Преимуществом сопряженных полимеров в качестве флуоресцентных сенсоров, содержащих сайты молекулярного распознавания, заключается в том, что они обеспечивают очень чувствительное к незначительным изменениям электронной плотности в макромолекулах коллективное взаимодействие, позволяющее определять «следовые» количества ионов металлов.



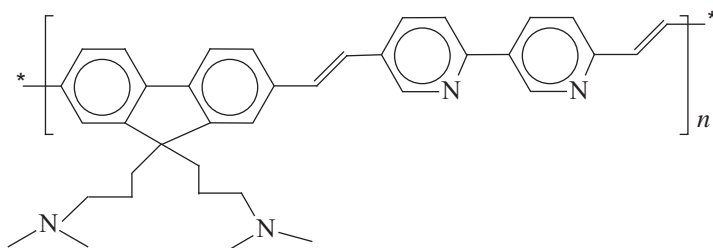
**Рис. 3.25.** Схема строения сшитой полимерной частицы типа ядро-оболочка с молекулярными отпечатками органических соединений и ковалентно связанными люминофорами в оболочке

Поскольку бипиридиловые лиганды образуют комплексы со многими ионами металлов, то это делает весьма перспективным их введение именно в сопряженные полимерные сенсоры, поскольку координация ионов металлов вызывает электронные и конформационные изменения в исходных системах, у которых в результате существенно меняется профиль спектров поглощения и флуоресценции.

Между бипиридилем и ионом металла могут возникать два типа конформационных изменений.

Если ион координирует с бипиридилем с образованием внутриклеточного соединения, то бипиридил становится планарным, что увеличивает сопряжение полимерной цепи и способствует красному сдвигу в спектрах поглощения и флуоресценции. Если же два иона металла взаимодействуют с двумя атомами бипиридила, то стерическое отталкивание между связанными ионами приводит, наоборот, к еще большей скрученной конформации бипиридила, вследствие чего сопряжение уменьшается и происходит синий сдвиг.

В работе [31] предложены бипиридилсодержащие полифлуоренэтилены следующего строения, например



### 3.9. Сенсбилизация полимеров красителями

При поглощении фотонов красителями, сорбированными на полимерах молекулы красителя возбуждаются, и при этом могут протекать следующие процессы:

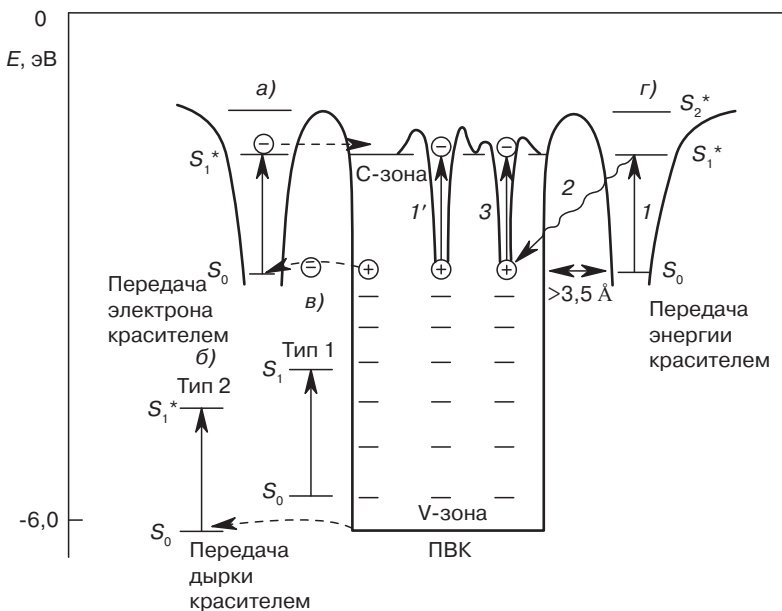
- синглет-синглетный перенос энергии;
- триплет-триплетный перенос энергии;
- перенос заряда, дезактивирующий возбужденное синглетное состояние;
- образование триплетных состояний, при рекомбинации ион-радикалов;
- триплет-триплетная аннигиляция.

В качестве полимерного субстрата широко используется, например, поли-N-винилкарбазол (ПВК) и другие полимеры.

При возбуждении красителя светом обнаруживается фототок. Спектр фототока оказался подобным спектру поглощения красителя в растворе.

Таким образом, краситель на полимерном кристалле может рассматриваться как акцептор электронов, что необходимо для осуществления поверхностной генерации дырок. В случае образования комплекса с переносом заряда с помощью красителей можно повысить фототок, когда на спектр фоточувствительности КПЗ наложен спектр фоточувствительности ПВК.

Общая энергетическая схема сенсбилизированной передачи энергии (*г*), а также передачи электрона (*а*, *б*, *в*) молекулой красителя фотопроводнику представлена на рис. 3.26.



**Рис. 3.26.** Общая энергетическая схема сенсбилизированной передачи энергии (*г*), а также передачи электрона (*а*, *б*, *в*) молекулой красителя фотопроводнику

### 3.10. Ускорение фоторазрушения полимеров

Задача ускорить фоторазрушение материала связана с экологичностью упаковочных материалов, тары, 80% которых приходится на полиолефины. Известно, что полиэтиленовая пленка не разлагается десятилетиями. В ряде стран плохо разлагаемые материалы запрещены к употреблению.

С технологической точки зрения для ускорения фотодеструкции полимеров в них вводят вещества, с которыми свет поглощается значительно больше и чувствительность полимеров к свету расширяется в длинноволновую область.

По механизму действия такие добавки подразделяются на две группы:

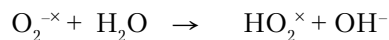
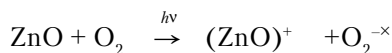
- фотоинициаторы. Разлагаются при фотовозбуждении на свободные радикалы, которые инициируют темповые радикальные реакции;
- фотосенсибилизаторы. Поглощают кванты света и не дают избыточной энергии макромолекулам полимера или молекулярному кислороду, превращая его в активный синглетный.

Резкой границы между функциями таких веществ нет: часто в зависимости от условий то или иное вещество может быть или фотоинициатором, или фотостабилизатором. Это может вызывать некоторую условность и в терминологии, когда все добавки называются «сенсибилизаторами», а все фотопревращения под их действием — «сенсибилизацией». Требования к таким веществам в принципе такие же, как и к светостабилизаторам, описанные выше: совместимость, термо- и фотостабильность, нетоксичность и др.

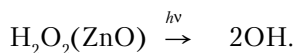
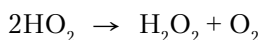
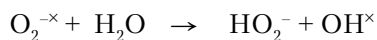
Основная часть упаковочных материалов приходится на полиолефины, но в последнее время находят применение и полиуретаны, поливинилхлориды, полиэферы, полиамиды.

Так, в присутствии ZnO и TiO<sub>2</sub> волокна из нейлона 6,6 значительно быстрее разрушаются под действием света.

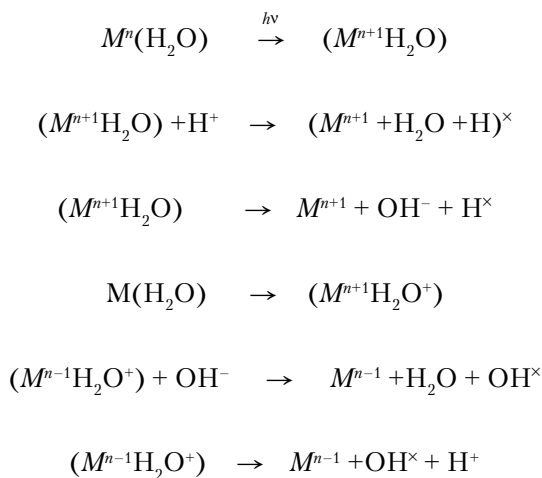
Механизм их действия основан на их полупроводниковых свойствах:



или

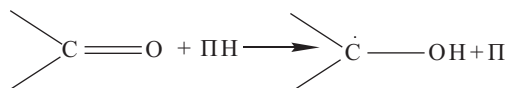


Соли *d*-металлов ускоряют фотодеструкцию полимеров по окислительно-восстановительному механизму:



Это могут быть соли Ge (IV), Pb (II) и др. Эти ионы могут участвовать и в темновых реакциях разложения пероксидов, переносом электрона к молекуле кислорода.

Среди органических сенсбилизаторов наибольшее распространение получили карбонильные соединения — бензофенон, ацетофен, кетоны, хиноны. Это вызвано способностью их триплетного состояния  $T_{(n,\pi^*)}$  отрывать атом водорода от макромолекулы полимера



а кроме того, передавать энергию на молекулу кислорода, превращая его в синглетное состояние. Так, добавка бензофенона уменьшает время жизни полипропилена в 3 раза такое же количество антрахинона — в 2 раза.

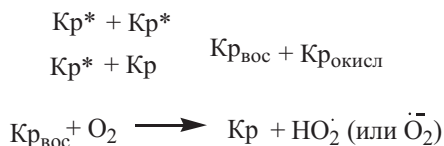
Фотодеструкцию увеличивают и за счет увеличения числа карбонильных групп.

Красители также способствуют фотодеструкции полимеров, например кубовые.

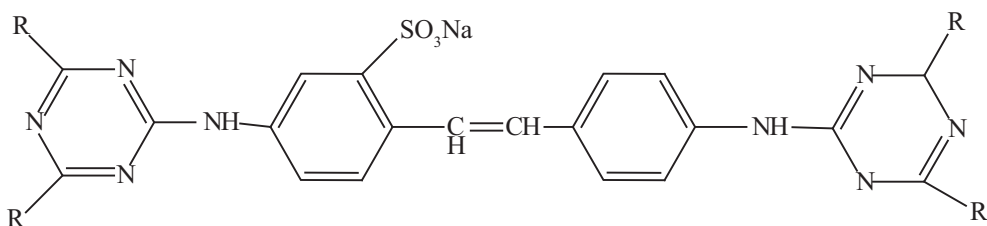
Механизм заключается, по мнению одних авторов, в переносе энергии возбуждения с красителем на целлюлозный субстрат, а по мнению других, на молекулу кислорода с образованием  $^1\text{O}_2$ . Кроме того, обосновывается восстановительный механизм с отрывом атома водорода от молекулы целлюлозы:



также реакция диспропорционирования



При использовании оптических отбеливателей стильбенового типа шерсть и натуральный шелк фоторазрушаются за счет их резорбции флуоресценции



### 3.11. Фотолитография

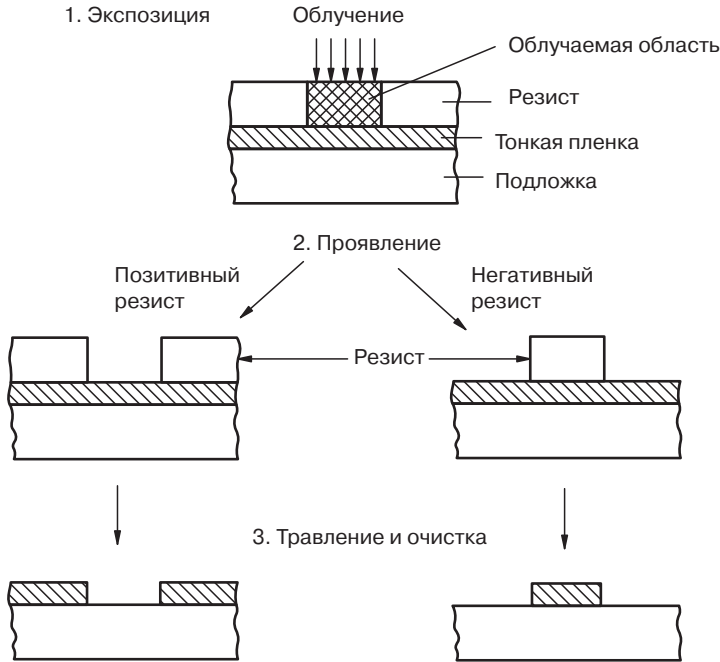
Важной технологической операцией в производстве печатных форм в полиграфии или полупроводниковых схем в радиоэлектронной промышленности является создание рельефного изображения на поверхности. Она же применяется при изготовлении шаблонов в текстильной промышленности.

Основной способ многократного тиражирования — фотолитография. Она состоит в том, что через шаблон определенного рисунка экспонируется нанесенная на матрицу полимерная пленка с фоточувствительным составом. Под действием света происходит изменение растворимости пленки, поэтому при последующей обработке удаляются либо засвеченные, либо неэкспонированные участки полимерного слоя. Полученный рельеф затем углубляется за счет вытравливания участков подложки, не защищенной полимерной пленкой. Это дает возможность перенести рисунок шаблона на подложку, что и делается многократно [40].

В последние десятилетия получило широкое применение полимеров для изготовления микросхем. Классической схемой в фотолитографии является применение желатина, обработанного бихроматом. Экспозиция таких пленок на свету приводит к изменениям растворимости на этих участках, так что неэкспонированные участки можно отмыть водными растворами с образованием рельефной поверхности. Такие системы — фоторезисты — подразделяют на негативные и позитивные в зависимости от того, в каком направлении меняется растворимость полимерного материала при экспозиции. Если растворимость повышается, то материал называется позитивным, если растворимость уменьшается, то негативным.

Для получения резистов применяют практически только полимеры из-за их способности образовывать пленки и покрытия и из-за легкости изменения свойств.

Полимеры обычно линейны, а толщину пленки можно регулировать, растворяя их в летучих растворителях. На рис. 3.27 приведена схема процессов, применяемых при получении изображений.



**Рис. 3.27.** Схема микролитографического процесса

В дальнейшем в качестве полимерного связующего использовались другие высокомолекулярные соединения — альбумин, шеллак, крахмал, декстрин, рыбий и животный клеи, гуммиарабик, камеди, поливиниловый спирт, эфиры целлюлозы, полиакриламид и др.

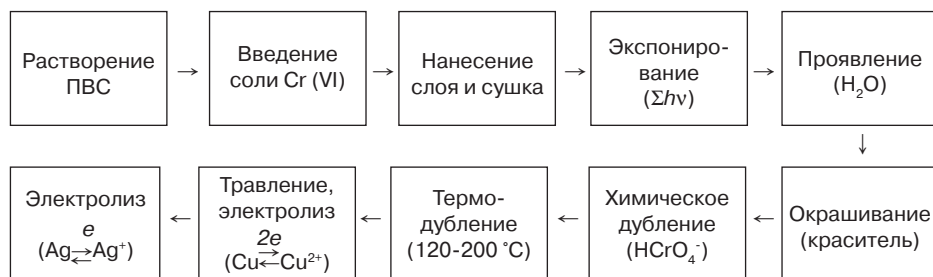
Хромированные коллоиды обычно применяются в репродукционной технике и технологии плат печатного монтажа.

В то же время эти системы могут представлять интерес как регистрирующая среда в голографической записи информации. Хотя эти хромированные системы сейчас вытесняются другими светочувствительными материалами, описанными выше, их доля использования в полиграфии, радиоэлектронике и приборостроении весьма велика. В текстильной отрасли такие эмульсии используются для приготовления сетчатых шаблонов. В некоторых отраслях производства они остаются незаменимыми, например, в качестве пигментной бумаги для изготовления форм глубокой печати или приемного слоя в голографии.

На практике хромированные коллоиды используются в виде растворов или пленок. Растворы хромированных коллоидов служат в качестве фоторезистов

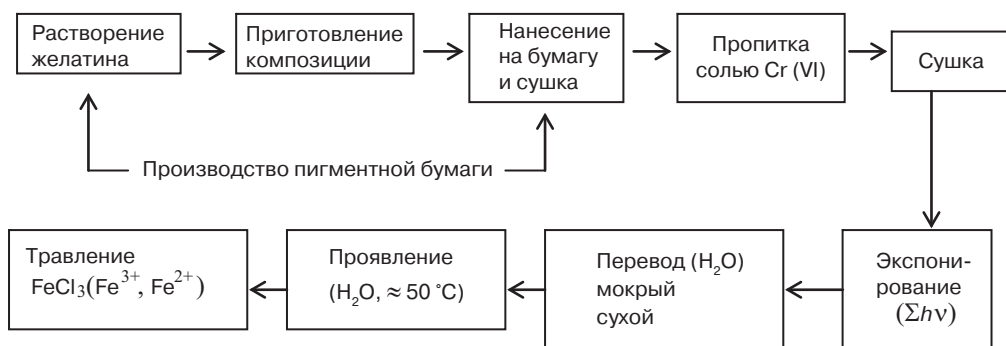


в производстве плат печатного монтажа, при изготовлении форм высокой и офсетной печати, а также как копировальный материал для трафаретных печатных форм. Наиболее часто они представляют собой раствор поливинилового спирта с добавками бихроматов. Технологическая схема применения фоторезиста показана на рис. 3.28.



**Рис. 3.28.** Технологическая схема применения фоторезиста

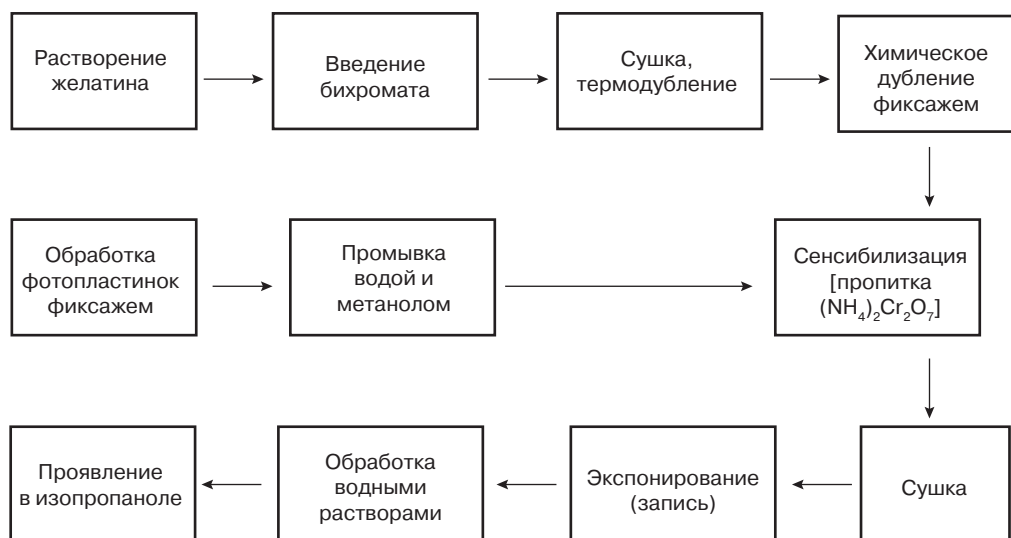
В виде пленочного материала используется пигментная бумага, имеющая слой желатина с диспергированным в нем пигментом. В составе для производства пигментных бумаг содержатся также поверхностно-активные вещества, пластификаторы и другие добавки. В желатиновый слой пигментных бумаг и пластинок для записи голограмм бихроматы вводят, погружая материал в водные растворы. Технологическая схема такого варианта используется для изготовления форм глубокой и трафаретной печати (рис. 3.29).



**Рис. 3.29.** Технологическая схема для изготовления форм глубокой и трафаретной печати

После экспозиции слой хромированных коллоидов промывают водой, что приводит к появлению на поверхности медного цилиндра или пластинки рельефного изображения благодаря вымыванию необлученных участков.

При получении фазовых и рельефно-фазовых голограмм процесс проявления состоит в обработке водными растворами и изопропанолом (рис. 3.30).

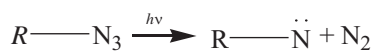


**Рис. 3.30.** Получение фазовых и рельефно-фазовых голограмм

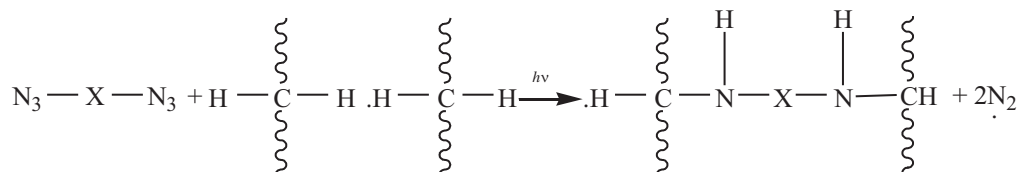
В основе получения изображения в слоях хромированных коллоидов лежат окислительно-восстановительные реакции, протекающие с участием соединений хрома.

Негативные резисты включают синтетический полимер, содержащий бифункциональный азид:  $N_3-X-N_3$ , где  $X$  содержит ароматическую группу, составляющую часть сопряженной системы с необходимым спектром поглощения в видимой или ближней ультрафиолетовой области.

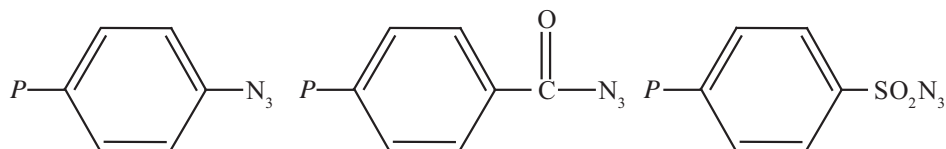
При возбуждении светом азиды теряют две молекулы азота с образованием нитрена:



Образующиеся радикалы «сшивают» соседние молекулы полимера. Азидные системы можно сенсibilизировать и тем самым сдвинуть поглощение в сторону более длинных волн и тем самым усилить «сшивку» по схеме:

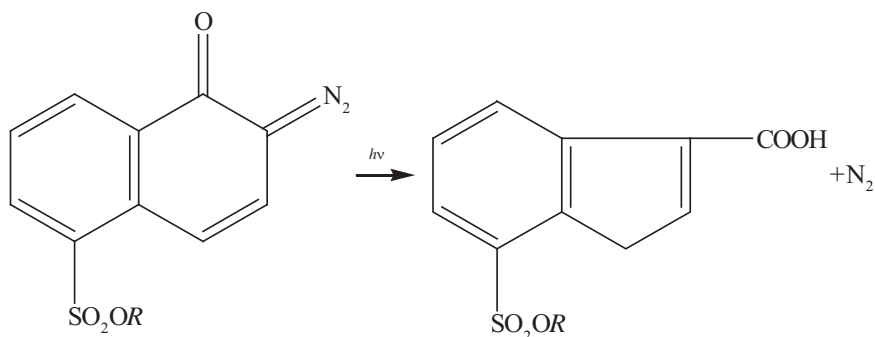


Недостатками такой технологии можно считать их чувствительность к кислороду, невозможность давать тонкие линии. Для поперечного связывания виниловых полимеров можно использовать такие реагенты, как ароматические азиды, карбоазиды и сульфоназиды:



где  $P$  — полимерная цепь.

Позитивные резисты основаны на фотохимическом превращении  $O$ -диазокетона в карбоновую кислоту в присутствии полимерной матрицы. Полимером служит гидрофобный фенольный полимер. Необлученная смесь полимера и диазокетона не растворима в водном щелочном проявителе. После экспозиции на свету диазокетон выделяет молекулу азота и претерпевает молекулярную перегруппировку с образованием растворимой в щелочах кислоты:



В облученных участках пленка становится более гидрофильной за счет полярных карбоксильных групп и более растворимой в щелочном проявителе. Преимуществом позитивных резистов в том, что вместо набухания пленки и отмывания более гидрофильного материала проявитель удаляет облученные участки путем проявления, т. е. в необлученных областях нет набухания, и изображение получается высокого разрешения (меньше  $0,25$  мкм). При этом на них не влияет присутствие кислорода. В настоящее время микролитография постоянно совершенствуется, и разрешающая способность ограничивается длиной волны в соответствии с формулой

$$X = (1/2) \frac{\lambda}{n} \sin U,$$

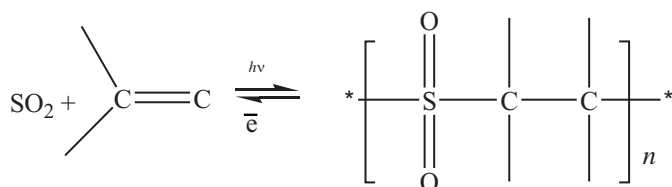
где  $n/\sin U$  — числовая апертура.

Максимальное значение ее равно единице, так что теоретический предел разрешающей способности равен  $1/2\lambda$ .

Имеется и группа фоторезистов дальнего ультрафиолета, в которых облучение проводится в диапазоне  $200$ – $250$  нм.

Другим подходом к достижению высокого разрешения является применение электронных пучков и мягкого рентгеновского разрешения с  $\lambda < 100$  нм. Для негативных резистов с таким электронным облучением используют, например, сополимеры этилакрилата и глицидилметакрилата.

Другой класс позитивных фоторезистов — полиолефинсульфоны, которые получают путем сополимеризации диоксида серы с ненасыщенными мономерами, например полибутенсульфон. Преимущество этих полимеров в том, что начальный разрыв молекулярного остова инициирует последующую деполимеризацию, обеспечивая существенный выигрыш в чувствительности и хорошее молекулярно-весовое разделение облученного и необлученного материала



Важную роль играет точность рисунка при его миниатюризации, фактически до нанометров. Набухание при этом должно быть минимальным, должна быть обеспечена и высокая термостабильность, хорошая адгезия.

Все полимерные композиции для фотолитографии можно разделить на две группы: — рельеф создается за счет защищенных шаблоном участков полимера; меняется растворимость, и рельеф повторяет рисунок шаблона. Такой рисунок называется позитивным;

— в процессе фотореакции полимера происходит образование трехмерной сетки, воспроизводится рисунок пробельных элементов шаблона, т. е. обратное или негативное изображение.

Сетка создается главным образом за счет полимеризации систем с ненасыщенными связями. Часто такой связью является этиленовая, например в гексахлорбутадиене. Кроме мономеров, в состав композиции входят сенсибилизатор, наполнители, пластификаторы, красители, стабилизаторы и др.

Под действием света фотоинициатор, алкильный эфир бензоина, расщепляется с высоким квантовым выходом

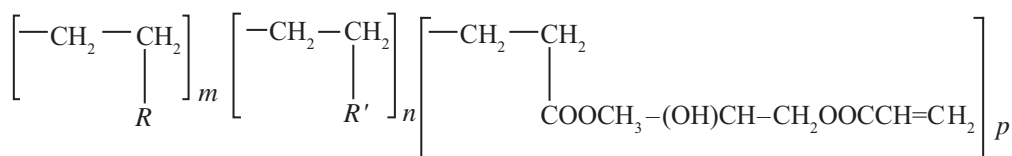


где  $R$  — алкильный радикал.

Образующийся радикал инициирует цепную реакцию полимеризации. В состав композиции входят: стирол, продукты конденсации малеинового ангидрида, фталевого ангидрида и этиленгликоля, 1, 3-бутиленгликоля или пропандиола — 1, 2. Среди эфиров бензоина предпочтительным является фтор-бутиловый эфир.

Для полиграфных форм можно использовать сополимер метакриловой кислоты и метилметакрилата и др.

В радиоэлектронике используются полимерные композиции из предварительно «очувствленных» пленкообразующих ненасыщенных олигомеров. Они выпускаются в виде готовых пленок, состоящих из несущего слоя, фоточувствительной пленки фоторезиста и защитного слоя, прозрачного к УФ-свету, например акрилатную смолу:



и сополимер метилметакрилата и β-гидроксиэтилакрилата в качестве наполнителя. Образование сетки осуществляется поперечными сшивками за счет остатков ненасыщенной акриловой кислоты. Сенсibilизаторами, кроме многоядерных хинонов, используются красители — сафранин, эозин, метиленовый голубой и др.

Полимерная композиция на основе полиамида и этиленгликольметакрилата становится светочувствительной в присутствии соли трехвалентного железа с фотоизображением высокого качества, благодаря фоторедокс-процессу. Используются и соли хрома ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) с гидрофильными природными веществами, например: альбумины, желатин, шеллак, гуммиарабик, камеди сибирской лиственницы, вишневой камеди, декстрина. Химический состав их достаточно сложный. Например, шеллак состоит из сложных эфиров и лактонов алифатических гидроксикислот и сесквитерпеновых кислот, имеющих  $\text{C}_{15}$ – $\text{C}_{16}$  и от одной до 4 гидроксигрупп.

В состав входят и низкомолекулярные жидкие кислоты, играющие роль пластификаторов.

Часто вместо природных соединений используют поливиниловый спирт, простые и сложные эфиры целлюлозы.

Для изготовления форм глубокой печати, хромированных коллоидов применяется специальная пигментная бумага, на которую нанесен желатиновый слой. Ее выдерживают в водном растворе дихромата калия, или аммония, в результате чего она становится фоточувствительной. Иногда водный раствор полимера и солей хромовой кислоты наносят на поверхность листа металла.

После экспонирования, светового дублирования полимеров, полученное изображение проявляют водой, недублированная часть полимера переходит в раствор, и образующийся рельеф используют либо как печатную форму, либо как элемент рисунка при печати текстильных материалов.

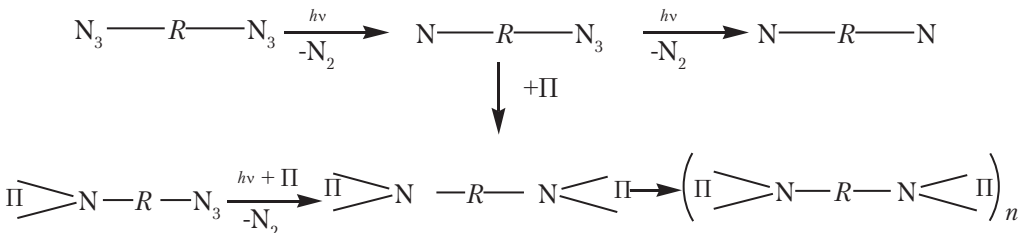
Используют 3,5 г шеллака в смеси с 4 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%), 14 мл этанола, 25 мл воды, которые смешивают с 0,6 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и 7,6 мл этанола (20%).

Механизм дублирования следующий: фотовосстановление приводит к образованию комплексов 5-валентного хрома с полимерной матрицей, образуется скрытое изображение. При проявлении происходит восстановление 5-валентного хрома до 3-валентного катиона, что приводит к образованию прочных комплексов с полимером.

Это происходит в темноте, но на свету он резко усиливается, что делает необходимым быстрое проявление после экспонирования.

Кислотостойкость играет важную роль в образовании рельефных плат. К таким композициям относят фоторезисторы негативного типа. Фотоструктурирование полимерной матрицы осуществляется в результате реакций с фоточувствительными бифункциональными мономерами, образующими поперечные сшивки после экспонирования. Так, например, фоточувствительную композицию получают взаимодействием фенола с солями диазония и формальдегидом в водном растворе HCl с последующей заменой диазогруппы на азидогруппу. Можно получить ацеталь аминокбензальдегида с помощью ПВС, его диазотируют и вместо диазогруппы вводят азидную. Такая композиция устойчива для изготовления печатных плат глубокого травления для радиоэлектронной промышленности и для литографических офсетных пластин.

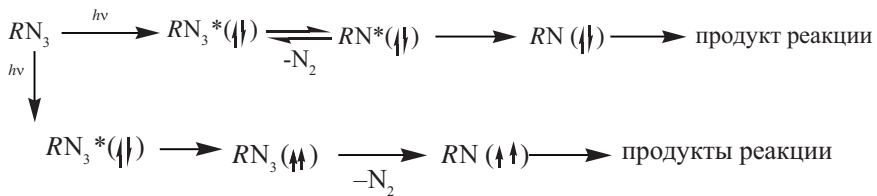
Распространенными являются 15–30% растворы полиизопреновых циклоау-чуков в ароматических углеводородах, содержащих 0,5–0,75% полимеризованного 1,2,2,2-тетрахлорэтилметакрилата, «очувствленного» 2,6-бис (4-азидобензилиден)-4-метилциклогексаном. Механизм следующий:



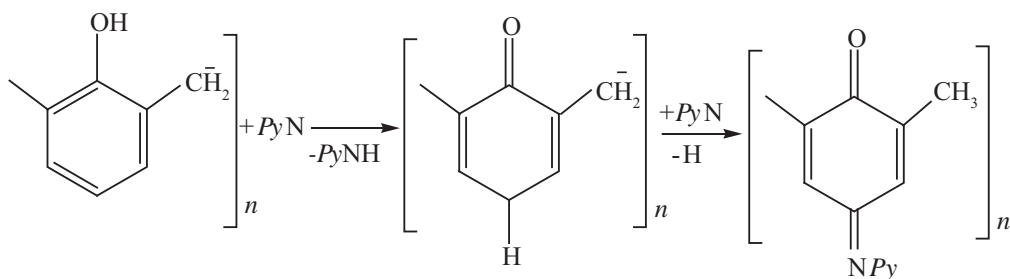
где П – полимер.

Диазид при экспонировании генерирует реакционноспособный динитрен N–R–N, который и осуществляет поперечные сшивки.

Схему механизма фотолиза азидов можно представить следующим образом:



Квантовый выход очень высок и близок к 1. В полимерной матрице триплетные нитрены из-за вязкой среды и подавления диффузии будут образовываться в заметных концентрациях, и их реакции становятся доминирующими. Так, фотолиз азидопирена в фенолформальдегидной смоле приводит к резкому уменьшению растворимости в разбавленном растворе щелочи и появлению сине-зеленой окраски. Это связано с образованием хиноидных структур по схеме:

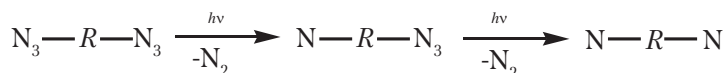


*Py* — пиренил.

В результате создается фоторельеф в полимерной матрице.

Бифункциональные азиды синтезируют на базе ароматических моноазидов, объединенных с помощью простых, а чаще сопряженных связей. Их фотореакции принципиально не отличаются от реакций моноазидов.

Показано, что фотолиз диазидов в матрице протекает как ступенчатый процесс с последовательным поглощением двух квантов света и образованием интермедиа — азидонитрена:



Диазиды по эффективности сшивки полимеров можно разделить на четыре группы:

- 1) азидосодержащие арильные ядра не сопряжены;
- 2) электронное взаимодействие между ядрами осуществляется через карбонильную группу;
- 3) в молекулах имеется единая сопряженная система;
- 4) формально сопряженные и несопряженные диазиды, содержащие гиператом Р, As и др. в цепи, связывающие два ароматических ядра.

Наибольший практический интерес представляют соединения второй группы.

Следует учитывать и то, что полимерная матрица должна обладать хорошей адгезией и не поглощать свет в ближней УФ-области. Этим требованиям отвечают циклокаучуки.

При электронной литографии прецизионные рисунки создаются при помощи электронного пучка, что увеличивает разрешающую способность примерно на 4 порядка.

Технологически электронно-лучевая установка обеспечивает электронорельеф в вакуумной камере, которая служит рабочим пространством для последующего травления подложки пучками ионов.

Экспонирование осуществляется потоком электронов из фотокатода, у которого имеется рисунок, создаваемый при засветке катода УФ-светом через маску.

Для получения маски электроны создают изображение с помощью набора точек, т. е. растровым способом. В качестве полимера широко распространен полиметилметакрилат с молекулярной массой 1 000 000 Да, а также их сополимеры с метакриловой кислотой, циклокаучук с добавкой *N*-фенилмалеинимида.

### 3.12. Ксерокопирование

Поли-*N*-винилкарбазол часто используется в ксерографии благодаря способности генерировать при освещении заряженные частицы, которые могут мигрировать под действием электрического поля и таким образом проводить электричество. В отсутствие света большинство полимеров, за исключением содержащих сопряженные связи, представляют собой изоляторы. Однако такие винилсодержащие полимеры обнаруживают резкое возрастание проводимости при освещении. Если в поливинилкарбазол вводить красители, которые образуют с полимером комплексы с переносом заряда, то фоточувствительность можно усилить и распространить на видимую область спектра.

В поливинилкарбазоле первичный механизм образования зарядов определяется возбуждением карбазольных циклов и переводом в первое триплетное возбужденное состояние. Синглетно-возбужденное состояние само по себе не является проводящей частицей, но представляет собой пару «электрон – дырка», которая способна мигрировать через твердую фазу. Для обеспечения электропроводности эта экситонная пара должна диссоциировать с разделением электрона и дырки так, чтобы электрон оказался в зоне проводимости. Для этого ему необходимо приобрести дополнительную энергию, что достигается, например, при взаимодействии экситонов с поверхностью, а также за счет синглет-синглетных, триплет-триплетных, двухфотонных, триплет-фотонных и синглет-фотонных взаимодействий [41].

На рис. 3.31 показано, что зависимость фототока (ксерографического усиления) от длины волны почти совпадает со спектром поглощения полимера.

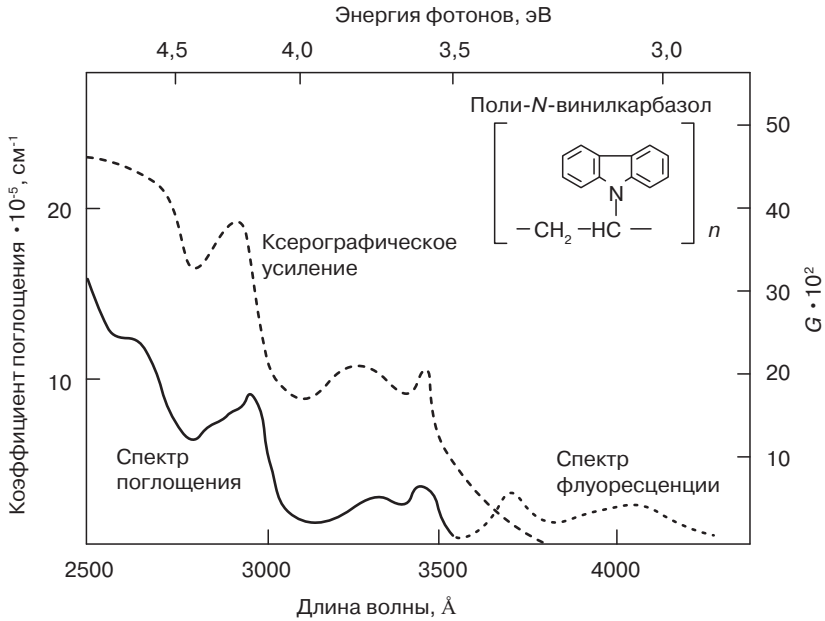
Такие же эффекты наблюдались для пириновых полимеров, полиацетиленов и полиаценафталина. Механизм переноса в полимерах типа поливинилкарбазона, по мнению большинства авторов, заключается в миграции экситонов.

За время своей жизни экситон успевает «посетить» около тысячи мономерных звеньев, что соответствует случайным блужданиям на расстоянии порядка 20 нм. Спектр действия фототока объясняется взаимодействием синглетных экситонов с захваченными дырками.

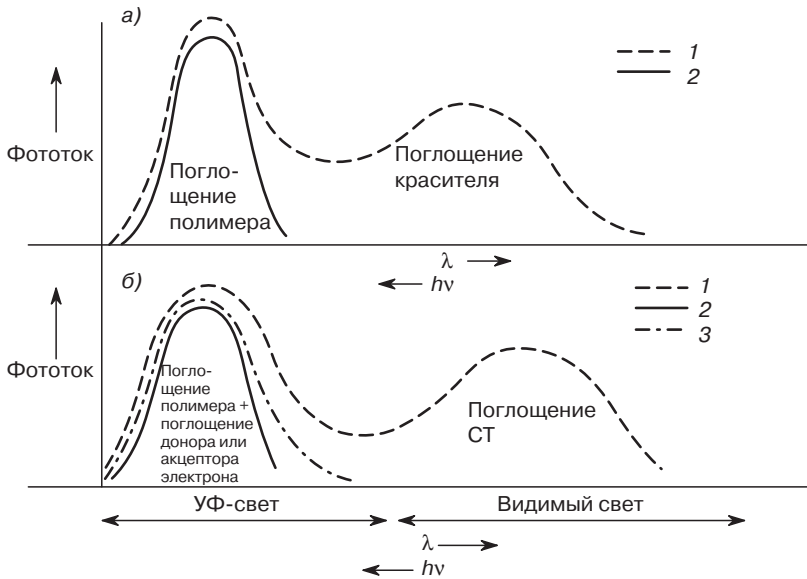
Промышленному использованию в ксерографии поливинилкарбазола и др. полимеров способствовало открытие того, что чувствительность фототока в видимой области может быть усилена введением различными способами красителей или других соединений, способных образовывать комплексы с переносом зарядов, т. е. сенсibilизировать фотопроцессы. Выделяют два вида сенсibilизации:

- 1) оптическая сенсibilизация. При этом поглощает фотон краситель, который переносит энергию на карбазольное звено полимера (рис. 3.32);





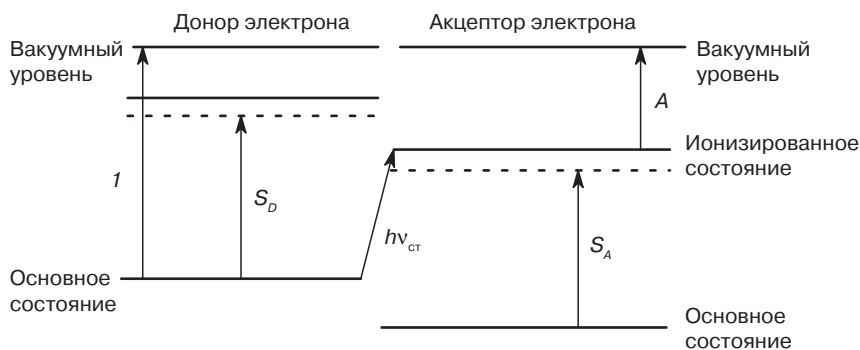
**Рис. 3.31.** Спектры поглощения, флуоресценции и фототока (выраженного как ксерографическое усиление) для пленки толщиной 7,6 мкм из поли-N-винилкарбазола. Приложено напряжение 630 В. Изображение на освещенной поверхности позитивное



**Рис. 3.32.** Влияние сенсibilизаторов на спектр действия фотопроводимости в полимерах [30]: 1 — сенсibilизированный полимер; 2 — несенсibilизированный полимер; 3 — сенсibilизатор (донор или акцептор)

2) образование комплекса с переносом заряда, поглощающего в видимой области.

Схема энергетических уровней показана на рис. 3.33.



**Рис. 3.33.** Донорно-акцепторные взаимодействия в органических системах: 1 — потенциал ионизации донора;  $A$  — сродство к электрону акцепторов;  $h\nu_{\text{CT}}$  — энергия переноса заряда;  $S_D$  и  $S_A$  — электронные переходы, дающие спектр поглощения донора и акцептора, взятых отдельно

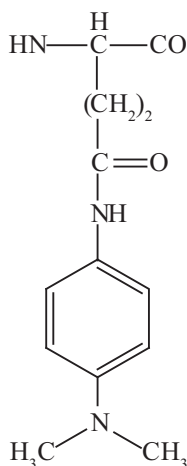
ПВК лигируют акцептором — соединением с высоким сродством к электрону, т. е. веществом, присоединение к которому электроном сопровождается освобождением значительного количества энергии.

Возбуждают также светом большей длины волны для перевода электрона из донора в состояние, соответствующее положению в молекуле акцептора, т. е. химической сенсбилизацией. Примером может быть добавка к ПВК 1,6 % моль 2,4,7-тринитро-9-флуоренона.

При химических изменениях, вызванных в полимерах поглощением света, могут меняться и механические свойства материала, например, сдвиги температуры стеклования при фотоциклизации. Были получены полимеры, содержащие азогруппы, в которых под действием света осуществляются *цис-транс*-таутомерные изменения, сокращая размер образца примерно на 0,5%. При введении азокрасителя хризофенина в полимерную мембрану, размеры которой после освещения в течение 10 мин сократились на 1–2%, она восстанавливает свою первоначальную длину в темноте. Азокраситель хризофенин образует комплексы с поливинилпирролидоном и полиметакриловой кислотой в водных растворах, которые обратимо меняют свою вязкость при освещении, что вызвано изменением конформации полимеров.

Аналогичные изменения происходят и со спиропиранами.

При образовании геля из поли-*n-N,N*-диметиламино-*N*,  $\gamma$ , Д-глутаманалида в жидкости с добавкой тетрабромуглеродом  $\text{CBr}_4$  при облучении УФ-светом ( $\lambda = 360$  нм) линейные размеры увеличиваются на 35%.



Это было вызвано образованием комплексов с переносом заряда, что приводит к ионизации полимерной цепи, а, следовательно, к взаимному отталкиванию цепей при их гидратации.

### Литература к главе 3

1. Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров / Пер. с англ. — М.: Мир. — 1988. — 435 с.
2. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. — М.: Мир. — 200. — 192 с.
3. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизация полимеров. — М.: Наука. — 1982. — 359 с.
4. Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. — М.: Химия. — 1979.
5. Мельников М.Я., Смирнов В.А. Фотохимия органических радикалов. — М.: Изд. МГУ. — 1994. — 333 с.
6. Hama Y., Ooi T., Shinochara K. "Polymer". — 1974. Vol. 15. — № 12. — P. 787.
7. Кузина С.И., Михайлов А.И. Теоретическая и экспериментальная химия. — 1984. — Т. 20, № 3. — С. 372.
8. Zhuravlev M.A., Ivanov V.B. — Eur. Polym. J. — 1989. Vol. 25, № 4. — P. 391.
9. Warnock M., Gardner D.G. — Journal of Applied Polymer Science. — 1968. — Vol. 12. № 10. — P. 2325.
10. Tanaka M., Yoshida H., Ichikawa T. — Polym. J. — 1990. — Vol. 22, № 9. — P. 835.
11. Фуки В.К., Зиньковская О.В., Беттгер Т. и др. ДАН СССР. — 1975. — Т. 221, № 5. — С. 1136.
12. Парийский Г.Б., Постников Л.М., Давыдов Е.Я., Топтыгина Д.Я. Высокомолекулярные соединения. — 1979. — Т. А21, № 6. — С. 1284.

13. Давыдов Е.Я., Давыдов Е.В., Карякина М.И. и др. Высокомолекулярные соединения. — 1980. — Т. А22, № 1. — С. 189.
14. Богатырева А.И., Бучаченко А.Л. Успехи химии. — 1975. — Т. 44, № 12. — С. 2171–2204.
15. Шляпинтох В.Я. и др. Известия АН СССР. — Сер. Химия. — 1973, № 8. — С. 1915.
16. Органические полупроводники / Под ред. А.В.Топчиева, изд. АН СССР. — 1962.
17. Органические полупроводники / Под ред. В.А.Каргина, изд. Наука. — 1968.
18. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.И.Сажина. — Л.: Химия. — 1970. — С. 82–108.
19. Богуславский Л.И., Стильбанс Л.С. Высокомолекулярные соединения. — 1964. — Т. 6. — С. 1802.
20. Мыльников В.С. Успехи химии. — 1968. — Т. 37, № 1. — С. 78.
21. Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. — М.: Химия. — 1990. — С. 161–162.
22. Ванников А.В. Органические полимерные светоизлучающие устройства. — Рос. хим. журнал (Ж. РХО им. Д.И. Менделеева). — 2001. — Т. 45, № 5–6. — С. 41–50.
23. Фотохимические процессы в слоях / Под ред. А.В.Ельцова, — Л.: Химия. — 1978. — 231 с.
24. Ванников А.В., Гришина А.Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. — М.: Наука. — 1984. — 261 с.
25. Ванников А.В. Высокомолекулярные соединения. Сер. А — 2009. — Т. 51, №4. — С. 547–571.
26. Берлин А.А., Вонсяцкий В.А., Лобченко Л.С. Известия АН СССР. — Сер. Химия. — 1964. — С. 1193.
27. Паушкин Я.М., Вишнякова Т.П., Лунин Н.Ф., Низова С.А. Органические полимерные полупроводники. / Вып. № 82. — М.: Химия. — 1972. — С.27.
28. Картунова Е.В., Макаева Е.Е., Смирнов В.А., Хохлов А.Р. Высокомолекулярные соединения. Серия А — 2003. — Т. 45, № 2. — С. 307–315.
29. *Akcelrud L. Prog. Polym. Sci.* — 2003. — Vol. 28, № 6. — P. 875.
30. Кештов М.Л., Мальцев Е.И., Лопатин А.М., Никитин Л.И., Марочкин Д.В., Перевалов В.П., Петровский П.В., Хохлов А.Р. / Высокомолекулярные соединения. — Серия Б. — 2012. — Т. 54, № 2. — С. 348–357.
31. *Kozma E., Kotołowski D. Bertini F., Zuzattys S., Catellani M. / Polymer.* — 2010. — Vol. 51, № 11. — P. 2264.
32. *Mikroyannidis J.A., Stylianakis M.M., Sharma G.D., Balraju P., Roy M.S. Journ. Phys Chem.* — 2009. — Vol. 113, № 18. — P. 7904.
33. Кештов М.Л., Марочкин Д.В., Кочуров В.С., Парашук Д.Ю., Перевалов В.П., Хохлов А.Р./ Высокомолекулярные соединения. — Серия Б. — 2012. — Т. 54, № 3. — С. 514–524.
34. Адамчик А., Стругальский З. Жидкие кристаллы / Пер. с польск. — М.: Советское радио. — 1979. — 157 с.
35. Михайлин Ю.А. Полимерные материалы. — 2006. — № 12. — С. 44.

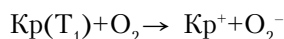
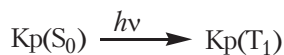
36. *Wulff G., Sarchan A. // Angew. Chem. Int. Ed. — 1972. — Vol. 11. — P. 341.*
37. *Ulbricht M. // J. Chromatogr. B. — 2004. — Vol. 804, № 1. — P. 113.*
38. Меньшикова А.Ю., Шевченко Н.Н., Евсеева Т.Г., Кошкин А.В., Панкова Г.А., Шабсельс Б.М., Фараонова В.В., Гойхман М.Я., Якиманский А.В., Саксинков В.А., Алфимов М.В. Высокомолекулярные соединения. Серия Б. — 2012. — Т. 54, №1. — С. 93–101.
39. Працько Е.Т., Крюков А.И., Носонович А.А. и др. Авт. свид. СССР. — 532076. — 1974.
40. Сонова О.И. Саданова М.С. Светокопировальные материалы для глубокой печати. — М.: Книга. — 1975. — 125 с.
41. Кештов М.Л., Васнев В.А., Маркова Г.Д., Барачевский В.А., Хохлов А.А. Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 2011. — Т. 53, № 6. — С. 981–987.

# Глава 4. ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

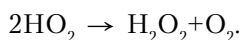
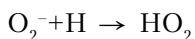
## 4.1. Фотоокисление красителей

Фотоокисление красителей возникает в кислородсодержащей среде [1].

В возбужденном триплетном состоянии краситель отдает электрон кислороду с образованием катион-радикала:



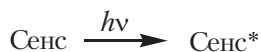
$\text{Kp}^+ \rightarrow$  бесцветные продукты

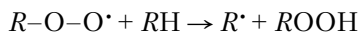
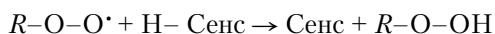
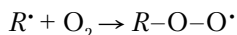
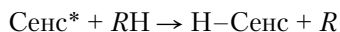


Анион-радикал кислорода присоединяет протон и диспропорционирует. При этом образуется пероксид водорода, который может ослаблять волокно. Однако в большинстве случаев фотоокисление красителей осуществляется через сенсibilизационный механизм.

Выделяют два типа сенсibilизационного фотоокисления красителей.

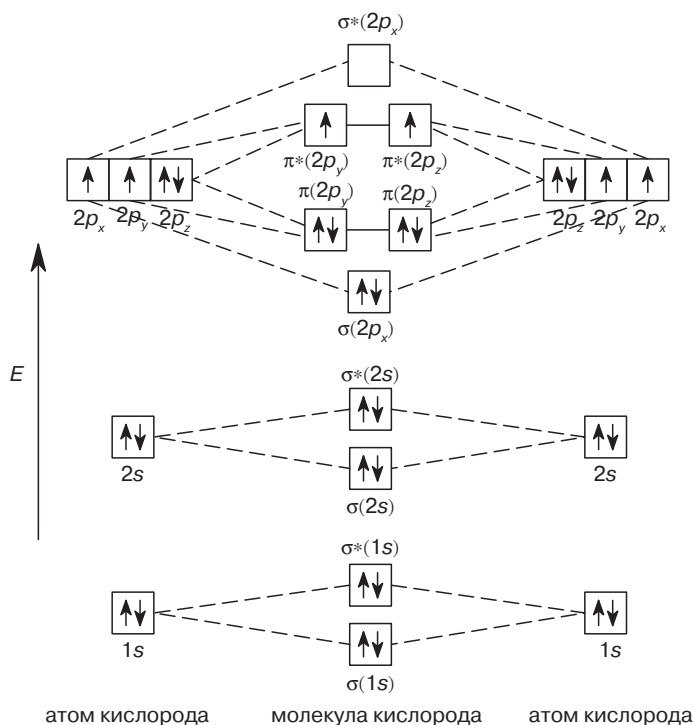
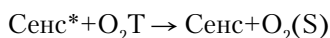
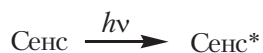
По одному из них первичной реакцией является взаимодействие возбужденной молекулы сенсibilизатора с субстратом:



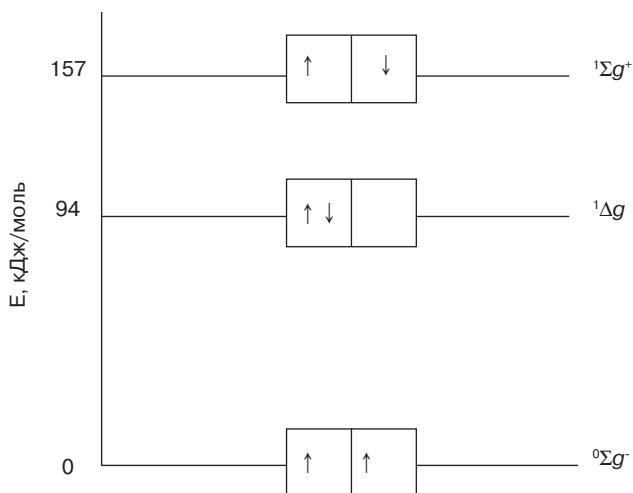


Согласно другому механизму первичной реакцией является активация молекулы кислорода с образованием синглетного кислорода [2].

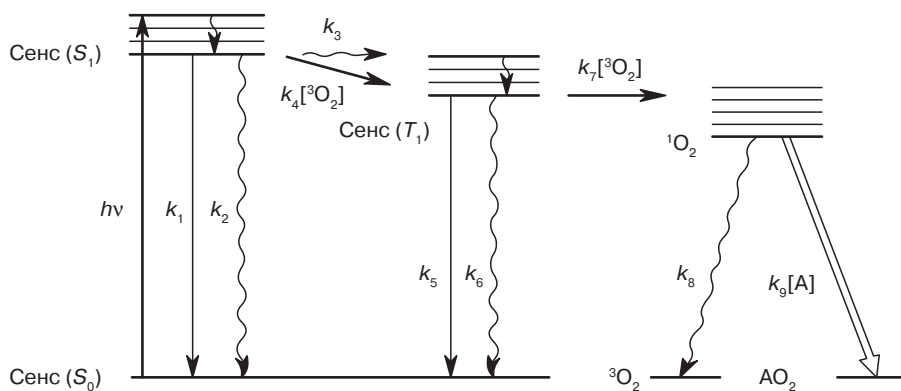
Схема молекулы кислорода в основном (триплетном) и двух возбужденных состояниях приведена на рис. 4.2, а схема фотохимического получения синглетного кислорода — на рис. 4.3.



**Рис. 4.1.** Электронная конфигурация молекулы кислорода в основном триплетном состоянии



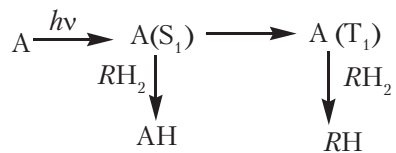
**Рис. 4.2.** Внешние электроны в молекуле кислорода в основном ( ${}^3\Sigma_g^-$ ) и двух возбужденных ( ${}^1\Delta_g$ ) и ( ${}^3\Sigma_g^+$ ) состояниях



**Рис. 4.3.** Схема фотохимического получения синглетного кислорода

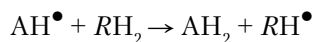
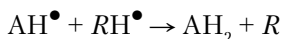
### Фотовосстановление красителей

Эти процессы можно представить следующими схемами:  
(A – субстрат, RH – восстановитель или растворитель)

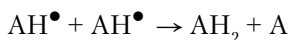




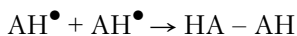
Восстановление:



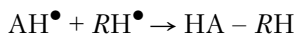
Диспропорционирование:



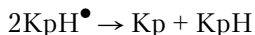
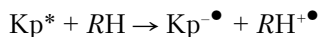
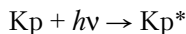
Димеризация



Восстановительное присоединение



Под действием света красители восстанавливаются в соответствующие лейко-соединения:



В реакцию вступают, видимо, возбужденные  $\pi, \pi^*$ -триплетные состояния.

При поглощении света редокс-потенциал красителя становится больше, чем потенциал восстановления.

## 4.2. Механизм выцветания красителей

Реакционная способность красителей определяется строением хромофора и ауксохромов. Если разрушение хромофора приводит к полному обесцвечиванию молекулы, то превращение ауксохрома вызывает изменение цвета.

Наиболее подвержены фотохимическим превращениям азогруппировки (фото-восстановление и фотоокисление), наименее — полициклохиноновые. Поэтому

окраски, полученные с помощью прямых, кислотных, активных, дисперсных красителей с азохромофором, отличаются невысокой, а с помощью кубовых красителей и производные антрахинона всех классов красителей — высокой светостойкостью.

К фотохимическим превращениям склонны нитро- и аминогруппы, что сказывается на изменении под действием света оттенка окрасок, полученных с помощью красителей, содержащих эти ауксохромы.

Реакционная способность волокон определяется реакционной способностью функциональных групп элементарных звеньев и природой связи между ними. Если энергия связи между элементарными звеньями соизмерима с энергией поглощаемого света, то может произойти прямой фотолиз этой связи. Поскольку большинство химических связей характеризуется энергией в интервале 280–400 кДж/моль, а энергия кванта с длиной волны 290–300 нм составляет 360 кДж, в реальных условиях эксплуатации материалов может иметь место прямой фотолиз и сенсibilизированные реакции, в которых разрушение связи происходит при взаимодействии возбужденной молекулы с активными частицами X.

Характер связи красителя и полимера может оказывать определенное влияние на светостойкость полимера и их самих. Чем больший контакт между ними, чем более энергетически прочная связь, тем больше их взаимное влияние в процессе фотодеструкции. При наличии химических связей между полимером и красителем появляется возможность переноса энергии возбуждения от одной составляющей к другой. Иначе говоря, полимер, краситель могут выступать один по отношению к другому в качестве тушителей возбужденных состояний. В зависимости от направления передачи энергии возбуждения наблюдается и эффект влияния на светостойкость. Например, если передача энергии идет от красителя на полимер, то повышается светостойкость окраски. Такой эффект наблюдается в случае активных красителей и целлюлозных волокон, между которыми возникает ковалентная связь. Однако влияние природы связи между волокном и красителем на светостойкость окраски не столь существенно и не превышает 0,5 балла.

Большее влияние на светостойкость окраски оказывает состояние красителей в полимере. Чем в большей степени красители агрегированы в полимере, тем выше светостойкость окраски. Это обусловлено тем, что в агрегате отдельные молекулы красителя менее доступны действию квантов света, ему подвержены только молекулы, находящиеся на поверхности агрегата. В агрегате наблюдается большая вероятность передачи энергии возбуждения на соседние молекулы, что приводит к снижению квантового выхода фотодеструкции красителя.

Поскольку повышение концентрации красителя в полимере способствует агрегации и сближению молекул красителя, это приводит к повышению светостойкости окраски на 0,5–1 балл.

Интенсивность окраски учитывается в стандартах на светостойкость, которая оценивается при определенной стандартной интенсивности.

Выцветание — это явление, протекающее на поверхности полимеров и в неглубоком периферийном слое, что связано с низкой проникающей способностью УФ и видимых лучей спектра. Поэтому светостойкость зависит от распределения красителя по сечению полимера. Если окраска имеет кольцевой характер, то ее светостойкость ниже при прочих равных условиях, чем в случае прокраса по всему сечению полимера.

Светостойкость окраски полимеров по международным стандартам оценивается по восьмибалльной шкале. Для этого в стандартных условиях (источник облучения, состав атмосферы, влажность и т. д.) облучают испытуемый образец одновременно с эталонами синей восьмибалльной шкалы. Каждый последующий эталон синей шкалы, окрашенный специально подобранными синими красителями, отличается от предыдущего светостойкостью в сторону ее повышения от эталона № 1 (1 балл) к эталону № 8 (8 баллов) в два раза. Когда интенсивность выцветания окраски испытуемого образца при инсоляции сравнится с интенсивностью выцветания самого низкого по светостойкости образца (определяется экспертом по пятибалльной шкале серых эталонов), то ему присваивается светостойкость в баллах этого эталона. По существу синяя шкала эталонов светостойкости представляет собой кинетическую характеристику светостарения окраски эталонов, каждый из которых наверх по шкале выцветает приблизительно в два раза медленнее, чем предыдущий. Поэтому увеличение светостойкости даже на 0,5 балла имеет практическое значение.

Испытания могут проводиться в естественных условиях или в специальных приборах ускоренного старения, имитирующих естественные условия. Оценивают устойчивость материала к действию света или светопогоды. Во втором случае облучение ведут, подвергая в естественных условиях образцы не только действию света, но и всех атмосферных факторов (дождь, снег и т. д.), а в первом случае образцы покрывают стеклом, что имитирует условия облучения в помещении. Приборы ускоренного облучения максимально имитируют натурные условия. В качестве источника света в них используют ксеноновые лампы, спектр которых очень близок к солнечному свету у поверхности земли. Более точное приближение спектра ксеноновой лампы к солнечному достигается с помощью набора инфракрасных и ультрафиолетовых фильтров. Температура, влажность, содержание тех или иных загрязнений в атмосфере, смена дня и ночи в этих приборах достигается с помощью специальных устройств. Такие приборы называются Ксенотестами (ксеноновая лампа) или везерометрами (*weather* — погода) и в них устойчивость окраски в зависимости от ее балльности можно определить за несколько дней, а в естественных условиях эти испытания продолжаются до месяца и более.

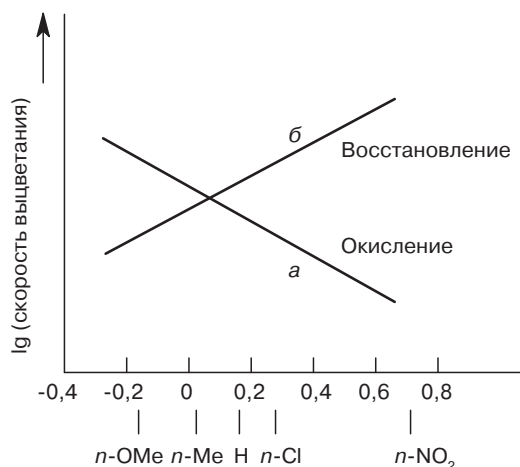
Реакции окисления и восстановления — две важнейшие реакции в процессе выцветания красителей. Неясно, являются ли эти реакции непосредственно фотохимическими реакциями, в которые вступает краситель в возбужденном светом состоянии, или же они являются вторичными и вызваны другой фотовозбужденной молекулой, например кислородом, сенсibilизированным, возможно, красителем. Проблема различия прямого и непрямого механизма реакции осложняется исключительно низким квантовым выходом фотореакции выцветания, при которой  $\Phi < 10^{-3}$  даже для наименее светостойких (1 балл) по шкале *ISO* красителей. При столь низком квантовом выходе крайне трудно быть уверенным, что в реакции не участвуют микропримеси волокна.

Известно, что многие красители выцветают значительно скорее в присутствии кислорода. Показано также на полипропилене, что многие красители, выцветающие вследствие реакции окисления, выцветают за счет восстановления при отсутствии

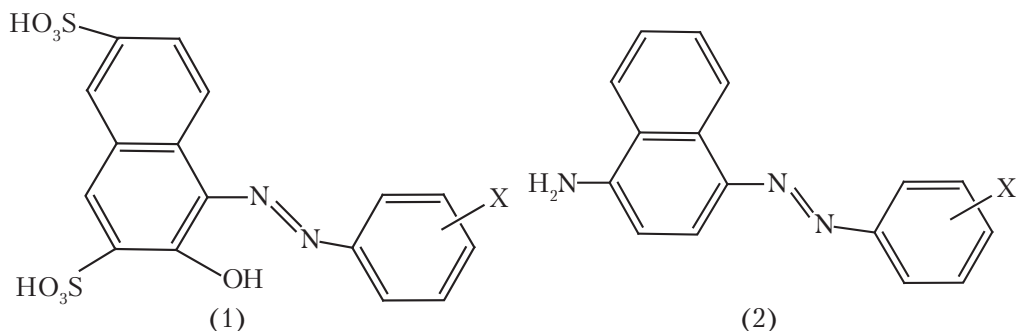
кислорода. Однако не всегда требуется отсутствие кислорода для протекания восстановительного выцветания. Этот вывод сделан на основании ряда работ, в которых было показано, что большое влияние на механизм реакции оказывает природа волокна. При этих исследованиях для определения механизма выцветания на график наносят логарифм скорости выцветания в зависимости от констант Гаммета ( $\sigma$ ) для ряда заместителей в ароматических азосоединениях. Можно полагать, что более электроотрицательные, чем H, группы должны уменьшать способность азосоединения окисляться (предполагается, что кислород выступает как электрофильный агент в реакции окисления) и увеличивать скорость восстановления по сравнению с исходным азосоединением. Поэтому график должен иметь отрицательный наклон для окислительного механизма и положительный — для восстановительного, что и было получено экспериментально (рис. 4.4) [3].

На шерсти азосоединения 1 выцветают по восстановительному механизму, поскольку наблюдается положительный наклон прямой. Однако на ацетате целлюлозы для красителей 2 наблюдается отрицательный наклон, что указывает на окислительный механизм выцветания.

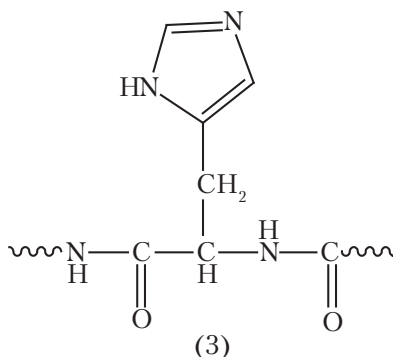
Впоследствии эти данные были подтверждены другими работами. Эти исследования показывают, что существует два различных типа волокон, белковые и небелковые, которые определяют, будет ли краситель окисляться или восстанавливаться. На белковых волокнах, т. е. шерсти и шелке, имеет место восстановительный механизм выцветания, тогда как на небелковых волокнах, т. е. целлюлозе, полиэфире и полиакрилонитриле, — окислительный. Полиамидные волокна, например нейлон, ведут себя несколько аномально, но попадают скорее во вторую категорию, хотя, как будет показано ниже, красители, содержащие нитрогруппы, на полиамидном волокне восстанавливаются.



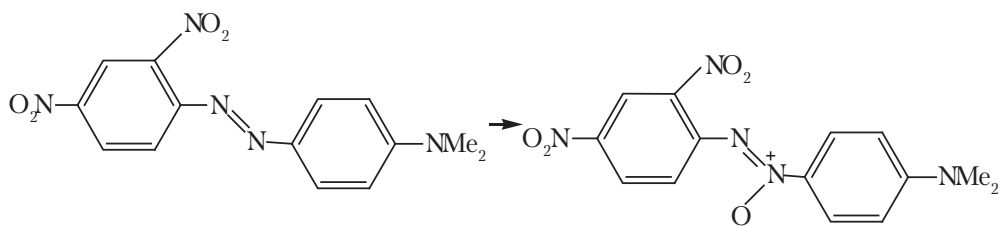
**Рис. 4.4.** Зависимость логарифма скорости выцветания моноазокрасителей от константы Гаммета ( $\sigma$ ). Ожидаемые изменения при варьировании заместителя в *пара*-положении фенила: а — в случае окисляющего субстрата; б — в случае восстанавливающего субстрата



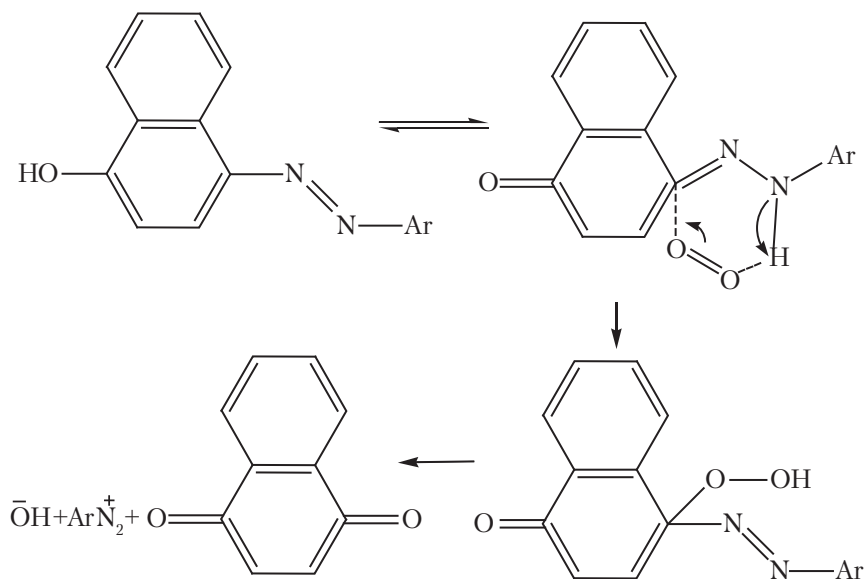
При окислительном механизме небелковые волокна, по-видимому, не играют существенной роли в фоторазрушении красителя; но существуют убедительные доказательства, что белковые волокна участвуют на некоторых стадиях в восстановительном выцветании. В частности, остатки гистидина (3) в молекуле белка непосредственно участвуют в восстановительном процессе, возможно, на какой-то ранней стадии. Это подтверждается наблюдением, что восстановительное выцветание может происходить и на небелковом волокне, импрегнированном гистидином.



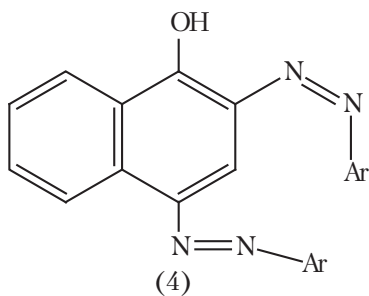
Как говорилось выше, кислород заметно ускоряет выцветание красителей на небелковых волокнах, и отсюда, естественно, можно прийти к заключению, что фотореакция включает стадию окисления. Предполагалось, что кислород участвует в превращении азогруппы в азоксигруппу. Однако эксперименты не подтверждают это в качестве общего механизма. Точно известен лишь один пример такой реакции.



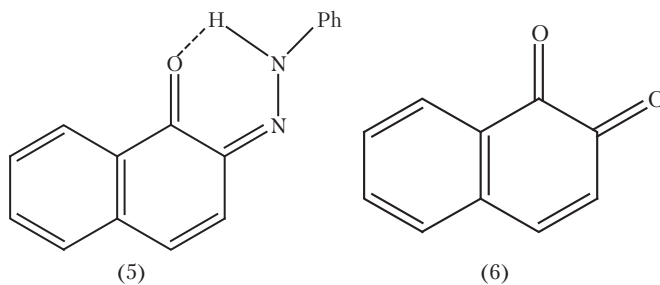
Затем были предложены более вероятные механизмы, которые, по-видимому, являются общими. Первый из них касается азокрасителей, склонных к азо-гидразонной таутомерии. В этих случаях фотодеструкция протекает, вероятно, с гидразонной, а не азо-формой.



На примере показано, что этот механизм предполагает первоначальную атаку гидразонной формы синглетным кислородом. При этом синглетный кислород может образоваться благодаря сенсбилизации красителем основного состояния триплетного кислорода, хотя сенсбилизацию могут вызывать и другие молекулы (например, кетоны). Молекула активного синглетного кислорода затем участвует в термически разрешенном  $6\pi$ -процессе с образованием пероксидного соединения, которое в дальнейшем, по-видимому, разлагается с образованием продуктов, показанных на схеме. В эксперименте были выделены нафтохинон и краситель 4, который, вероятно, образовался в результате реакции сочетания исходного азонфтаола со свободной арилдиазониевой солью, образовавшейся при разложении пероксида.



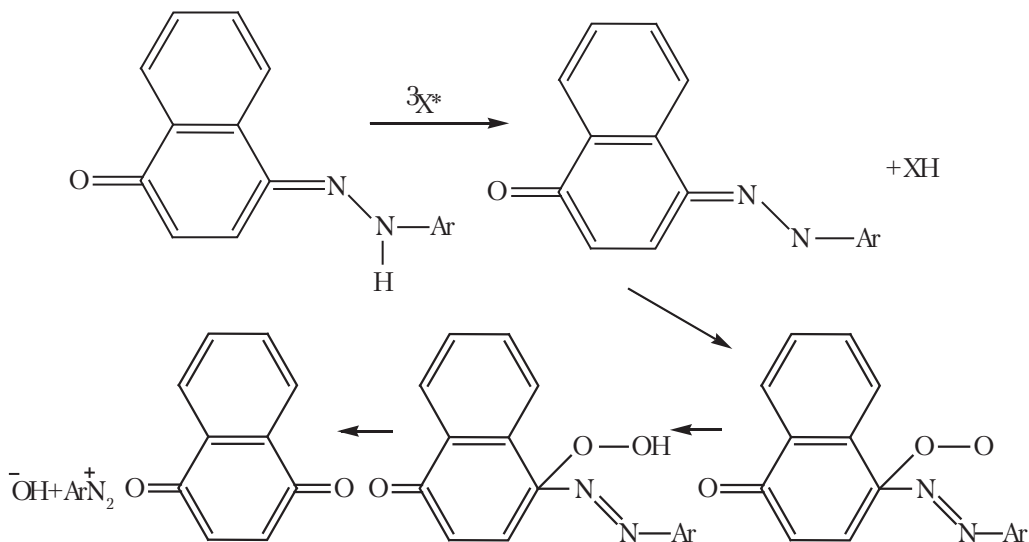
Аналогично при облучении 2-фенилазонафта 5 на хлопке образуются 1,2-нафтохинон 6 и другие продукты окисления, такие как фталевый ангидрид, азот и пероксидные соединения.



Имеются и другие наблюдения, подтверждающие общий механизм, приведенный на схеме выше, а именно: синглетный кислород, образовавшийся не фотолитически, вызывает аналогичную реакцию, сенсбилизаторы синглетного кислорода промотируют реакцию, тушители подавляют выцветание.

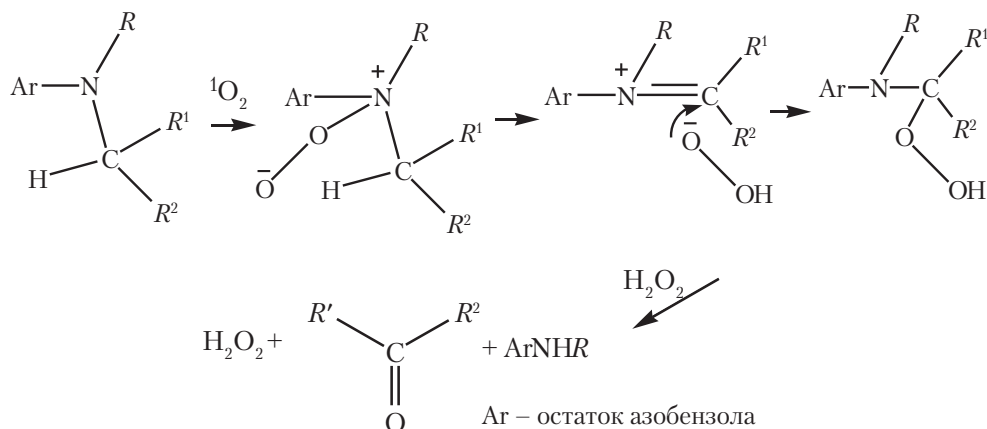
Если азонатор О-метилировать и тем самым закрепить в азо-форме, образующийся азокраситель более стоек к атаке синглетного кислорода, что согласуется с предложенным механизмом.

Другой механизм, не требующий участия синглетного кислорода, можно проиллюстрировать на примере 4-арилазонафтолов.



Этот механизм работает в тех случаях, когда краситель устойчив к атаке синглетного кислорода либо когда имеются факторы, промотирующие протекание реакции по этому механизму, например способствующие образованию радикалов.

Однако не все красители существуют в гидразонной форме; например, важный класс азокрасителей получен сочетанием с азосоставляющими, содержащими аминогруппу в *para*-положении. Предложен вероятный механизм выцветания таких красителей, как показано на схеме:

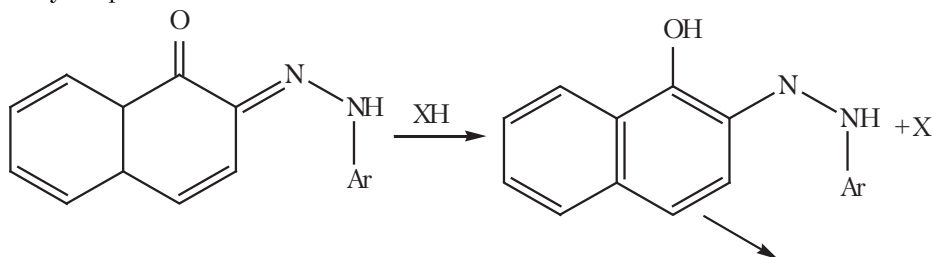


Он начинается с окислительного разрыва связи C–N с последующим освобождением пероксида водорода. Образовавшийся пероксид водорода может затем реагировать с азохромогеном, в результате чего получается сложная смесь продуктов реакции. Она подтверждается известными данными о светопрочности азокрасителей: чем ниже основность атома азота аминогруппы, тем выше светопрочность красителя.

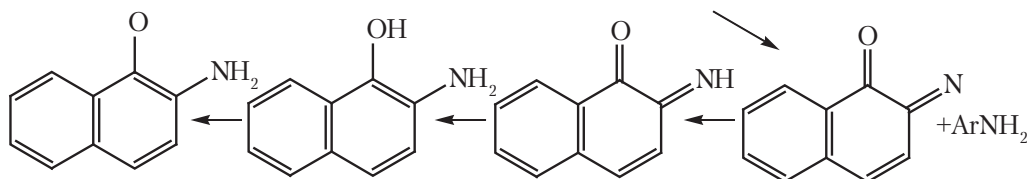
Восстановительный механизм доминирует в случае некоторых красителей на полипропилене в отсутствие кислорода. Но даже при наличии кислорода красители на белковых волокнах выцветают по восстановительному механизму. Решающую роль в этом изменении механизма, по-видимому, выполняет гистидин, который играет роль тушителя и взаимодействует с синглетным кислородом. Возможно, что при этом гистидин переходит в активную форму, способную промотировать восстановление азокрасителей, хотя это предположение нуждается в экспериментальной проверке.

Предложен механизм восстановительного выцветания с промежуточным образованием радикалов  $\text{R}_2\text{C}^*\text{-OH}$  и  $^*\text{COOH}$ ; ряд модельных экспериментов подтверждает эту теорию.

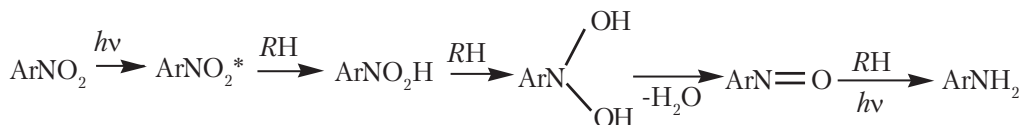
Вероятный механизм приведен ниже. Получены радикалы 7 и 8, что подтверждает эту теорию.







Азокрасители, содержащие нитрогруппы, имеют аномально низкую светопрочность на полиамидных волокнах (найлоне). Для объяснения этой аномалии был предложен восстановительный механизм, со схемой согласующийся с имеющимися многочисленными экспериментальными данными.



Хорошо известно фотовосстановление нитрогруппы, причем алкиламины, например бутиламин, промотируют эту реакцию. По аналогии можно ожидать, что концевые аминогруппы полиамидной цепи будут промотировать восстановление нитрогрупп.

Предполагается, что при побочных реакциях будут образовываться более сложные продукты, например азоксисоединения.

Как известно, введение иона металла в молекулу азокрасителей часто приводит к улучшению их прочности, в частности светопрочности. Предложено два объяснения этого явления, а именно:

- 1) металл защищает благодаря как пространственным, так и электронным факторам атомы азота азо-гидразогрупп от атаки, например, синглетного кислорода;
- 2) металл способствует агрегированию красителей, что приводит к повышению светопрочности.

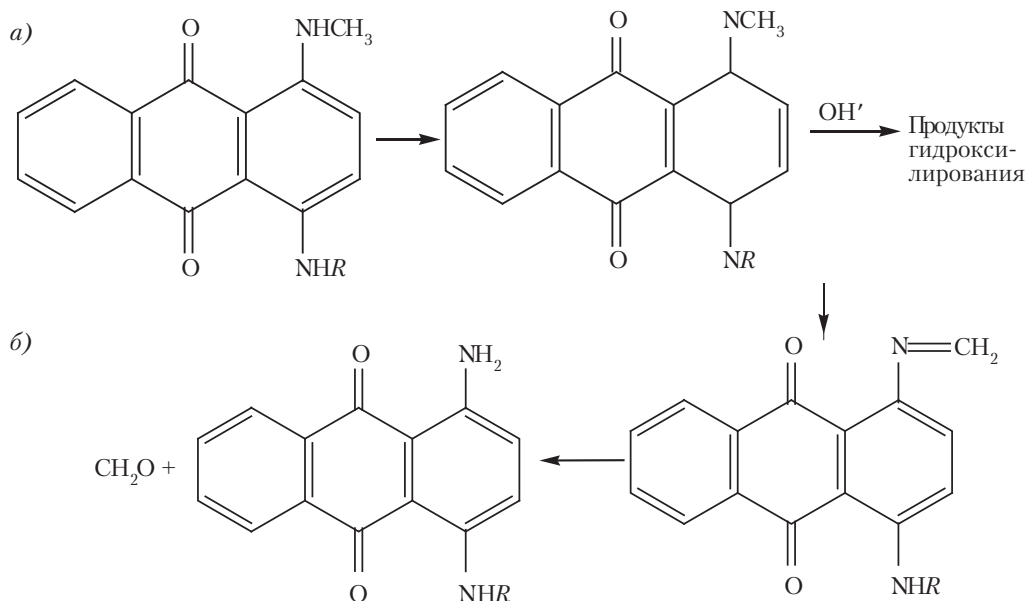
Возможно, что действует и тот и другой фактор.

Хотя и возможно предсказать с определенной степенью точности светопрочность красителя данного класса, например азокрасителя, на данном волокне, закономерности нельзя распространить на другие классы красителей. Некоторые красители имеют чрезвычайно низкие светопрочности на одном волокне и приемлемые на волокне другого типа. Однако не всегда бывает так, что если один класс красителей показывает повышение светопроцнностей при переходе от одного типа волокон к другому, то другой класс также будет показывать такое повышение. Для каждого класса красителей существуют свои правила; антрахиноновые и кубовые красители не составляют исключения.

В целом антрахиноновые красители имеют хорошие показатели устойчивости к свету, т. е. 5–6 баллов на шерсти и 5–7 — на ацетатном волокне. К сожалению, большинство работ по изучению светопрочности носит прикладной характер и направлено на поиск структурных модификаций, улучшающих светопрочности, а не на изучение самого механизма фоторазрушения красителя. Однако известно, что

одним из механизмов разрушения является дезалкилирование алкиламиноантрахинонов, о чем свидетельствует покраснение окрашенного волокна при выцветании. Поскольку аминоантрахиноны имеют большое коммерческое значение, это очень важное наблюдение.

Механизм, приведенный на схеме, объясняет многие экспериментальные наблюдения.



Образование продуктов при гидроксировании антрахинонового ядра и замещении метиламиногрупп кислородом можно объяснить, исходя из образования промежуточного соединения, такого как «а». Однако справедлив также и механизм, предложенный при дезалкилировании аминоазокрасителей. Поскольку это окислительный механизм, можно ожидать, что он скорее будет протекать на небелковых волокнах, чем на нейлоне. Это предположение подтверждается тем, что некоторые антрахиноновые красители действительно быстрее выцветают на полиэфирном волокне, чем на нейлоне.

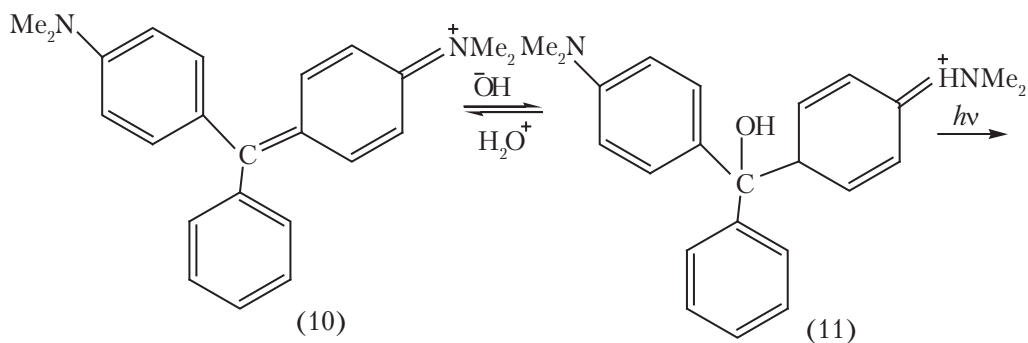
Методы повышения светопрочности аминоантрахиноновых красителей почти всегда в качестве первой меры включают исключение алкиламиногруппы, что приводит к желаемым результатам. Антрахиноновые красители, содержащие, например, первичные аминогруппы, ариламиногруппы и группы, легко образующие водородную связь, например ацетиламиногруппу, всегда превосходят по светопрочности соответствующие алкиламиноантрахиноновые красители.

Механизм выцветания кубовых красителей изучен мало. Причиной этого отчасти является отличная светопрочность этих красителей (на хлопке), что затрудняет определение скорости выцветания на волокне. Их прекрасную светопрочность можно

объяснить отсутствием сильно полярных заместителей, таких как электронодонорные и электроноакцепторные группы в азокрасителях. Однако было замечено, что часто при облучении волокон, окрашенных кубовыми красителями, волокно подвергалось деструкции, вероятно за счет сенсibilизированного окисления волокна.

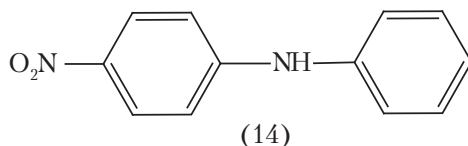
В отличие от антрахиноновых и кубовых красителей, арилкарбониевые красители отличаются очень низкими показателями устойчивости к свету, особенно на шерсти, шелке и хлопке. На полиакрилонитрильном волокне, однако, они имеют удовлетворительные светопрочности. К этому классу относится несколько самых ярких и колористически сильных из известных красителей, а некоторые красители, например ксантеновые, обладают сильной флуоресценцией. Эти свойства, возможно, обусловлены той же причиной, что и их плохая светопрочность.

Вода и особенно кислород играют большую роль в снижении светопрочности арилкарбониевых красителей. Эксперименты на триарилкарбониевых красителях, например малахитовом зеленом (10), показывают, что имеются два механизма, и оба они применимы ко всем арилкарбониевым красителям. Первый — механизм дезалкилирования, весьма сходный с тем, который был в случае антрахиноновых и аминоазокрасителей. Второй механизм включает фрагментацию молекул, причем были выделены такие продукты, как 4-диметиламинобензофенон, 4-монометиламинобензофенон и 4-диметиламинофенол, что подтверждает механизм фрагментации. Имеются экспериментальные доказательства в пользу того, что фрагментация малахитового зеленого идет через карбинольное основание (11), возможно через стадию образования радикалов. Действительно, соединения, поглощающие свет в той же области, что и карбинол (11), предохраняют малахитовый зеленый от выцветания, что четко указывает на участие соединения (11) в реакции.



Величина  $pK_a$  в местах фиксации красителя также может сильно влиять на светопрочность арилкарбониевых красителей. Например, малахитовый зеленый имеет гораздо более высокую светопрочность на сульфозетилованном хлопке по сравнению с карбоксиэтилованным. Это объясняется тем, что более кислая сульфогруппа смещает равновесие (10)–(11) влево сильнее, чем более слабая карбоксильная группа. Однако следует провести более тщательные эксперименты, прежде чем принять эту гипотезу, поскольку эти явления вполне могут зависеть не от кислотности групп,

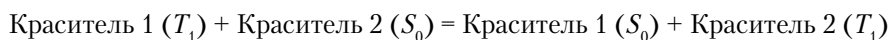




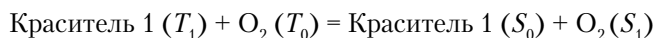
Многие факторы могут вызывать ускорение выцветания окрашенных волокон, начиная от наличия загрязнений в окружающей среде и кончая способом обработки волокна. Однако термин «каталитическое выцветание» часто употребляется для обозначения увеличения скорости выцветания одной из составляющих в смеси красителей. Это явление особенно сильно выражено в смесях, содержащих желтые и синие красители, т. е. в зеленых и серых смесовых красителях.

Для объяснения этого явления предложено два механизма:

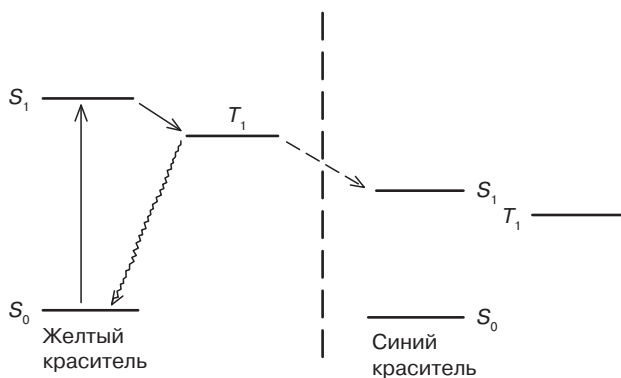
1) перенос энергии от одного красителя в возбужденном триплетном состоянии к другому красителю в основном состоянии:



2) перенос энергии от возбужденного красителя в триплетном состоянии к триплетному кислороду в основном состоянии с образованием синглетного кислорода, который затем атакует молекулу красителя:



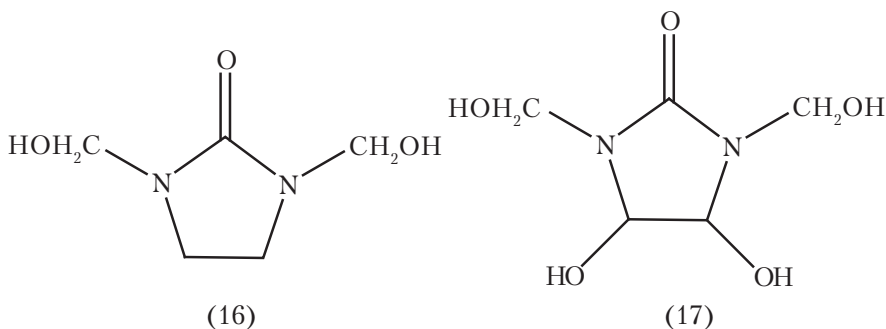
Первый механизм более вероятен для каталитического выцветания батохромных красителей, поскольку перенос энергии от возбужденного состояния гипсохромного красителя к основному состоянию батохромного значительно более вероятен, чем перенос энергии от возбужденного состояния батохромного красителя к основному состоянию гипсохромного. Это происходит потому, что краситель, отдающий



**Рис. 4.5.** Сенсibilизация синего красителя желтым красителем

энергию, должен иметь более высокую энергию в триплетном возбужденном состоянии, чем получающий энергию краситель в первом возбужденном синглетном состоянии. Такая ситуация встречается наиболее часто для системы желтый–синий краситель (рис. 4.5). Очевидно, межсистемный переход ( $S_1 - T_1$ ) для сенсibilизирующего красителя должен быть очень быстрым, чтобы генерировать возбужденное триплетное состояние.

Кроме этого, узкого значения термин «каталитическое выцветание» может употребляться для обозначения многочисленных явлений снижения светопрочности красителей. В большинстве случаев остается неизвестной причина этих явлений, однако для некоторых имеются допустимые предположения. Например, диоксид титана, используемый для придания матовости химическим волокнам, часто снижает светопрочность дисперсных красителей. По-видимому, это объясняется каталитическим механизмом, возможно каталитическим образованием пероксида водорода. Аналогично пероксиды вызывают явление, обратное тому, которое вызывает несминаемая отделка окрашенного волокна. Так, смолы с применением легко окисляющегося пероксидами производного мочевины (16) вызывают каталитическое выцветание, а с применением соединения (17) не оказывают заметного каталитического действия.



Однако нельзя игнорировать и другие причины этого явления, такие как различное влияние, которое соединения (16) и (17) могут оказывать на агрегирование красителей, поскольку известно, что смолы действительно увеличивают степень агрегирования красителей на регенерированной целлюлозе.

Влажность также играет очень большую роль в процессе выцветания красителей. Обычно чем выше влажность, тем ниже светопрочность окрашенного волокна. Данное обобщение подтверждено экспериментами, показывающими, что краситель медленнее выцветает в более сухой атмосфере. Им объясняется такое интересное наблюдение, что окрашенные волокна иногда при прямом солнечном освещении выцветают медленнее, чем на свету при облачности. Позже это было объяснено с точки зрения содержания влаги тем, что волокно при прямом солнечном свете находится при более высокой температуре, чем в пасмурный день, и поэтому содержание влаги в нем ниже. Характер влияния, которое оказывает влага на процесс выцветания, не вполне ясен, хотя, по-видимому, это в первую очередь химическое воздействие, как при гидролизе и гидроксिलировании антрахиноновых красителей. Однако вода может также принимать участие в окислительном механизме выцветания, поскольку она может облегчать образование пероксида водорода, который, как показано, присутствует во многих случаях фотоокисления.

Ситуация осложняется известным и тем не менее неясным влиянием некоторых атмосферных загрязнений на светопрочность окрашенных волокон. Так, оксиды серы

и азота противоположным образом влияют на светопрочность многих окрашенных волокон. Совместное воздействие этих двух газов на ацетатное волокно, окрашенное некоторыми синими и фиолетовыми красителями, вызывает обесцвечивание, известное под названием «дымовое выцветание», потому что впервые это явление было обнаружено вблизи газового пламени. Затем было показано, что озон также усиливает выцветание красителей, что неудивительно.

Периодически предпринимаются попытки найти бесцветное соединение, которое улучшало бы светопрочность красителей. Так, в качестве УФ-фильтров были применены гидроксibenзофеноны, и это действительно повысило светопрочность многих красителей. К сожалению, их эффективность недостаточна, чтобы окупить дополнительные расходы по введению этих красителей в волокно. То же самое можно сказать в отношении большинства средств для улучшения светопрочности красителей, когда для достижения должного эффекта нужны относительно большие количества этого средства, вследствие чего приходится обычно от него отказаться [2].

Фотостабильность красителя и его взаимодействие с субстратом — не единственные факторы, влияющие на светопрочность. Агрегация красителя, по-видимому, весьма существенно влияет на скорость выцветания красителя на волокне. Существуют экспериментальные доказательства, что чем сильнее агрегирован краситель, тем выше его светопрочность, и, наоборот, чем ближе краситель к мономолекулярному состоянию, тем она ниже. Так, в одной работе измерялась светопрочность ряда красителей в сверхтонкой пленке вискозного волокна после определения степени агрегирования красителя. Было найдено, что те красители, которые сильно агрегированы, обычно имели хорошую светопрочность, тогда как у красителей, близких к мономолекулярному состоянию, светопрочность, как правило, была низкой. Данный факт хорошо согласуется с характерным явлением, когда при крашении в концентрированные тона светопрочности выше, чем при крашении в светлые тона, поскольку в первом случае краситель, вероятно, сильнее агрегирован. Хорошо известно, что симметричные сульфированные красители обычно имеют светопрочности более высокого порядка, чем несимметричные. Наиболее вероятное объяснение этому опять же основано на явлении агрегации красителя, поскольку можно ожидать, что молекулы симметричного красителя будут агрегировать сильнее.

Экспериментальным фактом, легко объяснимым с точки зрения агрегации красителей, является влияние на светопрочность длины углеводородной цепи. В серии азокрасителей с углеводородной цепью, содержащей от 8 до 16 метиленовых групп, с увеличением длины цепи заметно падает светопрочность, поскольку длинная алкильная цепь обладает большей поверхностной активностью, чем короткая, и благодаря этому дестабилизирует агрегаты.

Причины значительного влияния агрегации не вполне понятны. Однако обе нижеприводимые теории объясняют это наблюдение. Согласно первой высокоагрегированные молекулы красителя рассеивают энергию возбужденного состояния молекулы красителя до того как она успеет вступить в реакцию (т. е. снижается время жизни возбужденного состояния); согласно второй, в высокоагрегированном красителе меньше площадь поверхности, подвергающейся атаке активных агентов, например синглетного кислорода, радикалов, пероксида водорода и др. [4]

### 4.3. Фотодеструкция окрашенного волокна

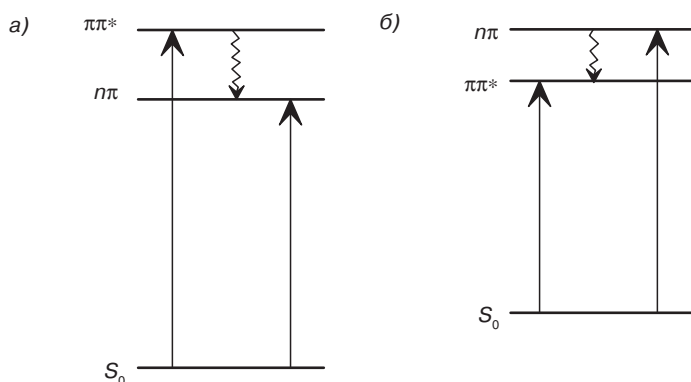
Кроме каталитического воздействия одного красителя на выцветание другого краситель может вызвать изменения волокна. Это явление известно как фотоослабление волокна. Обычно оно проявляется в изменении в сторону уменьшения таких физических характеристик волокна, как сопротивление разрыву, истиранию и др. Фотоослабление чаще встречается в случае целлюлозных волокон, окрашенных кубовыми красителями, особенно желтыми и красными. Азокрасители такого явления не вызывают.

Предложено два механизма фотоослабления [5]. Первый включает атаку синглетного кислорода, генерируемого из кислорода в триплетном основном состоянии и кубового красителя в возбужденном состоянии. Согласно второму, триплетно-сенсibilизированный краситель, по-видимому, отщепляет радикал водорода или электроны от субстрата; фотоослабление в этом случае вызывается последующими реакциями на образовавшихся при этом радикальных центрах.

На основании экспериментальных данных более вероятным представляется первый механизм. Так, если раствор желтого или красного кубового красителя экспонировать на свету, можно уловить образовавшийся синглетный кислород при помощи тетрафенилциклопентадиена. Фотоослабление наблюдается также и в неокрашенном волокне, если его поместить очень близко, но не касаясь к окрашенному. Таким образом доказывается, что летучие вещества, такие как синглетный кислород или образовавшийся из него пероксид водорода, вызывают фотоослабление.

Второй механизм менее обоснован, однако он довольно изящно объясняет, почему желтые кубовые красители вызывают фотоослабление, а синие нет.

На рис. 4.6 приведена типичная диаграмма энергетических уровней для желтого (а) и синего (б) кубовых красителей. Можно заметить, что относительные энергии  $\pi\pi$  и  $\pi\pi^*$  состояний меняются местами для этих двух красителей. Предполагают, что отщепление водорода будет легко идти лишь из  $\pi\pi$  состояния.



**Рис. 4.6.** Энергетические уровни типичного желтого и синего кубовых красителей: а — желтый; б — синий

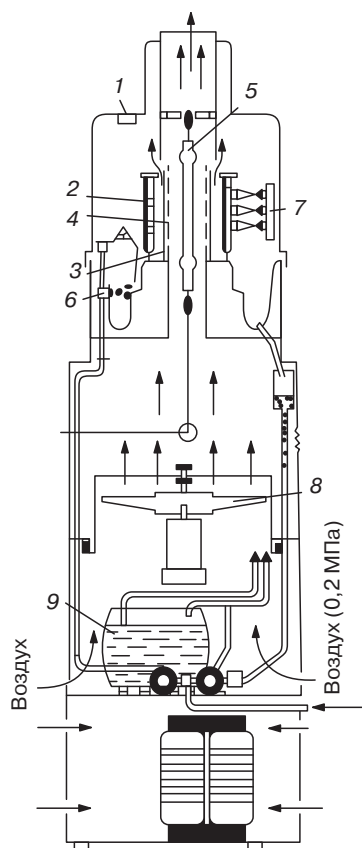
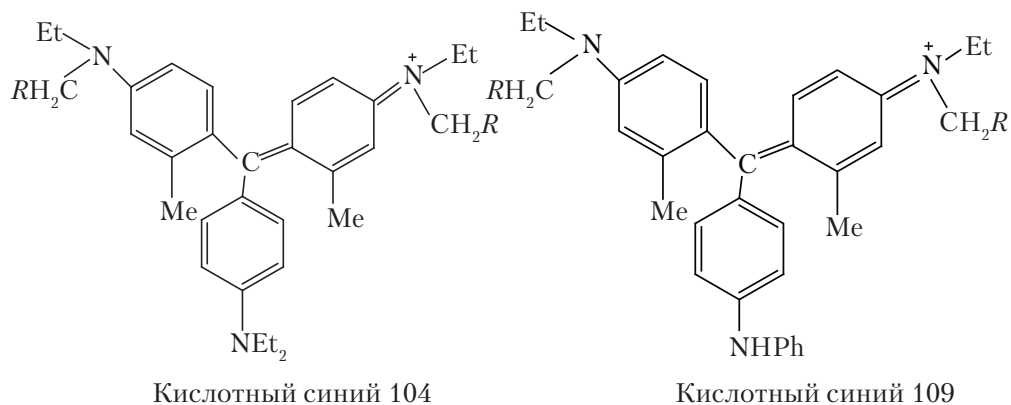


Следовательно, только желтый краситель вызовет отщепление водорода, поскольку  $\pi\pi$  уровень — его более низкое возбужденное состояние. Единственное прямое доказательство отщепления водородного радикала дает изучение модели, в которой кубовый краситель отщепляет  $H^*$  от растворителя. Получены, однако, доказательства отнятия электронов из субстрата фотовозбужденным хиноном при флеш-фотолизе [6].

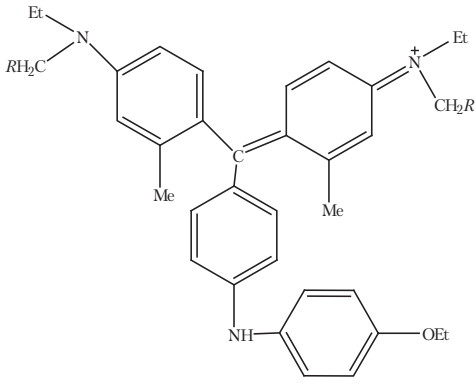
#### 4.4. Методы оценки светостойкости

В первых методах в качестве источника света использовался солнечный свет, что соответствовало природным красителям с их низкими светопрочностями. Однако продолжительность и интенсивность действия солнечного света меняются день ото дня. Поэтому испытания красителей с хорошей светопрочностью могут затянуться на недели, месяцы и даже годы. Естественно, что искали другие методы испытаний, где окрашенное волокно могло бы подвергаться действию света 24 ч в сутки, чтобы значительно сократить продолжительность испытания. Трудность здесь заключается в том, что характеристики излучения этого другого источника света могут не соответствовать солнечному излучению. Нет смысла в испытании, если краситель будет показывать отличную светопрочность при каком-то особенном источнике света и если тот же краситель выцветет под действием солнечного света за несколько дней. Поэтому многие источники света совершенно неприемлемы. Например, ртутная лампа низкого давления имеет очень сильное излучение при 253,7 нм, при очень слабом излучении в остальной части спектра. В этом случае окрашенное волокно, не имеющее поглощения при 253,7 нм, покажет прекрасную светопрочность, что, однако, совершенно бессмысленно, поскольку излучение короче 290 нм вообще не достигает поверхности земли. К счастью, излучение ксеноновой дуговой лампы при соответствующей фильтрации очень близко подходит к солнечному свету, и поэтому этот источник света теперь широко применяется (рис. 4.7).

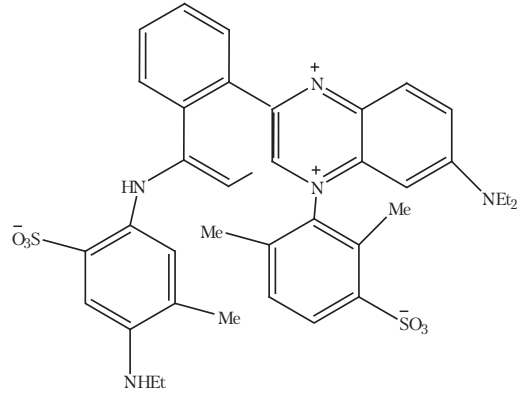
Устойчивость красителя к действию света обычно оценивается по ряду стандартных выкрасок. Международная организация по стандартизации (*International Organization for Standardization, ISO*) выбрала в качестве эталонов восемь синих красителей (18–25), светопрочность которых на шерсти варьирует от очень низкой (1 балл) до отличной (8 баллов). Эти красители были тщательно подобраны таким образом, что повышение светопрочности на 1 балл соответствует примерно ее удвоению, т. е. уменьшению выцветания в 2 раза; это означает, что краситель (25) выцветает примерно в 250 раз медленнее, чем краситель (18). При испытаниях окрашенное волокно облучают вместе с восемью стандартными образцами. Периодически производится визуальная оценка, чтобы сравнить степень выцветания испытуемого красителя со стандартами. Величину устойчивости окрашенного волокна к действию света получают, сравнивая, какому из стандартов соответствует степень его выцветания. Например, если оно начинает выцветать, когда выцветает и стандарт № 3, его устойчивость к свету равна 3.



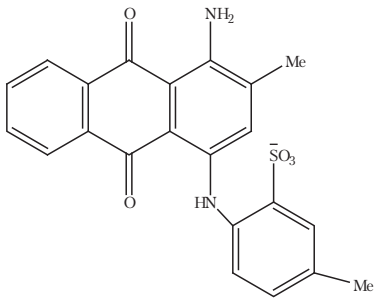
**Рис. 4.7.** Схематическое изображение ксенотеста [6]: 1 — датчик температуры; 2 — держатели образцов; 3 — стеклянный цилиндр; 4 — система ИК-фильтров; 5 — ксеноновая лампа; 6 — климатические сопла; 7 — сопла для дождевания; 8 — вентилятор; 9 — сосуд для воды, используемой для поддержания влажности или при дождевании



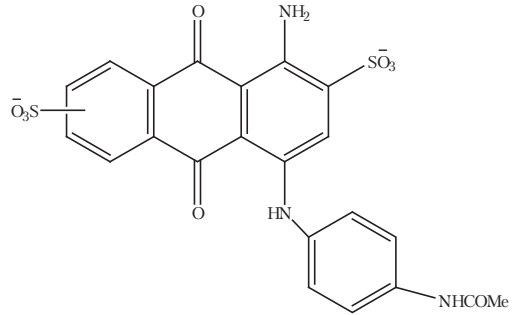
Кислотный синий 83



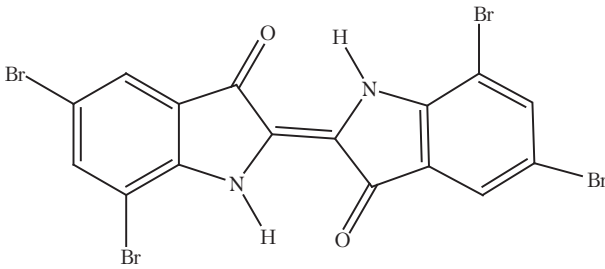
Кислотный синий 121



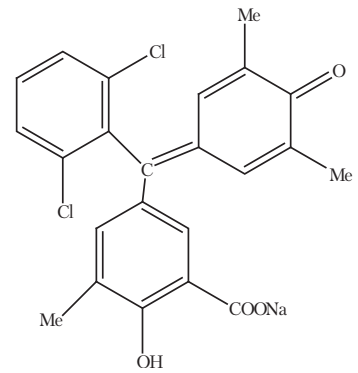
Кислотный синий 47



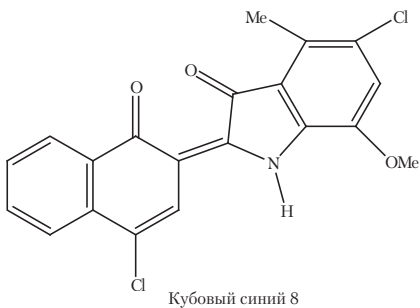
Кислотный синий 23



Кубовый синий 5



26



Кубовый синий 8

Наряду с методом *ISO* существует метод Американской ассоциации химиков-красителей (*AATCC*). Этот метод используют семь стандартов (*L2–L8*), причем они получаются всего из двух красителей, (25) и (26). Каждый стандарт получают, смешивая краситель с высокой светопрочностью (25) с красителем с низкой светопрочностью (26). С увеличением доли (25), естественно, увеличивается устойчивость к свету смеси.

## 4.5. Способы светостабилизации красителей

Показано что на выцветание азо- и фталоцианиновых красителей сильнее влияет видимый свет, чем ультрафиолетовое излучение. Основным фактором, определяющим фотовыцветание, является перенос возбуждения с молекулы красителя на молекулу кислорода. Воздействие воды с pH 3–8 усиливает выцветание на 36% [7].

Исследовано влияние поглотителей ультрафиолетового излучения бензотриазольного типа с концентрацией (1–3%) в красильной ванне на светопрочность полиамидного волокна и прочность его окраски при крашении в такой ванне. Показано что добавки поглотителей ультрафиолетового излучения повышают светопрочность на 80–100% [8].

Рассматривается эффект синергизма, который заключается во взаимном усилении защитного действия различных стабилизаторов и имеет практически важное значение для практики стабилизации. На основе оценки эффектов синергизма по существующим механизмам можно заключить, что в сильно поглощающих образцах использование синергетических смесей стабилизаторов целесообразно [9], например в тканях, обработанных составом на основе поликарбоновых кислот, не содержащих формальдегид в присутствии гидрохлорида триэтанолamina и лимонной кислоты и солей металлов. Показано что хлопковое волокно и ткани из смеси хлопок-полиэфир эффективно обрабатываются составами, содержащими 5 г/л хитозана, 20 г/л  $\beta$ -циклодекстрина или холинхлорида. Рассмотрена эффективность одновременной окраски и обработки такими смесями для придания стойкости к действию ультрафиолетового излучения [10].

Исследовано, что аппреты на основе фторуглеродных полимеров в сочетании с оксианилидами и биоцидами на основе 1-(2-(2,4-дихлорфинил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил)-метил-1 Н-1,2,4-триазола и диметилдоктадецил-(3-триметоксисил)пропиламмоний хлорида (A2), способны проявлять антимикробные свойства, а также способность поглощать ультрафиолетовое излучение [11].

Новые синтезированные арилсульфаты никеля проявляют защитный эффект против фотовыцветания красителей *CI Basic Violet 3*, *CI Acid Red 87*, *CI Acid Blue 74* на нейлоновых тканях. В присутствии солей никеля скорость фотовыцветания тканей существенно замедляется, в то время как добавление ультрафиолетовых адсорберов и стабилизаторов не давало существенного эффекта замедления процесса выцветания [12].

Спектрофотометрическими методами была исследована прочность окраски хлопчатобумажной ткани, окрашенной реактивными монофтор-S-триазиновыми

красителями производства фирмы *Clariant* с использованием оксальанилиновых поглотителей ультрафиолетового излучения. Определили изменение хроматических координат окрашенной ткани при испытании в аппарате *Xenotest 150* [13].

Рассмотрена способность материалов из синтетических (ПЭФ, ПА, ПП) и природных (хлопок, шерсть, шелк) волокон задерживать УФ излучение при использовании в качестве поглотителей ультрафиолетового излучения производных бензотиазолов, бензофенонов, бензоксазолов, триазинов, метинов, цианакрилатов, антиоксидантов — стерически заторможенные амины и фенолы, эфиры бензойной кислоты, комплексы никеля, меди, марганца, оксамины, гидразоны, биз-азометины [14].

Предложен усовершенствованный способ обеспечения стойкости к ультрафиолетовому излучению пигментов, используемых в составе лаков, красок, пластиков, бумаги, бетонов и т. д., с помощью стабилизаторов — веществ, отражающих или поглощающих излучения в области 290–500 нм (2-оксибензофенона, 2-оксифенилбензтиазола, 2-оксифенилтриазола, наночастиц оксидов титана и железа). Способ заключается в формировании на поверхности частиц пигмента, содержащего стабилизатор, полимерного покрытия, причем предпочтительным является полимер, имеющий низкую (полиэтиленоксид, полипропиленоксид) или верхнюю (полистирол) критическую температуру растворения. В этом случае стабилизатор или наносится на поверхность частиц пигмента, которые затем заливаются раствором полимера, или вводится в раствор полимера, которым затем обрабатывают частицу. Выпадающий из раствора после соответствующего изменения температуры полимер затем сшивается с полимером радикальной полимеризацией, поликонденсацией и т. д. Предложенный способ по сравнению с обычным методом использования стабилизаторов просто в виде механической смеси с пигментом дает возможность снизить расход стабилизатора и позволяет избежать некоторых побочных продуктов [15].

Рассматривается эффективность использования ди-(2,4,6-триметилбензоил)-фенилфосфиноксида в качестве фотостабилизатора фотоотверждаемых окрасочных систем.

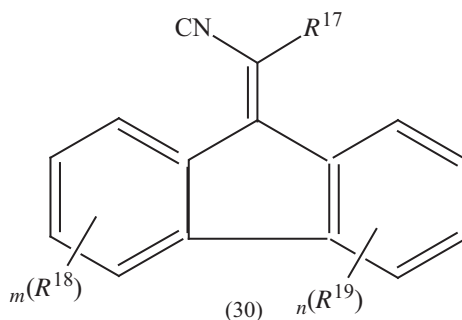
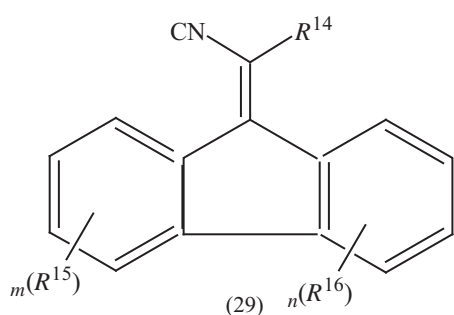
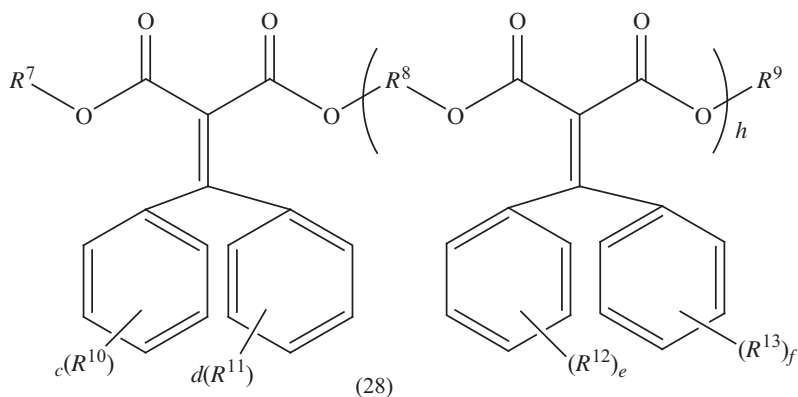
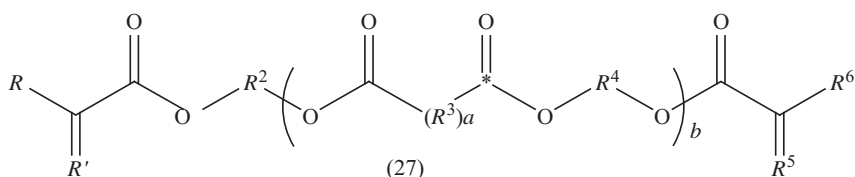
Спектрофотометрически исследованы красители на основе *N*-аллилнафталимидов в разных растворителях и сделан вывод о переносе в них заряда при  $\pi$ - $\pi^*$  переходе. При окраске растворами красителей текстильного материала получали яркое флуоресцентное желто-зеленое окрашивание. Радикальной сополимеризацией красителей с метилметакрилатом получают интенсивно окрашенные высокофлуоресцентные сополимеры, обладающие высокой ультрафиолетовой стабильностью [16].

Методами люминесцентной ЭПР и ПМР спектроскопии изучен механизм влияния светостабилизаторов класса пространственно затрудненных аминов (тинувин 622, диацетам-5, полиацетам-81) на светостойкость комплекса европия (III) —  $\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{NO}_3)_3$  в полиэтилене высокого давления [17].

Изучена температурная зависимость реакций фотостабилизирования красителей флуоресцеина и бенгальского розового в матрице поливинилового спирта в присутствии различных добавок под действием света ртутной лампы высокого давления с длинами волн в максимуме полосы поглощения красителя. Найденные энергии активации фотостабилизирования сильно зависят от типа добавок. Найдено, что добавка диэтилентриамин является тушителем всех возбужденных состояний красителей.

Бихромат калия является электронным акцептором в комплексах с полимерными цепями и ингибирует фотостабилизацию. Добавка 2-аминоэтантиола гидрохлорида является эффективным тушителем триплетного состояния [18].

Потенциальный солнцезащитный состав содержит смесь фотоактивного соединения, например *n*-аминобензойной кислоты, антранилата, дибензоилметана и т. д., и 0,1–25% соединения формул (27) или (28) (где:  $R^2$ – $R^4$  и  $R^{17}$ – $R^{13}$  – замещенные или незамещенные алкилы  $C_1$ – $C_{30}$ , циклоалкилы  $C_3$ – $C_8$ , арил, гетарил, гетероциклоалкил, фрагмент сложного эфира, или  $NH_2$ ;  $R$  и  $R^6$  замещенные или незамещенные алкилы  $C_1$ – $C_{30}$ , арил, нитрил;  $R^1$ – $R^5$  – замещенные или незамещенные дифенилметан, фрагмент 9Н-флуорона;  $a$  и  $h = 1$ –100,  $b = 0$ –100,  $c, d, e, f = 0$ –4) или смесь (27) и (28).

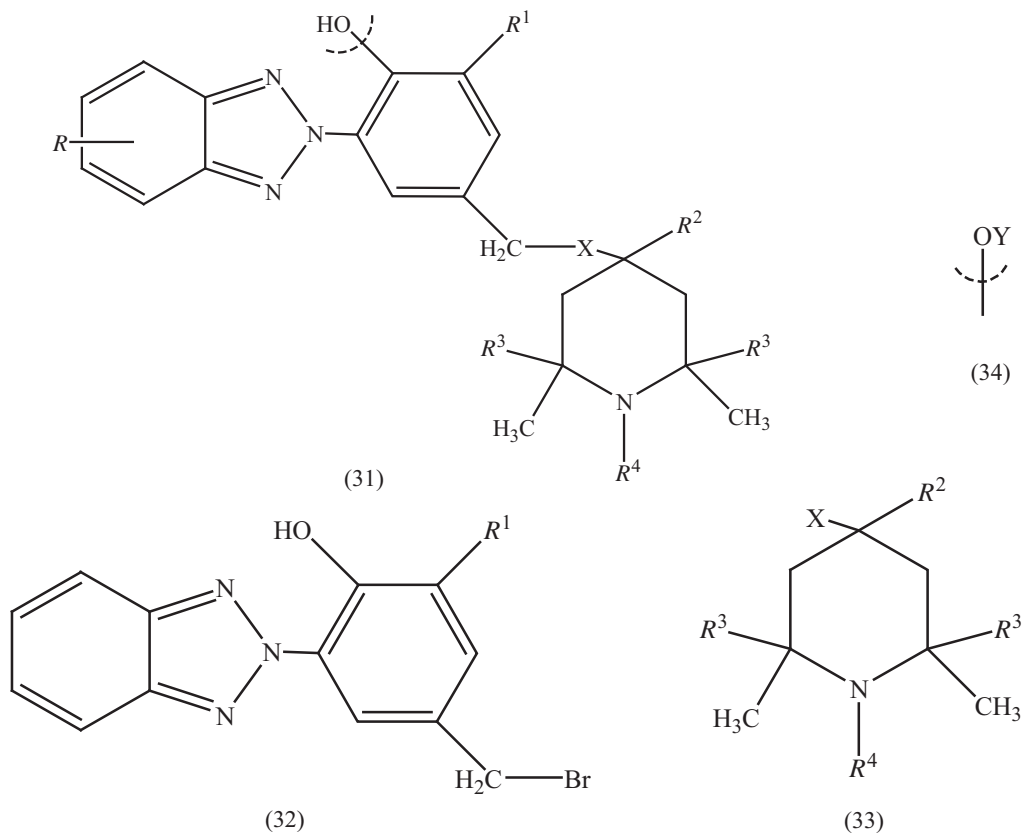


Состав дополнительно может содержать ди- или полиэфиры нафталимидикарбоновой кислоты. Патентуется также метод получения полимера, включающий обрыв полимерной цепи, состоящей из полиэфиров, полиамидов, полиолефинов, полиуретанов и соединений (29) и (30) [19].

Облучением светом и озонлизом получены производные фуллерена  $C_{60}$ , содержащие кислород, и гидроксильную группу, которые растворимы в воде и толуоле. Измерены их спектры поглощения в УФ-видимой и ИК-области и спектры КР. Адсорбированные слои этих производных исследованы методами рентгеноэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопией. Предполагается, что они могут быть основой для разработки эффективных фотостабилизаторов [20].

Поли(пара)фениленвинилены, содержащие ароматические циклы с двумя замещенными группами  $CF_3$  в пара-положении друг к другу обладают высокой фотоокислительной стойкостью, что рекомендует их использование в практических целях [21].

Предложен способ получения фотостабилизаторов формулы (31) (где  $R$ —H, галоген, алкилы  $C_1$ – $C_{12}$ , алкоксил;  $R^1$ —H, алкилы  $C_1$ – $C_8$ , циклопентил, циклогексил, кумил;  $R^2$ —H, алкилы  $C_1$ – $C_4$ ;  $R^3$ —метил, этил;  $R^4$ —алкилы  $C_1$ – $C_6$ , алкилфенил, алкоксил, ацил, циклоалкил, аллил; X—O, NH,  $C_1$ – $C_8$ —алкилоксил и алкилтиогруппа).



Исходное соединение формулы (32) растворяют в органическом растворителе, добавляют соединение, способное защитить OH группу (31), перемешивают в инертной

атмосфере, испаряют растворитель, сушат остаток и растворяют его в низкотемпературном растворителе, отфильтровывают нерастворившуюся часть и испаряют растворитель, получают соединение (34) (Y-тетрабутилдиметилсилил, диметилгексилсилил, бензоил, бензил, ацетил). Готовят раствор соединения (33) в сухом органическом растворителе, добавляют к нему сухой гидрид металла, перемешивают, охлаждают до 4–8 °С и добавляют к раствору соединение (34), кипятят с обратным холодильником, охлаждают, отгоняют растворитель, получают аналог (31), но с замещенной группой Y, которую удаляют гидролизом [24]. Соединение (31) может быть также получено из тинувина Р и соединения (32). Соединение (31) обеспечивает световую стабильность таких полимеров как полиолефины, поликарбонаты, полистирол [22].

Фотостабилизатор с формулой (35) получают реакцией 4НХ-замещенного пиперазина с карбонильными соединениями, а затем с ацилхлоридом, содержащим винильные группы.

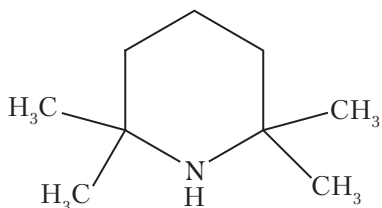


(35)

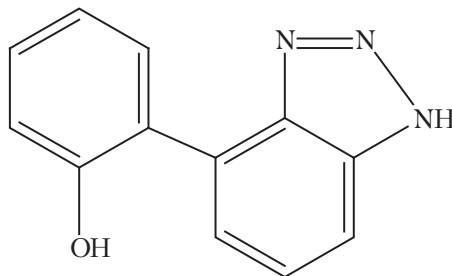
где  $R^2$  – H, метил;  $R^3$  – винил, алкил  $C_{1-4}$ ;  $R^4$  – H, алкил  $C_{1-4}$ , алкилфенил;  $R^5$  – H или алкил  $C_{1-4}$ ; X – O, NH,  $C_{1-8}$  – алкилен [23].

Методами спектроскопии рассеянного отраженного света в ультрафиолетовой области исследовали влияние поглотителей ультрафиолетового излучения (2,4-диоксибензофенон, 2(2-окси-3-третбутил-5-)2-оксилоксикарбонил-2Н-бензотриазол) на свойства термомеханической массы, полученной из древесины мягких и твердых пород дерева. Сравнили интенсивности полос поглощения с длиной волн 360–420 нм в ультрафиолетовой области и 550–800 нм в видимой области. Показано, что стабилизатор 2,4-диоксибензофенон более эффективен, чем стабилизатор 2(2-окси-3-третбутил-5-)2-оксилоксикарбонил-2Н-бензотриазол [24].

Сообщено о синтезе фотостабилизаторов полимеров нового типа, способных к сополимеризации, объединение 2,2,6,6-тетрамethylпиперидина (36) и 2-гидрокси-фенилбензотриазола (37) в одну молекулу.



(36)



(37)



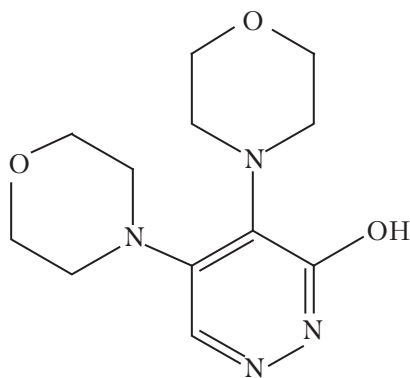
Получены их сополимеры и тройные сополимеры, индивидуально стабилизированные с метилметакрилатом. Добавки полимерных стабилизаторов к мономерам не влияют на скорость их полимеризации. Наблюдается заметный фотостабилизирующий эффект [25].

Для защиты материалов от действия ультрафиолетового излучения вводят 1–4% ультрафиолетового стабилизатора состоящего из: 1) *o*-окси-трис(арил)-*S*-триамина; 2) 0,1–1% заторможенных оксibenзолов и 3) 0,1–4% заторможенных аминов (2,2,6,6-тетраалкилпиперидильных или 2,2,6,6-тетраалкилпиперазиновый радикал) [26].

Синтезирован светостабилизатор *GW-944* на основе циануратхлорида, трет-октиламина и *N,N*-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)-1,6-гексаметил-диамин. На первой стадии ведут реакцию цианурхлорида и *трет*-октиламина при 50 °С в течение 3 ч, затем добавляют *N,N*-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)-1,6-гексаметилдиамин и ведут реакцию при 170–180 °С в течение 8 ч [27].

Для повышения стойкости к воздействию атмосферных факторов (ультрафиолетовые лучи) в 100 частей пропиленового термоэластопласта вводят ≤ 10 частей алкилбензоата с формулой  $\text{HO-C}_6\text{H}_2(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{C}(=\text{O})\text{OR}^3$ , где  $\text{R}^{1-2}$  – H, алкил  $\text{C}_{1-8}$ , арил, алкарил, арилалкил  $\text{C}_{6-12}$ ;  $\text{R}^3$  – алкил  $\text{C}_{1-30}$ , 0,10–0,5 (0,15–0,3) аминного фотостабилизатора (эфир карбоновой кислоты и 1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидинол) и возможно ≤ 10 частей фосфорсодержащего антиоксиданта [28].

Патентуется адсорбент ультрафиолетового света, содержащий производные пиридазина или их соли и применяемый в качестве фотостабилизатора. Получен фотостабилизатор (38) реакцией 4,5-дихлор-3-гидроксипиридазина или 4,5-дибром-3-гидроксипиридазина с морфолином при 70 °С [29].



(38)

#### 4.6. Фотокатализ красителей

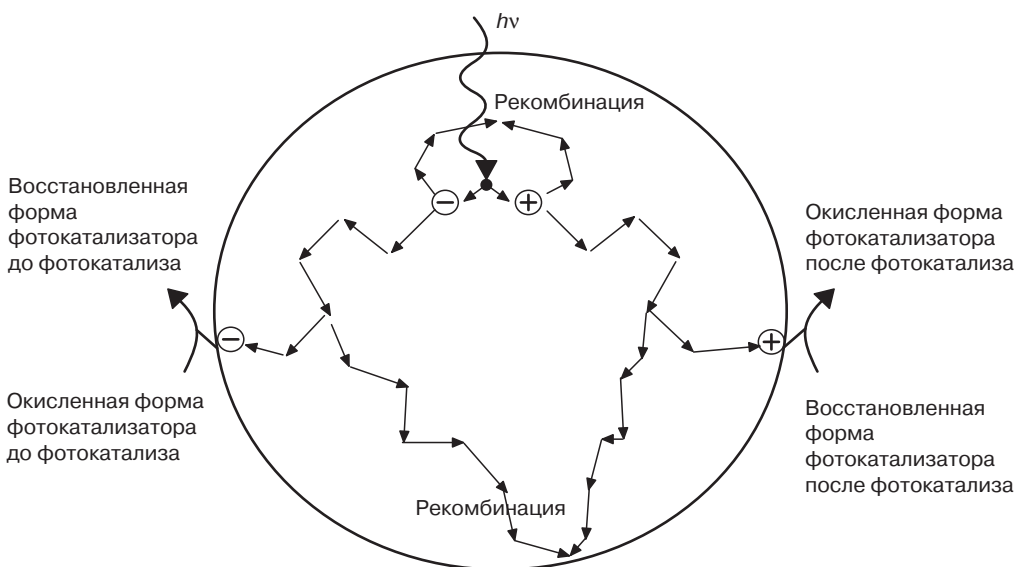
Концепция гетерогенного фотокатализа красителей достаточно проста: твердый полупроводник используется для стимулирования реакций на поверхности раздела фаз

«твердое – жидкое» или «твердое – газ», при освещении системы излучением определенного спектрального диапазона. При этом твердое вещество остается стабильно неизменным при многократном прохождении окислительно-восстановительных реакций на его поверхности [30].

Как отмечалось выше, выделяют два основных типа фотокаталитических реакций: прямые и сенсibilизированные.

В случае поглощения кванта света фотокатализатором (прямой фотокатализ) в его частице происходит образование пары элементарных носителей заряда – отрицательно заряженного электрона и положительно заряженной дырки. Дырку можно рассматривать как незанятую электронную вакансию. Поскольку, в основном, только поверхностные слои полупроводника могут воспринимать свет, то генерация пары электрон–дырка происходит на поверхности или в приповерхностном слое частицы катализатора.

После разделения электрон и дырка продвигаются вглубь частицы или мигрируют на ее поверхность. Если разделение происходит с достаточной быстротой, то образовавшиеся электроны и дырки могут принимать участие в окислительно-восстановительных реакциях с веществами, адсорбированными на поверхности полупроводника. Если разделение происходит недостаточно быстро, электрон и дырка рекомбинируют с выделением тепла. Описанный процесс изображен на рис. 4.8.



**Рис. 4.8.** Перемещения электрона и дырки в частице фотокатализатора при прямом фотокатализе

Основным параметром полупроводника при его использовании в прямом фотокатализе является ширина запрещенной зоны, то есть значение энергии, необходимое для разделения пары электрон–дырка. Для каждого фотокатализатора активным

будет только свет, содержащий кванты с энергией большей, чем ширина запрещенной зоны. В табл. 4.1 представлены значения ширины запрещенной зоны и максимальные длины волн активного света для различных полупроводников, используемых в качестве фотокатализаторов [31].

Данные, представленные в табл. 4.1, показывают, что наибольшую часть спектра излучения охватывает область поглощения оксида кадмия, наименьшую — область поглощения двуокиси олова. Существуют также материалы, охватывающие весь видимый и часть ультрафиолетового диапазона излучения, например, арсенид галлия, используемый в полупроводниковых фотоэлементах.

**Таблица 4.1.** Квантово-энергетические параметры некоторых полупроводников, обладающих фотокаталитической активностью

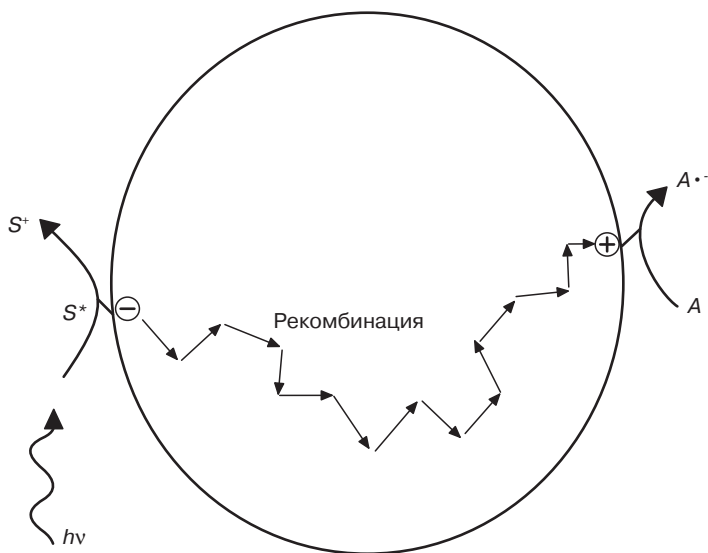
Материал	Ширина запрещенной зоны, эВ	Длина волны света с соответствующей энергией, нм
SnO <sub>2</sub>	3,9	318
ZnS	3,7	336
SrTiO <sub>3</sub>	3,4	3665
BaTiO <sub>3</sub>	3,3	375
ZnO	3,2	385
TiO <sub>2</sub>	3,0	400
WO <sub>3</sub>	2,8	443
CdS	2,5	497
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	565
CdO	2,1	590

Как видно из представленных в табл. 4.1 данных, фотокаталитическую активность проявляют оксиды и сульфиды многих металлов. Однако большинство из этих материалов не пригодны для использования в процессах обработки сточных вод. Некоторые из них, как ZnS, SrTiO<sub>3</sub>, CdS, CdO, содержат потенциально вредные элементы, которые в процессе взаимодействия с водой могут переходить в раствор. Другие, например, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, не обладают высокой активностью, поскольку ширина их запрещенной зоны и окислительно-восстановительный потенциал, возникающий на их поверхности при освещении излучением фотоактивных длин волн, недостаточно велик для осуществления многих химических реакций. Третьи, такие как оксид вольфрама, являются дорогостоящими материалами, что существенно сужает область их использования.

Оксиды цинка и титана являются наиболее привлекательными фотокатализаторами, поскольку они проявляют высокую фотокаталитическую активность, имеют невысокую стоимость и широко используются в промышленности в качестве белых пигментов.

Сенсибилизированный фотокатализ отличается от прямого тем, что происходит под действием света, который воспринимается не самим фотокатализатором, а другим веществом — сенсибилизатором фотокаталитического процесса. При поглощении кванта света молекулой сенсибилизатора один из его электронов переходит на более удаленный от ядра уровень [32]. Будучи адсорбированным на поверхности полупроводника, электроны с удаленных уровней в молекуле сенсибилизатора могут перемещаться в зону проводимости кристалла полупроводника — фотокатализатора (в случае полупроводника *n*-типа) [33]. Перемещаясь в структуре полупроводника, делокализованный электрон может переместиться на другой участок поверхности, занятый акцептором электронов, например, адсорбированной молекулой кислорода. Молекула-акцептор может захватить данный электрон, превратившись в поверхностный анион-радикал. В случае с кислородом это будет супероксидный радикал  $O_2^-$ . Схема данного процесса изображена на рис. 4.9, буквы *S* и *A* обозначают соответственно молекулы сенсибилизатора и акцептора электронов.

При наличии достаточного количества адсорбированных молекул сенсибилизатора и акцептора, в кристалле полупроводника при освещении системы излучением, поглощаемым сенсибилизатором, возникает фототок. Данный процесс используется также при изготовлении электрогенерирующих полупроводников. Диоксид титана, оксид цинка и некоторые другие фотокатализаторы могут принимать участие в сенсибилизированных фотокаталитических процессах.



**Рис. 4.9.** Перемещение электрона в системе «сенсибилизатор–полупроводник–акцептор» при сенсибилизированном фотокатализе

Главное преимущество сенсибилизированных процессов перед прямым фотокатализом проявляется при обесцвечивании растворов, содержащих красители. Все красители по определению имеют максимум поглощения света в видимом диапазоне.

Поэтому солнечный свет, достигающий поверхности земли, диапазон видимого излучения в спектре которого больше, чем ультрафиолетового, может быть использован с наиболее эффективными и доступными фотокатализаторами, проявляющими собственную активность только при облучении ультрафиолетом.

Максимум солнечного излучения приходится на диапазон 400–700 нм, то есть на излучение видимой области спектра, в которой интенсивно поглощает большинство красителей, и которая недоступна для наиболее активных фотокатализаторов, таких как  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ .

Поскольку все гетерогенные фотокаталитические процессы происходят на поверхности раздела фаз, первой стадией процесса обесцвечивания красителя является его адсорбция на поверхности фотокатализатора.

Хемосорбция кислорода на поверхности оксидных адсорбентов, каковыми являются  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , приводит к образованию на их поверхности отрицательного заряда [34]. При последующей адсорбции красителя происходит образование водородной связи между гидроксильными группами красителя и кислородными центрами на поверхности оксида [35]. Поэтому адсорбционная связь красителей, содержащих ОН группы, с поверхностью оксидов титана и цинка весьма сильна.

При поглощении кванта света адсорбированная молекула красителя переходит в синглетное или триплетное состояние. При этом электрон с верхнего уровня красителя может быть передан полупроводнику. Молекула, потерявшая один электрон и превратившаяся в катион-радикал, легко подвергается гидролизу.

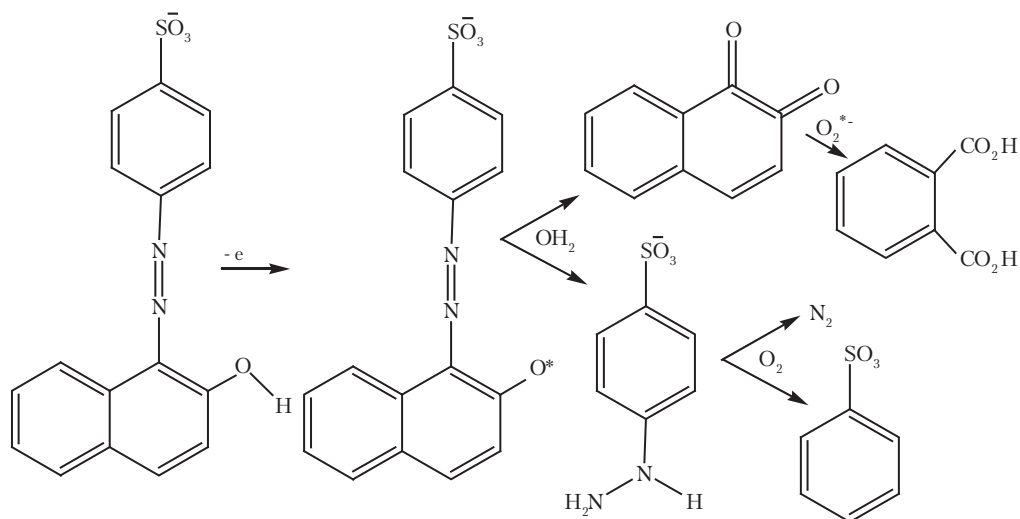
Захваченный оксидом электрон может перемещаться в зоне проводимости полупроводника и в какой-то момент захватываться адсорбированной молекулой кислорода. При этом образуется поверхностный супероксидный радикал, являющийся мощным окислителем. Хемосорбированные на поверхности полупроводника атомы и молекулы кислорода часто не являются жестко локализованными, поэтому супероксидные радикалы могут перемещаться по поверхности и принимать участие в реакциях с адсорбированными органическими веществами. В кислой среде существует также большая вероятность преобразования супероксидных радикалов на поверхности полупроводника и в объеме водной фазы в пероксид водорода, с дальнейшим распадом последнего на два гидроксильных радикала, обладающих высокой окислительной способностью [36].

Наиболее подробно предполагаемый механизм реакции сенсibilизированного фотокатализа при обесцвечивании красителя представлен в [35] на примере азокрасителя «кислотный оранжевый 7» (*C.I.*) и фотокатализатора  $\text{TiO}_2$ .

Для передачи электрона с возбужденного красителя-сенсibilизатора на полупроводник необходимо, чтобы окислительно-восстановительный потенциал красителя в возбужденном состоянии имел значение более отрицательное, чем значение потенциала зоны проводимости полупроводника.

Для оксидов титана и цинка потенциал зоны проводимости практически одинаков и составляет  $-0,5$  эВ. При поглощении кванта света окислительный потенциал молекулы «кислотный оранжевый 7» меняется с  $0,76$  до  $-1,24$  В [37], то есть молекула может передать свой электрон катализатору.

Схема предполагаемого механизма деструкции красителя «кислотный оранжевый 7» в ходе сенсibilизированного фотокаталитического процесса представлена на рис. 4.10.



**Рис. 4.10.** Сенсibilизированная фотокаталитическая деструкция красителя «кислотный оранжевый 7»

На первом этапе процесса адсорбированный на поверхности фотокатализатора краситель переходит в синглетное или триплетное состояния, в результате чего становится способен передать свой электрон в зону проводимости полупроводника. В результате акта передачи электрона образуется нестабильный поверхностный катион-радикал красителя, который в дальнейшем распадается при взаимодействии с молекулами воды и кислорода. В этом процессе принимают участие также супероксидные радикалы, образующиеся при захвате молекулами кислорода, адсорбированными на поверхности фотокатализатора, делокализованных электронов из его зоны проводимости.

Продукты, обнаруженные при проведении данного процесса, представляют собой бензолсульфовую кислоту, фталевую кислоту и нафтохинон. Бензолсульфовая кислота растворима в воде и может десорбироваться с поверхности катализатора в жидкую фазу. Нафтохинон, напротив, не растворим в воде и, следовательно, не может десорбироваться с поверхности фотокатализатора. Поэтому он может вступать в реакцию с поверхностным супероксидным радикалом, обладающим определенной мобильностью, образуя в результате нескольких последовательных превращений фталевую кислоту, растворимую в воде. Нафтохинон также может служить сенсibilизатором окислительно-восстановительных процессов в полупроводнике, так как поглощает свет в видимой области [35].

В отсутствие любого из необходимых компонентов, кислорода или воды, реакция существенно замедляется или вовсе не происходит. Фотокаталитические процессы деструкции красителей на оксидах титана и цинка могут происходить только в присутствии воды. В отсутствие кислорода процесс обесцвечивания может происходить, в зависимости от наличия других доноров электронов, по механизму восстановления, с возможным образованием ароматических аминов [1].

Диоксид титана  $\text{TiO}_2$  в кристаллической модификации анатаз является наиболее распространенным фотокатализатором из всех, изученных к настоящему времени. Его достоинствами являются высокая устойчивость к агрессивному физико-химическому воздействию среды и высокая фотокаталитическая активность. Поскольку  $\text{TiO}_2$  применяется в качестве белого пигмента при производстве многих материалов, он является широко распространенным и относительно недорогим материалом [38].

В последнее время внимание исследователей привлекает также оксид цинка  $\text{ZnO}$ . Он дешевле, чем оксид титана, и обычно проявляет равную с последним фотокаталитическую активность. При этом в некоторых случаях, в частности, при обесцвечивании текстильных сточных вод, оксид цинка проявляет большую активность, чем оксид титана в тех же условиях [39].

Объясняется это в первую очередь тем, что оксид цинка обладает большей адсорбционной способностью по отношению к некоторым веществам, в частности, текстильным красителям [40]. Частицы оксида титана имеют малоразвитую внутреннюю поверхность, поэтому для эффективного фотокатализа необходимо использовать частицы  $\text{TiO}_2$  с размерами 20–50 нм [41].

Следует отметить, что введение фотокатализатора в очищаемую воду в форме суспензии является наиболее распространенным на практике методом [42, 43]. При столь малом размере частиц суспензии оксида титана обладают высокой устойчивостью, что существенно затрудняет отделение твердой фазы от раствора после завершения процесса обработки сточных вод. Суспензии оксида цинка разделяются значительно быстрее, поскольку  $\text{ZnO}$  обычно представлен частицами более крупных размеров и обладает меньшей гидрофильностью, чем  $\text{TiO}_2$ .

Другим недостатком оксида титана является то, что данное соединение может существовать в четырех различных кристаллических модификациях, только одна из которых обладает фотокаталитической активностью. Оксид цинка имеет только одну кристаллическую модификацию, что упрощает его использование. Кроме того, закрепление катализаторов на носителях часто производится при высоких температурах, при которых оксид титана переходит в неактивную модификацию.

Существует целый ряд методов получения фотокатализаторов, закрепленных на различных носителях, таких как оксид алюминия, оксид кремния [44], обычное и пористое стекло [45], стеклянные волокна [46], керамические мембраны, цеолиты [47]. Во всех случаях носитель — инертное неорганическое тело, способное противостоять сильной окислительно-восстановительной активности фотокатализаторов. Однако при закреплении катализатора скорость реакций снижается из-за возрастающего влияния массообменных процессов, что приводит к необходимости увеличения размеров реакторов и расхода энергии. При использовании суспендированных катализаторов

влияние массообменных процессов ничтожно и фотокаталитические процессы протекают максимально быстро [48, 49].

Сенсибилизированные фотокаталитические процессы традиционно рассматривались как основа создания эффективных электрогенерирующих фотоэлементов.

Использование сенсибилизированного фотокатализа может стать также экономически эффективным методом обработки сточных вод, поскольку делает возможным использование солнечной энергии и решает тем самым проблему энергоемкости процесса.

Использование прямого фотокатализа, использующего ультрафиолетовое излучение, является экономически целесообразным только для обработки воды, содержащей значительные количества особо опасных веществ, таких как пестициды или диоксины.

Таким образом, по литературным данным, для обесцвечивания красителей в сточных водах одним из наиболее перспективных методов является применение сенсибилизированного фотокатализа на оксиде цинка. Данный метод позволяет отказаться от искусственного освещения в пользу солнечного излучения. Использование оксида цинка в форме суспензии как наиболее активного, доступного и дешевого материала снизит капитальные затраты и расходы на приготовление фотокатализатора, а также позволит проводить процесс с максимальной скоростью. В работе обобщены [50] данные по очистке сточных вод от красителей.

## 4.7. Оптические отбеливатели

Обычный белый цвет бывает субъективным. Большая яркость всегда вызывает ощущение более белого, а оттенок белого цвета может оказывать ощущение большей или меньшей яркости. Так, белые образцы с голубым или голубовато-фиолетовым оттенком будут казаться белее, чем образцы с желтым оттенком при одинаковой субъективной яркости. Следовательно, увеличенная хроматичность или насыщенность будет уменьшать уровень белизны в случае желтого оттенка, и иметь тенденцию к увеличению при голубоватом оттенке. При этом нужно учитывать, что данный эффект имеет ограничения.

Если насыщенность в голубой части спектра растет выше определенного уровня с одновременным увеличением яркости, то белый образец приобретает пастельный оттенок. На практике это может иметь место в случае подсинивающего красителя со слишком большим повышением насыщенности, тогда как субъективная яркость в действительности уменьшается.

В отличие от этого случая, при применении флюоресцирующих отбеливающих агентов насыщенность и субъективная яркость увеличиваются одновременно. Максимально получаемая яркость зависит в этом случае от типа используемого оптического отбеливателя и его взаимодействия с субстратом.

Сегодня оптические отбеливатели представляют собой значительную часть продуктов большинства производителей красителей (например, в США более 15% производства красителей). Мировой рынок сейчас насчитывает около 3000 торговых



марок оптически отбеливающих веществ, стоимостью только в США сотни миллионов долларов. Более 30 крупных компаний в мире производят оптические отбеливатели.

Ниже приведены данные об использовании оптически отбеливающих веществ в различных отраслях

Производство	%
Стиральных порошков	40
Бумаги	30
Текстиля	25
Синтетических волокон и пластиков	5

Оптические отбеливающие вещества — это по своей природе органические вещества, по сути, красители, которые, находясь на субстрате, флуоресцируют [51]. Обычно они содержат систему конъюгированных двойных связей в молекуле. Эти молекулы способны поглощать излучение коротких длин волн, которые обычно невидимы человеческому глазу (в области ультрафиолетовой части спектра), переходя в возбужденное состояние с большей энергией, и затем возвращаются в основное состояние с переизлучением в более длинноволновой области спектра (с меньшей энергией), что соответствует уже видимой части спектра:

$$h\nu_{\text{погл}} > h\nu_{\text{фл}}$$

$$\lambda_{\text{погл}} < \lambda_{\text{изл}}$$

В соответствии законом Стокса часть энергии теряется безызлучательным способом. Для реализации высокой флуоресцирующей активности молекулы оптические отбеливающие вещества должны отвечать следующим требованиям:

- содержать систему конъюгированных связей;
- в существенной степени соблюдать компланарность;
- содержать электронно-донорные группы, такие как  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ;
- быть свободными от электронно-акцепторных групп, таких как  $-\text{NO}_2$ ;  $-\text{N}=\text{N}-$ .

Кроме того, для реализации большей эффективности, оптические отбеливатели должны показывать мономолекулярное распределение, так как агрегация и агломерация ведут к излучению света с большей длины волны, т. е. к обесцвечиванию. Флуоресценция очень чувствительна к внешним воздействиям, в частности зависит от технологии нанесения на субстрат.

Практически доминирующая длина поглощаемого света составляет примерно 350 нм, а длина волны излучаемого света около 450 нм, т. е. поглощение идет в ультрафиолетовой части спектра без поглощения в видимой части, а излучение — в синей видимой области спектра.

Бумага, текстильные нити и ткани имеют природную кремневую основу и даже после химического беления еще имеют бледно-кремовый цвет. Были сделаны попытки

компенсировать эту желтизну окрашиванием синькой, т. е. голубым красителем, поглощающим избыток желтизны ткани и сдвигающим равновесие за счет увеличения отражения голубого цвета. Однако образующийся нейтрализованный белый цвет был серее из-за уменьшения общей отраженности. Оптические отбеливающие вещества обеспечивают получение голубовато-фиолетового цвета, требующегося для компенсации желтого без собственного поглощения любого видимого света. Дневной свет в значительной степени содержит ультрафиолетовый компонент в диапазоне 300–400 нм, и отбеливатель, не поглощающий практически в видимой области, поглощает не видимый глазу ультрафиолетовый свет, переизлучая эту энергию в виде видимого света с большей длиной волны в области 400–460 нм. Как результат этой световой конверсии полимерный материал, обработанный оптически отбеливающим веществом, отражает больше видимого света, чем действительно падает на него, и, следовательно, проявляется не только как более белый, но и как более блестящий и яркий.

Каждый белый свет излучает некоторую долю лучей с длиной волны меньшей, чем видимый свет. Около 40% солнечного излучения достигает земли как видимый свет, 5% — как невидимый УФ и оставшееся — как длинноволновое ИК-излучение. Лучи с более короткой длиной волны, обладающие богатой энергией, поглощаются частично и полностью веществами, на которые они падают. Энергетические уровни молекул увеличиваются, молекулы переходят в возбужденное состояние, как уже отмечалось в главе 2. Когда молекулы возвращаются в свое исходное основное состояние, избыток энергии излучается в виде тепла или света.

В случае нефлюоресцирующих веществ вся энергия переходит в тепло за период  $10^{-12}$ – $10^{-13}$  с. В случае флюоресцирующих веществ молекулы становятся электронно- и вибрационно-возбужденными за счет поглощения световой энергии, затем они перегруппировываются так, что теряют только часть вибрационной энергии в виде тепла. Затем молекулы возвращаются в основное состояние с эмиссией энергии, соответствующей их электронному возбуждению в виде флюоресценции света, с частотой меньшей, чем возбужденный свет; разница обычно соответствует количеству колебательной энергии, которая выделяется в виде тепла. Квант света, выброшенный электроном при возвращении на основной уровень, обычно меньше по энергии, чем квант поглощенного света, и излучаемый свет обладает меньшей частотой и большей длиной волны.

Флуоресцентные материалы излучают свет за очень короткий период ( $10^{-9}$ – $10^{-8}$  с), эмиссия следует экспоненциальному закону. Флуоресцирующие материалы эмитируют свет, находясь в возбужденном состоянии.

Использование оптически отбеливающих веществ (ООВ) зависит от сдвига длины волны в соответствии с законом Стокса; они касаются в основном веществ, которые бесцветны или дают бесцветный раствор и поглощают ближний УФ-диапазон дневного света, превращая его в голубой или сине-фиолетовый свет.

Спектр поглощения молекулой обычно имеет прямую связь со спектром излучения в видимой области, а именно, существует зеркальная симметрия между ними. При получении новых ООВ спектры поглощения и излучения показывают большинство одинаковых линий и могут показывать, годится ли молекула в качестве ООВ.

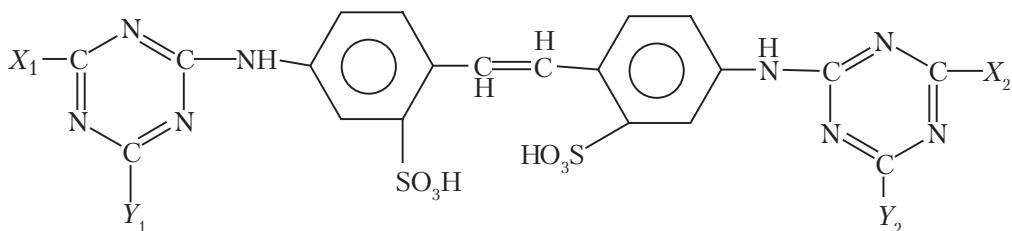
Большинство ООВ имеет максимальное поглощение при 340–380 нм, а эмиссия — при 430–460 нм; они показывают несущественное излучение выше 500 нм.

Эти вещества известны под различными названиями: оптические отбеливающие агенты, оптические отбеливатели, флуоресцирующие агенты, отбеливатели и др. В «Колор Индексе» они называются флуоресцирующие яркие агенты.

В нашей стране используется около 20 ООВ, имеющих название белофоры. Всего в мире насчитывается около 3000 торговых названий ООВ, основные из них: бланкофоры (*BASF*, ФРГ), увитексы (*Ciba-Geigy*, Швейцария), флуолиты (I-C-I, Великобритания), лейкофоры (*Sandoz*, Швейцария) и др.

ООВ выпускаются в различных формах: порошки, пасты, жидкие растворимые формы или устойчивые дисперсии. Жидкие формы содержат от 10 до 40% ООВ, дисперсии — около 15%.

Первоначально оптические отбеливатели обладали в основном следующей стильбеновой структурой:



Группы  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$  могут быть ароматическими или алифатическими алкенами, алкоксигруппами, ионами галогенов,  $-OH$ . Обычно молекулы симметричны, так как  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$  идентичны. Были синтезированы соединения, в которых заместители были различными, но их производство сложное и дорогостоящее, а сами отбеливающие вещества не обладают особыми преимуществами в свойствах. Вариации в группах  $X$  и  $Y$  являются контролирующим фактором в самых различных свойствах, таких как степень флуоресценции, сродство, растворимость, оттенок флуоресценции, устойчивость к кислотам и щелочам, метод нанесения на полимерный материал.

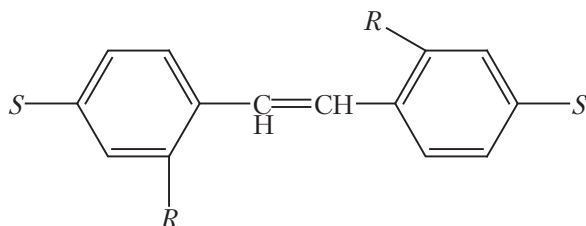
Недостатком стильбенов-триазинов является недостаточная устойчивость к хлору в отбеливающих системах. Для преодоления этого недостатка были предложены многочисленные различные структуры; они были основаны на триазолах, таких как 2-(4-сульфостильбен)-нафтотриазол и бис-(триазол)-стильбеновых производных.

Нанесение на шерстяное или нейлоновое волокно осуществляется с помощью аминокумаринов — водорастворимых соединений, которые широко используются для полиамидных, целлюлозных, белковых субстратов.

Современные оптические отбеливатели являются производными нескольких основных групп. Наибольшее распространение получили производные стильбена, бензоксазола, кумарина и диарилпиразолона.

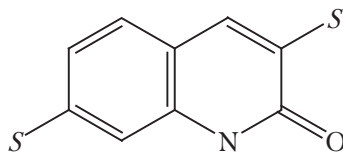
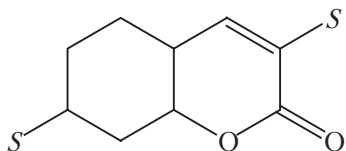
В настоящее время оптические отбеливатели производят более 100 фирм в 30 странах. Химия оптических отбеливателей насчитывает 15 основных типов соединений из следующих основных химических структур.

## Производные стильбена

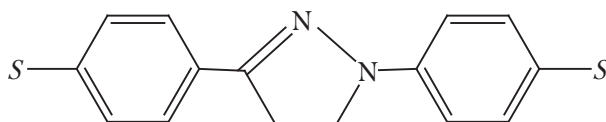


*S* — заместители.

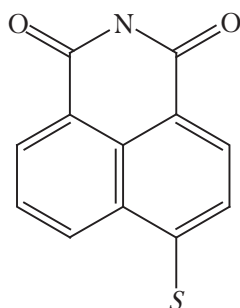
## Производные кумарина и карбостирила



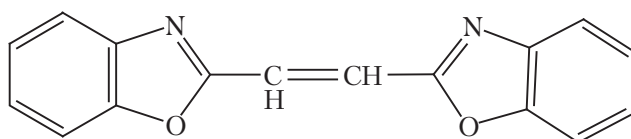
## 1,3-Дифенил-2-пиразолины



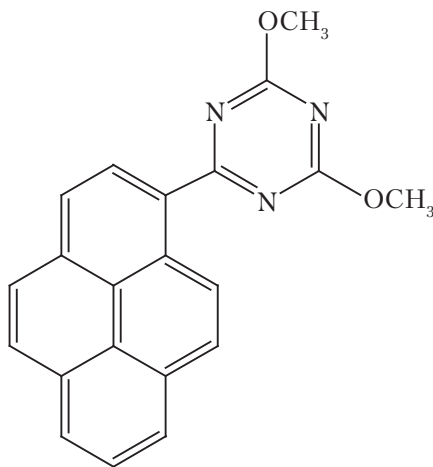
## Нафталимиды



Этилен-, фенилэтилен-, стильбен-тиофеновые продукты с бензазолиновыми заместителями



Комбинированные гетероароматические соединения типа тиазолов, пиразолов, окодиалолов, триазинов, с этиленовыми или ароматическими системами, например



Основные структурные типы оптических отбеливателей содержат  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}=\text{}$ , возбуждаемые ультрафиолетовым светом, в сочетании с бензольными, нафталиновыми, пиреновыми и бензольными системами.

Области поглощения основных структур ООВ ультрафиолетовым светом приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2. Основные характеристики ООВ

Структурная группа	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\nu_{\text{max}}$ , $\text{см}^{-1}$	Коэффициент молекулярного поглощения, м/см-моль
Стильбен	298	33 500	28 200
	311	32 200	28 900
Кумарин	324	30 800	18 100
	312	32 100	14 500
3-Фенилкумарин	325	30 800	14 700
1,3-Дифенил-пиразолин	349	28 600	
Нафталимид	328	30 400	12 400
	339	29 400	11 200
	346	28 850	10 800
Стирилбензоксазол	345	29 000	
Био(бензоксазол)этилен	355	28 170	

В случае стильбенового типа преобладают водорастворимые оптические отбеливатели.

Отбеливающий эффект при воздействии ООВ зависит от большого числа факторов:

- эффективности излучений как источника флуоресценции;
- спектральных характеристик, как спектров поглощения, так и спектров излучения;
- содержания ультрафиолетовых лучей в составе света;
- собственного цвета материала;
- концентрации ООВ на субстрате.

Трудности в оценках влияния ООВ усугубляются еще и тем, что инструментальная оценка справедлива лишь при сравнении идентичных соединений, а при оценке соединений различного химического строения такие инструментальные оценки могут быть лишь вспомогательным «ориентиром» для визуальной оценки обработанного материала.

Технологические факторы могут быть суммированы следующим образом.

Свойства ООВ:

- сродство к субстрату;
- начальная скорость «отбеливающего крашения»;
- получение оттенка;
- чувствительность к наличию электролита;
- влияние температуры;
- влияние рН ванны.

С увеличением концентрации ООВ на субстрате флуоресценция сдвигается в область более длинных волн, т. е. к более зеленой части спектра. При низких концентрациях флуоресценция ООВ имеет красно-фиолетовый оттенок. С увеличением концентрации флуоресценция становится сине-фиолетового, затем синего и сине-зеленого оттенков. Белый тон, который образуется добавлением этого цвета к желтоватому цвету грунтованного субстрата, образует сначала фиолетовый, постепенно становясь нейтрально белым, затем зеленоватым и окончательно принимает зеленовато-серый оттенок. Этот окончательный эффект относят к так называемому «серому ограничению». Следовательно, можно получить только ограниченную максимальную белизну, значение которой различно для каждого ООВ. Повышение концентрации выше этого максимума образует лишь тусклую белизну в соответствии с законом изменения флуоресценции Штерна–Фольмера. Поэтому важно проверить поведение каждого ООВ с увеличением концентрации.

Кроме выбираемости ООВ стильбентриазинового ряда, которые родственны прямым красителям, необходимо учитывать миграционные свойства, особенно для текстильных материалов, выпускаемых в белом виде. Оптические отбеливатели групп 2, 3 редко создают проблемы миграции из-за низкого сродства. Ровная белизна может быть получена путем добавления электролита и регулирования температуры. Особую важность неравность приобретает для групп 1, 2, которые при низких температурах выбираются полностью за 10 мин. Такие ООВ рекомендуются использовать для одновременного химического и оптического отбеливания, например, совместно с пероксидным отбеливанием.

В настоящее время ООВ несут самостоятельную цветовую нагрузку. Они наносятся либо как самостоятельная операция, либо в ходе заключительной отделки. Это означает, что для практических требований должны специально подбираться

оттенки белизны. В настоящее время имеется довольно широкий диапазон ООВ. Выбор подходящего ООВ зависит от ряда факторов, таких как состав субстрата, метод нанесения, тип оборудования и др. Для получения оптимального эффекта необходимо использовать различные ООВ в зависимости от вида полимера. Кроме того, поскольку ООВ ведут себя как красители, их эффективность зависит от важных внешних факторов, таких как концентрация, время обработки, температура, модуль, наличие электролита, pH ванны, наличие других химических материалов.

Изменение этих факторов может оказать заметное влияние на поведение ООВ, особенно если этот отбеливатель присутствует в ванне в относительно малых концентрациях. Необходимо также учитывать, что для оптимального эффекта оптические отбеливатели должны наноситься на хорошо подготовленную химически отбеленную поверхность. ООВ не могут быть применены как заменители химических отбеливателей.

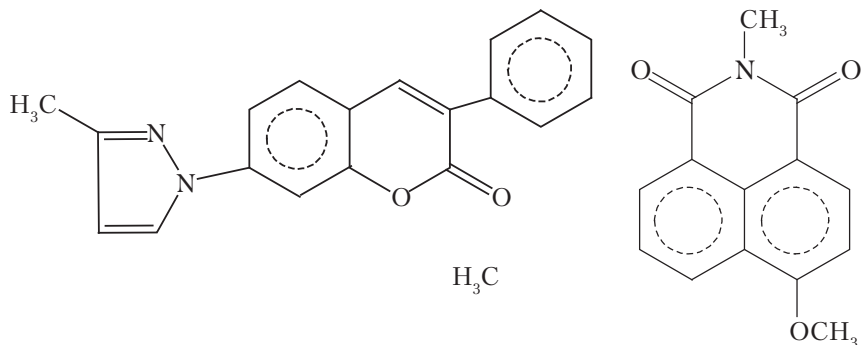
В идеале ООВ не должны поглощать видимый свет, т. е. должны быть бесцветными, но большинство из них обладает желтым цветом, который становится заметным лишь при очень высоких концентрациях, когда собственный желтый цвет ООВ поглощает и весь голубой, который излучается при поглощении ультрафиолетового света. Оптический отбеливатель в таких условиях тушит собственную флуоресценцию. Все ООВ имеют максимальную критическую концентрацию, выше которой начинает уменьшаться видимый отбеливающий эффект, но не общая флуоресценция. Критическая концентрация изменяется с различными текстильными субстратами и различными химическими веществами.

Пожелтение полимеров, обработанных оптическими отбеливателями, являлось темой многих исследований. Предполагали, что пожелтение при хранении вызывают оксиды азота, находящиеся в атмосфере. Исследования показали, что пожелтение часто вызывается реакцией оксидов азота с антиоксидантом — бутилированным окситолуолом, компонентом из упаковочного материала. Показано, что пожелтение происходит в результате реакции оксидов азота с оптическими отбеливателями.

Исследованные оптические отбеливатели были разделены на следующие группы: *A* — не желтеющие, *B* — необратимо желтеющие, *C* — обратимо желтеющие.

Ниже приведены структурные формулы типичных представителей указанных групп.

*A* — нежелтеющие оптические отбеливатели







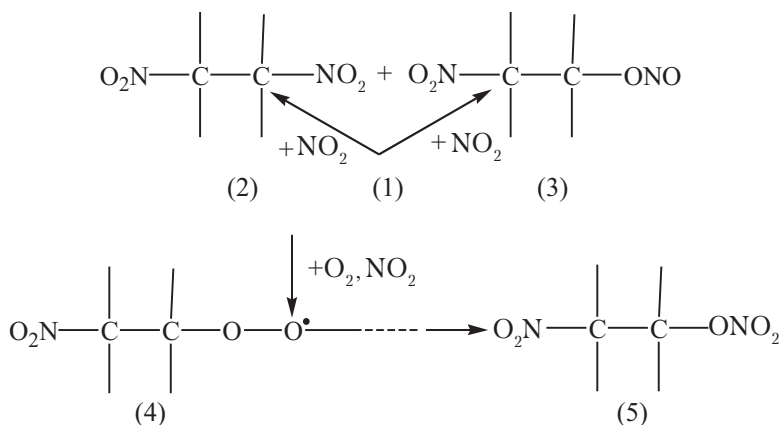
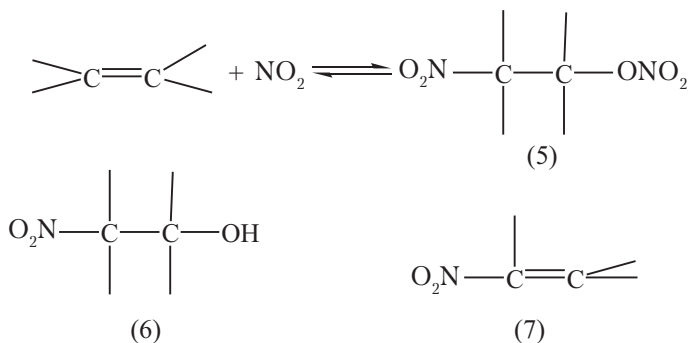


Схема 1

Основные продукты реакции:



В присутствии оксида азота соединение (1) реагирует с образованием продуктов (2) и (3). Они отщепляют азотистую кислоту, образуя соединение (7), или гидролизуются, образуя соединение (6). В присутствии кислорода реакция протекает через образование соединений (4) и (5). Ранее было определено, что эта группа продуктов существует, лишь когда диоксид азота присутствует в высоких концентрациях ( $c \text{NO}_2 \geq 2000$  мг/л, преимущественно при  $c \text{NO}_2 \geq 10000$  мг/л).

Были экстрагированы и проанализированы продукты, полученные после испытания по методу быстрой оценки из оптических отбеливателей стильбенового ряда. ИК-спектры показали, что осталось очень небольшое количество исходных двойных связей. Кроме того, были обнаружены продукты присоединения со структурными элементами 5 и 6 и продукты замещения с группой (7).

Отсюда следует, что пожелтение при испытании по методу быстрой оценки из оптических отбеливателей, относящихся к группе В, обусловлено реакцией, которая имеет место только в атмосфере, содержащей высокие концентрации оксидов азота.

К обратимо желтеющим оптическим отбеливателям относятся главным образом отбеливатели бензоксазольного ряда. Не выяснено, какая реакция с оксидами азота могла бы вызывать обратимое пожелтение. Возможно, однако, что эта реакция — протонирование (схема 2).

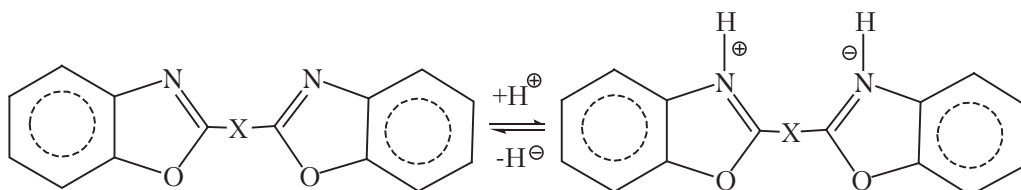
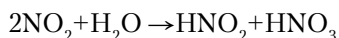


Схема 2

Протонирование бензоксазола протекает лишь под действием достаточно высоких концентраций сильных кислот.

В методе быстрой оценки кислота может образовываться, например, при гидролизе диоксида азота в соответствии с ниже представленной формулой:



Анализ спектров растворов подтверждает, что протонирование оптических отбеливателей группы С вызывает сдвиг спектров поглощения и флуоресценции в длинноволновую область.

Если обратимое пожелтение является реакцией протонирования в присутствии сильных кислот, то оно должно удаляться как нагреванием образцов (для испарения кислот), так и разбавлением кислоты, например погружением в воду, и, в частности, выдерживанием в газообразном аммиаке. Эти предположения были подтверждены экспериментально.

Исследования показали, что оптические отбеливатели группы С обратимо изменяют цвет, поскольку они становятся протонированными. Но это происходит только при испытании по методу быстрой оценки, потому что оптические отбеливатели подвергаются действию концентрированных кислот, сравнимых с 60%-ной серной кислотой. Как и ожидалось, эти оптические отбеливатели не желтеют при определении устойчивости окраски к действию оксидов азота.

Эффективность оптического отбеливания оценивают на практике почти исключительно визуальным путем, сравнением с каким-либо образцом или эталоном. Наряду с этим существуют многочисленные цветометрические методы, позволяющие дать количественную оценку степени белизны материала.

Визуальный метод основан на том факте, что субъективное впечатление от двух образцов одинаковой белизны зависит от их взаимного расположения. По самому распространенному варианту один образец накладывают на другой. При этом нижний кажется светлее. Если теперь образцы поменять местами и нижний снова будет казаться светлее, то означает, что они обладают одинаковым эффектом оптического

отбеливания. Если же один из них светлее другого, то разница по этому качеству будет еще более заметна именно тогда, когда этот образец находится внизу.

Можно изготовить серию образцов, отличающихся по концентрации оптического отбеливателя, и описанным способом попеременного наложения на эталон или под него установить, какой образец самый светлый, и определить, таким образом, минимально необходимую и оптимальную концентрацию отбеливателя. Полезным при визуальной оценке является изготовление концентрационного эталона, поскольку известно, что степень оптического отбеливания возрастает пропорционально логарифму концентрации отбеливателя, причем в некоторой концентрационной области точки ложатся на прямую. Такую зависимость строят для известного продукта, нанося выбранные концентрации на расстояниях, меняющихся по логарифмическому закону.

Такие эталоны пригодны для практических применений, особенно в производственных лабораториях. Ошибка определения составляет  $\pm 5\%$ .

Недостатком является недолговечность упомянутых эталонов. Были сделаны попытки изготавливать их на полимерных пластинках, однако сравнение с текстильными материалами в этом случае не вполне корректно, поскольку оптимальная белизна на полимерных твердых материалах и на текстиле достигается при различных концентрациях. Кроме того, при визуальных оценках существует опасность того, что различия в окраске, обусловленные различием оттенков оптических отбеливателей, разными экспертами воспринимаются неодинаково. Особенно характерно для людей разное восприятие голубого оттенка, чем и объясняется сильный разброс в оценках белизны одних и тех же образцов в одинаковых условиях опытов. Немаловажную роль играет и проблема освещения: значительные изменения спектрального состава света, в том числе и вклада УФ-области, могут быть вызваны как временем и местом испытаний, так и типом источника света (естественное или искусственное освещение и т. п.). Все эти факторы могут приводить к различиям в оценке белизны.

Рассмотренные выше ограничения заставляют изыскивать способы цветометрических оценок оптических отбеливателей. В простейшем случае это можно осуществить, воспользовавшись источником света, достаточно богатым УФ-излучением и снабженным подходящим фильтром, и снимая спектры отражения и (или) ремиссии (отражение + собственная флуоресценция оптического отбеливателя). Обычно применяют фильтр с максимумом пропускания в области 460 нм и пользуются так называемой «формулой яркости» (степень белизны):

$$W = R_{460}$$

При этом учитывается очень малая часть ремиссионной кривой оптического отбеливателя. Часто в эту область попадает не максимум ремиссионной кривой, а область спада кривой на длинноволновом участке спектра.

Цвет белых образцов измеряется по отражению света по стандартам *CIE* в координатах  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ . Точками внутри треугольника  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  описываются все возможные комбинации цветов и степени их насыщенности. Граничные линии отвечают цветам спектрально чистым и потому максимально насыщенным. Чем ближе к центру треугольника, тем меньше насыщенность. Точку с координатами  $x = 0,333$ ,  $y = 0,333$

называют белой точкой (точкой белого цвета) для равноэнергетического спектра. Эта точка в зависимости от соотношения яркостей белого и черного может отвечать различным плотностям серого тона. Двухмерные диаграммы *CIE* строятся только для цветов одинаковой яркости.

В качестве источника света обычно служит ксеноновая лампа с фильтрами, называемая источником  $D_{65}$ , как указано в главе 1.

Действие оптического отбеливателя также можно удовлетворительно описать в рамках данного метода *CIE*-диаграммы. По величинам  $x$  и  $y$  определяют положение данного цвета на треугольной диаграмме. Чем дальше она удалена от нецветной точки освещающего источника  $D_{65}$ , тем выше отбеливающий эффект при нанесении значений для ряда концентраций двух оптических отбеливателей.

На рис. 4.11 представлена хроматическая диаграмма. Ахроматическая (белая) точка находится в центре.

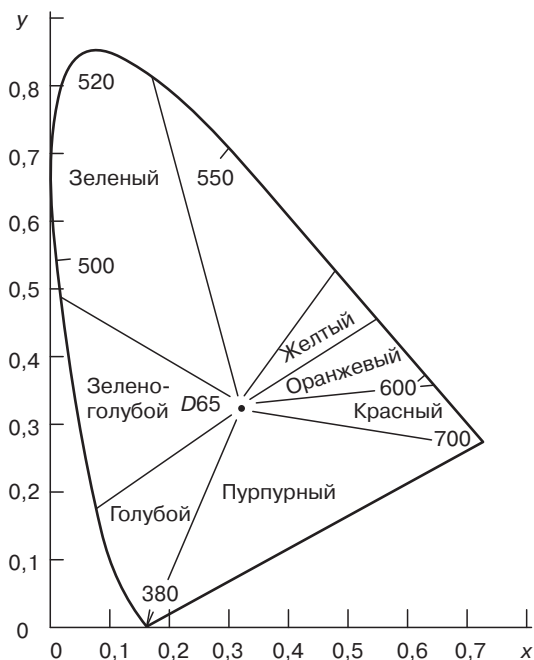
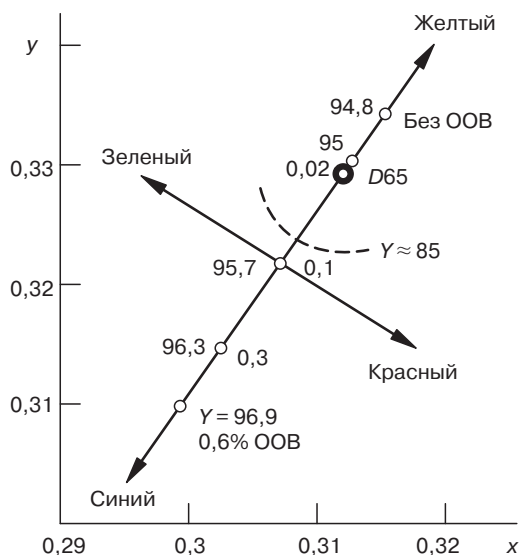


Рис. 4.11. Цветовая диаграмма *CIE*

Различные оттенки белого цвета, имеющиеся у ООВ, лежат на диаграмме в небольшом диапазоне вокруг ахроматической точки. Для образца ткани, отбеленной с использованием разных концентраций ООВ или без них, соответствующая точка приведена на рис. 4.12. Для оценки эффекта ООВ используют цветное различие между двумя образцами. Методом оценки эффективности действия ООВ может быть флюоресценция или суммарная отраженность. Для визуального описания цветовых раз-

личий между образцами используются три направления: желто-синее, красно-зеленое и ярко-серое, два из которых приведены на рисунке. Делались попытки объединить три переменных в одну, названную степенью белизны, в связи с чем имеется много разных формул подсчета белизны тканей, отбеленных с ООВ. С. Ваек [53] предложил свою белую пластиковую шкалу с весьма сложным компьютерным подсчетом.



**Рис. 4.12.** Цветовая диаграмма *CIE* с точками для образцов, отбеленных с различными концентрациями ООВ (*Y* — яркость)

На рис. 4.13. показана диаграмма *CIE*, подсчитанная по этой универсальной формуле белизны.

Более точными являются методы, учитывающие повышенную чувствительность глаза к синему цвету. Исходят из того, что в диаграмме *CIE* имеется оптимальная желто-синяя ось, расположение вблизи которой дает максимальный вклад в визуальное восприятие белизны. Эта прямая линия проходит «нецветную» точку оптимального цвета 467 нм. Отклонения от этой прямой соответствуют различным оттенкам. Один из методов, разработанных на основе вышеизложенных представлений, описан впервые С. Ваеком [53].

Метод Ваека — графический, и расчеты по нему очень сложны. По этой причине, а также из-за недостаточного учета статистики он не нашел применения.

В формуле Стенсби

$$W = L + 3a - 3b$$

также используются желто-синее (*b*) и зелено-красное (*a*) направления осей в объемной диаграмме *L, a, b*.

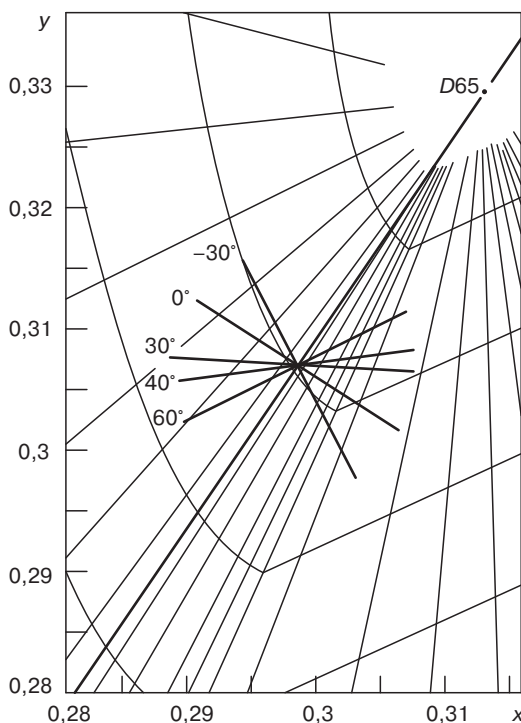
Достаточно сложный расчет величин  $L$ ,  $a$  и  $b$  можно упростить введением констант.

Имеется много попыток выразить степени белизны одним единственным числом. Однако и здесь есть свои недостатки. Случается, что образцы имеют по расчетам одинаковую высокую степень белизны, но получают противоречивые оценки экспертов из-за различных оттенков. Поэтому предлагают численно определить два параметра – степень белизны и оттенок. Нижеприведенные формулы, используемые при измерениях, были предложены Ганцом:

$$W = -227,8X - 4960Y + 1603,6 + 2Z;$$

$$NV = -1132X + 725Y + 115,46,$$

где  $W$  – степень белизны;  $NV$  – оттенок; константы могут изменяться по желанию наблюдателя.



**Рис. 4.13.** Цветовая диаграмма CIE, полученная по формуле С. Ваека

Все формулы предполагают точное значение величин  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , которые определяются на приборах относительно оксида магния или сульфата бария. При этом, как правило, не учитывается доля УФ света в полном излучении источника света,

что приводит к расхождению результатов, получаемых в разных местах. Для калибровки УФ света используют флуоресцирующие эталоны, например полимерные. В результате получают поправочный коэффициент, который используют далее при определении отражения.

## Литература к главе 4

1. Кричевский Г.Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. — М.: Химия. — 1986. — 284 с.
2. Wasserman H.H., Murray R.W. *Single Oxygen of Organic Chemistry*. Academic Press. — New York, San Francisco, London. — 1979. — Vol.40. — 684 p.
3. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей / Пер. с англ. — М.: Мир. — 1987. — 344 с.
4. Giles C.H., McKay R.B. *Textile Research Journal*, T. 33. — P. 528.
5. Evans N.A., Stapleton I.W. *Structural Factors Affecting the Light Fastness of Dyed Fibres*. In: *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Venkkataraman K. (ed.), Vol. VIII, Academic Press, New York, 1980, P. 221–276.
6. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Пер. с англ. В.Б.Иванова. — Изд-во «Мир». — М., 1978. — 675 с.
7. Batchelor S.N., Carr P., Coleman C.F. *The photofading mechanism of commercial reactive dyes on cotton*. *Dyes and Pigm.* — 2003. — Vol. 59. — № 3. — P. 269–275.
8. Modi Kimiyo, Kubokawa Hiroh, Komatsu Hidekazu. *Sen-i dakkaiishi Fiber*. — 2003. — Vol. 59, № 5. — P. 198–202.
9. Сирбиладзе К. Теоретические предпосылки целесообразности применения синергических смесей стабилизаторов для светостабилизации окраски текстильных материалов. Мецниереба технол. — 2004. — № 7–9. — С. 108–111.
10. Ibrahim N.A., Refai R., Youssef M.A. *Proper finishing treatments for sun-protective cotton-containing fabrics*. *J. Appl.Polum. Sci.* — 2005. — Vol. 97, № 3. — P. 1024–1032.
11. Simouic B., Tomsis B. *Utjecaj komponenti na efekte multifunkionalne uejeodbojne i antimikrobne aperture u hombinaciji s UV zastitom*. *Tekstil*. — 2005. — Vol. 54, № 1. — P. 1–11.
12. Oda Hironori. *Improving the light fastness of dyed nylon fabrics using nickel aryl-sulphonates*. *Colorat. Techol.* 2005. — Vol. 121, № 4. — P. 216–220.
13. Bracko S., Turnsek N. *Utjecaj UV apsolbera na UV zastitna svojstava i postojanost obojenja na svjetlo pamucne tkanine bojadisane s monof tuoros-triazinskim reaktivnim bogilima*. *Tekstil*. 2005. — Vol. 54, № 3. — P. 119–125.
14. Dumitrescu I., Niculescu M. *Realizarea de materiale textile de protectie ridicata la actiunea radiatiilor solare*. *Ind. text.* 2005. — Vol. 56, № 1. — P. 31–35.
15. 10228186, *U-stabilisierete partied*. — 2004.
16. Konstantinova T., Lazarova R. *J. Univer. Chem. Technical and Met.* — 2003, № 2. — P. 81–83.

17. Мирончик А.Г., Жихарева Л.А., Карасев В.Е. Механизм фотостабилизации комплекса европия (III) в полиэтилене тинувином / Ж. прикладной химии. 2004, № 9.
18. *Talhavini M., Corradim W. The role of the triplet state on the photobleaching processes of xanthene dyes in a poly(vinyl alcohol) matrix. J. Photochem. and Photobiol.* 2001, № 2–3. — P. 94–96.
19. Патент США 6800274. — 2005.
20. *Scharff P., Siegmund C., Risch K. Characterization of water-soluble fullerene C<sub>60</sub> oxygen and hydroxyl group derivatives for photostabilisation. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostruct.* — 2005, № 1.
21. *Kim Youngmi. Ultra-photostable n-type PPVS. J. Chem. Cotton.* — 2005 № 3.
22. Патент США 6559311. — 2003.
23. Патент США 6489482. — 2003.
24. *Li Cand, Kim Dong Ho. Brightness reversion of mechanical pulps XIX. Photostabilization of mechanical pulps absorbers. Wood Chem. and Tehnol.* 2004, № 1.
25. *Bojinov V., Grabchev I. Synthesis and properties of new adducts of 2,2,6,6 tetramethyl-piperidine and 2-hydroxyphenylbenzotriazole as polymer photostabilizers. J. Photochem. and Photobiol.* — 2002. — № 1–3.
26. Патент США 6843939. — 2005.
27. *Meng Yi., Chen Yi-gong. Fine Chem.* — 2003. № 9.
28. Патент США 6897250. — 2005.
29. Патент США 647604. — 2002.
30. Синицкий С.В. Фотокаталитическое обесцвечивание и снижение токсичности сточных вод, содержащих растворенные азокрасители. Дисс...канд. техн. наук. — СПб., 2003.
31. *Galvas J.B., Rodrignes S.M. Part of the World Solar Program 1996–2005. — UNESCO.* — 2001. — 235 p.
32. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. — Л.: Наука — 1967. — 616 с.
33. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. — М.: МГУ. — 1961. — С. 552.
34. Волькенштейн Ф.Ф. Электронная теория «фотокатализа на полупроводниках». — М.: Гос. изд. физ.-мат. лит.-ры. — 1960. — 188 с.
35. *Vinodgopal K., Wynkoop D.E., Kamat P.V. Environmental Science and Technology.* — 1996. — Vol. 30, № 5. — P. 1660–1666.
36. *Ilisz I., Laszlo Z., Dombi A. Applied Catalysis A: General.* — 1999. — Vol. 180. — P. 25–33.
37. *Rajeshwar K. Chemistry and Industry.* — 1996. — № 6. — P. 454–458.
38. Лучинский Г.П. Химия титана. — М.: Химия. — 1971. — 586 с.
39. *Dindar B., Siddik I. Journal of Photochemistry and Photobiology.* — S.A.; Chemistry. — 2001. — Vol. 40. — P. 263–268.
40. *Gonola C.A.K et al. Chemosphere.* — 2000. — Vol. 40. — P. 433–440.
41. *Lei L. et al. Ind. Eng. Chem. Res.* — 1999. — Vol. 38. — P. 3381–3385.
42. *Huang C.P., Dong C., Tang Z. Waste management.* — 1993. — P. 361–377.



43. *Dijkstra M. F. J. Catalysis Today.* — 2001. — Vol. 66. — P. 478–494.
44. *Taylor A. Oxidation of phenolic compounds using novel photocatalists. E 1445 Thesis report, University of Queensland.* — 1998. — 57 p.
45. *Vinodgopal K. Kamant P.V. Environmental Science and technology.* — 1995. — Vol. 29, № 9. — P. 841–845.
46. *Brezova V. et al. Collection of Czechoslovak Chemical Communication.* — 1995. — Vol. 60, № 5. — P. 788–794.
47. *Coleman H.M. et al. Applied Catalysis B: Environmental.* — 2000. — № 24. — P. L1–L5.
48. *Ollis D.F., Pelizetti E., Serpone N. Environmental Science and technology.* — 1991. — Vol. 25, № 9. — P. 1523–1529.
49. *Kormann C., Bahnemann D.W., Hoffmann M.R. Environmental Science and technology.* — 1991. — Vol. 25. — № 3. — P. 494–500.
50. Краснобородько И.Г. Деструктивная очистка сточных вод от красителей. — М.: Химия. — 1988. — 352 с.
51. Брилл Т. Свет / Пер. с англ. — М.: Мир. — 1983. — 304 с.
52. Сафонов В.В. Облагораживание текстильных материалов. — М.: Легпромиздат. — 1991. — С. 214–239.
53. *Vaeck S. Journal Society of Dyers and Colorists.* — 1979. — Vol. 95, № 7. — P. 262–269.
54. Цвет в промышленности / Под ред. Р. Мак-Дональда. — М.: Логос. — 2002. — С. 217.

## Глава 5. Фотоотверждение полимерных покрытий. Ультрафиолетовые краски

Технология крашения и печатания полимерных материалов пигментами представляет собой одну из доминирующих технологий благодаря ряду принципиальных преимуществ: универсальности, экологичности, технологичности и удобства применения, обеспечивающих возможности колорирования всех видов волокон и их смесей.

Основные тенденции совершенствования технологий пигментной печати призваны обеспечить как повышение качества окраски, в первую очередь устойчивость к трению и другим обработкам, так и улучшение технологичности и экологичности процесса, главным образом, за счет снижения энергетических затрат и использования экологически чистых препаратов.

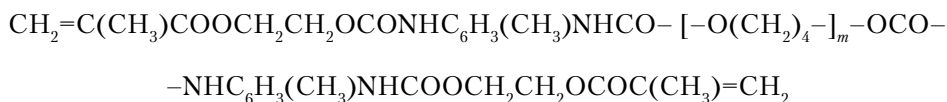
В последнее время широкое распространение в различных областях техники, особенно в полиграфии [1–3], получили УФ-краски (окрашенные олигомерные композиции). Преимущества данной технологии обусловлены высокой устойчивостью окраски, экономичностью, высокой экологичностью как самого процесса окраски, так и получающегося окрашенного пленочного покрытия [4–6].

В качестве связующего широко используются олигоуретанметакрилаты (ОУМА). Этот выбор обоснован несколькими причинами:

- доступностью ОУМА и потенциальной возможностью в широких пределах менять структуру, а следовательно, и свойства олигомера;
- хорошей адгезией полиуретанов к полимеру;
- мягкостью пленок полиуретанов и их высокой устойчивостью к физико-химическим воздействиям.

Для повышения светочувствительности печатной краски в композицию вводили триакриловый эфир триметилпропана (ТТМП) или диметакриловый эфир бутандиола (ДМАБ). В качестве фотоинициаторов, учитывая известные данные для других полимеризующихся систем [7], использовали ароматические кетоны, дикетоны, хиноны и другие ароматические соединения.

Основными компонентами отверждаемой олигомерной композиции являлись ОУМА со среднечисленной молекулярной массой  $M_n = 1400$ , синтезированный на основе олиготетрагидрофурана с концевыми толуиленизоцианатными группами в отделе полимеров и композиционных материалов ИХФ РАН:



и промышленный олигоуретандиметакрилат марки Акрол У-5003 ( $M_n = 5500$ ,  $\eta = 23\ 060$  мПа·с).

Сшивающими агентами служили триакриловый эфир триметилпропана (ТАМП):



и диметакрилатбутандиола (ДМАБ):



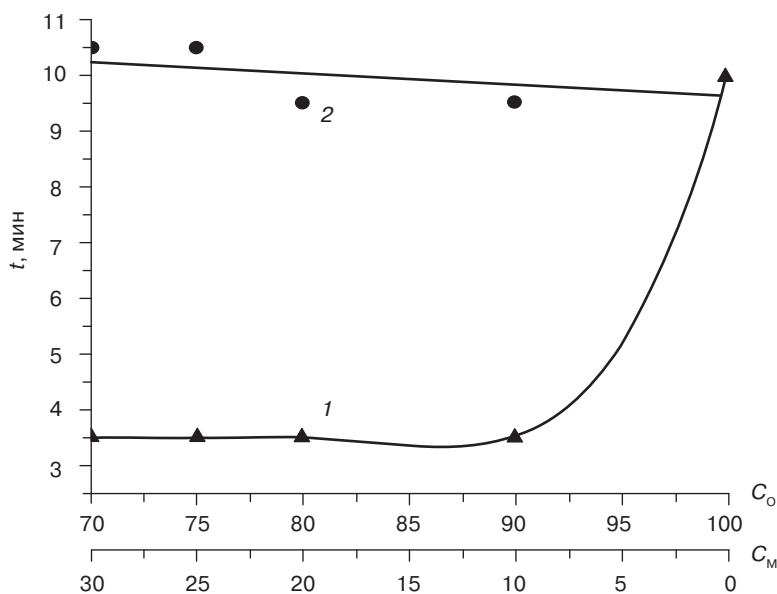
Промышленные образцы 2,6-ди-трет-бутилантрахинона (НИОПиК, Россия), 2-изобутилантрахинона (*J. Lovson Chemicals*, Англия) и фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксида (*Irgacure 819, Ciba*, Швейцария), использовались как фотоинициаторы.

Дисперсные красители желтый 3, желтый 43, желтый 6 З, желтый прочный 2К, желтый прочный 4К, красно-коричневый, оранжевый Ж, розовый 2 С, синий К, синий ПЭ, желтый 6 З ПЭ и желтый К производства «Чебоксарский химический комбинат», пигменты *Irgalite Blue NGA* и *Irgalite Yellow NGA* (*Ciba*, Швейцария), *Blue B* и *Yellow 2G* (*Minerva*, Италия), эмульгаторы *Dexidol LT7* — монозамещенный эфир олигоэтиленгликоля ( $n \sim 7$ ) и *n*-алканола ( $\text{C}_{12}$ – $\text{C}_{18}$ ), неионный, *Maranil A25IS n*-алкилбензолсульфонат натрия ( $\text{C}_{10}$ – $\text{C}_{13}$ ), анионный (Германия), додецилбензолсульфонат натрия, полиакрилат *Rhodoline DP 1120* (*Rhodia*, Франция), микротальк СМЕ-3К, пеногаситель *Antifoam W* (*Minerva*, Италия), а также загуститель *Alcoprint PT-XN* (*Ciba*, Швейцария) использовали непосредственно в том виде, в котором они были получены от производителей.

Образцы облучали светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000, снабженной водяным фильтром, или полным излучением лампы ДРТ-400.

Степень сшивания полимеризующейся композиции определяли по уменьшению оптической плотности валентных колебаний С=С–групп в ИК-области при  $816\ \text{см}^{-1}$ . Глубину фотоотверждения контролировали также по исчезновению липкости. За расходом фотоинициаторов и красителей следили по уменьшению оптической плотности в УФ- и видимой области. Кинетику расходования двойных связей, фотоинициаторов и красителей моделировали на ЭВМ. Интенсивность падающего на образцы света определяли, применяя в качестве химических актинометров поливинилхлоридные и полиэтиленовые пленки, содержащие бензофенон или 2,6-ди-трет-бутилантрахинон. В расчетах интенсивности использовали значения квантовых выходов расходования бензофенона в поливинилхлориде и полиэтилене 0,16 [8] и 0,20 [9] соответственно.

На светочувствительность фотоиницирующей системы оказывают влияние как природа фотоинициаторов, так и состав олигомер/мономерной композиции. В частности, время отверждения ОУМА, инициированного 2,6-ди-трет-бутилантахионом (3% масс.), составляет 10 мин. Введение в качестве сшивающего агента 10–30% ТГМП приводит к существенному снижению времени отверждения композиции — до 3,5 мин (рис. 5.1, кривая 1). Использование в качестве сшивающего агента ДМАБ в концентрации 10–20% позволяет лишь незначительно снизить время отверждения композиции. Дальнейшее повышение концентрации до 25–30% приводит к увеличению времени отверждения до 10,5 мин (рис. 5.1, кривая 2). Такое существенное различие в скорости отверждения связано, по-видимому, главным образом с сильным влиянием кислорода воздуха на полимеризацию композиции, содержащей ДМАБ, а также более низкой функциональностью этого сшивающего агента по сравнению с ТГМП.



**Рис. 5.1.** Зависимость времени отверждения от содержания олигомера  $C_o$  и сшивающего агента  $C_m$  для фотополимеризующейся композиции на основе ОУМА: 1 — ТГМП; 2 — ДМАБ

Облучение УФ-светом образцов, содержащих различные фотоинициаторы, в отсутствие красителей приводит к быстрому расходованию двойных связей (рис. 5.2) и исчезновению липкости вследствие сшивания композиции (табл. 5.1). Эффективность фотоинициаторов характеризовалась такими показателями, как начальные скорости  $V_p$ , квантовые выходы  $\Phi_p$  и константы скорости  $k_p$  расходования двойных связей, а также временем облучения до отверждения  $\tau_p$  неокрашенной композиции ОУМА/ТАМП (75:25), содержавшей различные фотоинициаторы в концентрации 4% масс. По эффективности фотоинициаторы существенно различаются: наиболее активными являются фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксид, а также

производные антрахинона и тиоксанта (рис. 5.2, кривые 1–4), а наименее активными — бензофенон и бензил (рис. 5.2, кривые 5 и 6).

Приведенные на рис. 5.2 результаты характеризуют именно активность фотоинициаторов, т. е. их способность генерировать в данных условиях свободные радикалы, так как оптические плотности всех данных образцов на длине облучения невелики и сопоставимы по величине, порядка 0,1. Точки на рис. 5.2 соответствуют экспериментальным данным; кривые 3, 6 получены по результатам расчетов по уравнению (1), кривые 1, 2 — по уравнению (2) при значениях  $k_p$ , приведенных в табл. 5.1.

**Таблица 5.1.** Эффективность фотоинициаторов при облучении УФ-светом неокрашенных полимерных композиций

Фотоинициаторы	$A_\infty/A_0$	$k_p, \text{с}^{-1}$	$V_p, \text{с}^{-1}$	$\Phi_p$	$\tau_p, \text{мин}$
Фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксид	0,29	0,36*	0,14	180	3,0
2,6-ди-трет-бутил-антрахинон	0,42	0,079*	0,032	32	3,5
2-изобутил-антрахинон	0,44	0,020	0,011	7,8	4,5
1-хлор-4-пропокситио-ксантон	0,41	0,011	0,0064	2,8	5,0
Бензофенон	0,094	0,0025	0,0022	7,3	9
Бензил	1,0	0,00068	0,00068	1,4	12

\* Константы скорости быстрой стадии.

Кинетика расходования двойных связей для процессов сшивания, инициированных 2-изобутилантахиноном, 1-хлор-4-пропокситиоксантаоном, бензофеноном или бензилом (рис. 5.2, кривые 3–6) удовлетворительно описывается уравнением реакции 1-го порядка вида

$$(A_t - A_\infty) = (A_0 - A_\infty) \exp(-k_p t), \quad (1)$$

где  $t$  — время облучения;  $k_p$  — константа;  $A_t$  — значение оптической плотности в данный момент времени  $t$ ;  $A_0$  и  $A_\infty$  — значения оптической плотности при  $t = 0$  и  $t \rightarrow \infty$  соответственно.

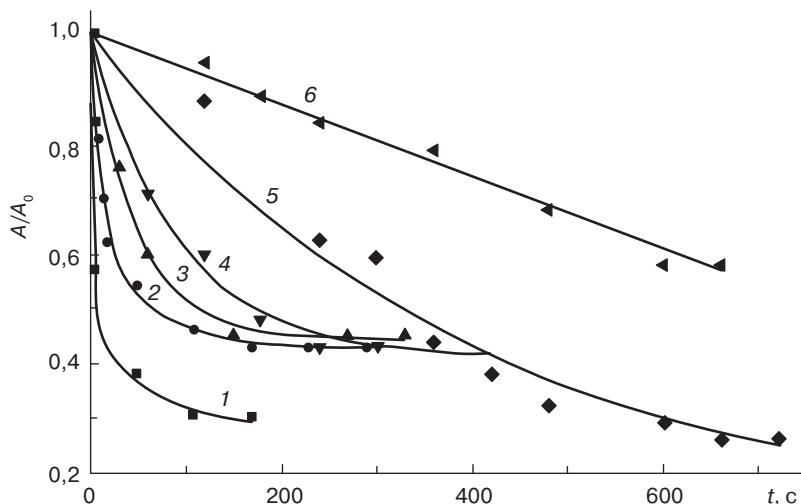
Необходимость введения величины  $A_\infty$  связана с необходимостью учета кинетического торможения процесса вследствие диффузионных ограничений миграции свободной валентности на глубоких стадиях, когда образец становится твердым.

В присутствии более активных фотоинициаторов — фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида и 2,6-ди-трет-бутилантахинона (рис. 5.2, кривые 1 и 2) кинетика процесса описывается суммой двух экспонент:

$$(A_t - A_\infty) = (A_0 - A_\infty) [a \exp(-k_{p1} t) + (1 - a) \exp(-k_{p2} t)], \quad (2)$$

где  $a$  и  $(1 - a)$  — относительные вклады более быстрого процесса с  $k_{p1}$  и более медленного с  $k_{p2}$  соответственно.

Как будет показано ниже, более сложный характер кинетики полимеризации в этих системах связан с необходимостью учета расходования фотоинициаторов. Отметим, что при резком различии величин констант  $k_p$ , относительных начальных скоростей  $v_p$  и квантовых выходов  $\Phi_p$  полимеризации (более чем на два порядка, табл. 5.1), различие значений времени облучения до отверждения  $\tau_p$  оказывается далеко не столь значительно (всего в 4 раза).



**Рис. 5.2.** Кинетические кривые расходования двойных связей (по изменению оптической плотности при  $816 \text{ см}^{-1}$ ) при облучении неокрашенных фотополимеризующихся композиций, содержащих фотоинициаторы: 1 — фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксид; 2 — 2,6-ди-трет-бутилантрахион; 3 — 2-изо-бутилантрахион; 4 — 1-хлор-4-пропокситиоксантон; 5 — бензофенон; 6 — бензил

Скорость расходования двойных связей пропорциональна концентрации фотоинициатора, поскольку оптическая плотность на длине волны облучения невелика. В соответствии с этим квантовый выход процесса является постоянной величиной и составляет в среднем  $29 \pm 7$ . Данный факт согласуется с тем, что квантовый выход превращения фотоинициатора (среднее значение  $0,55 \pm 0,06$ ) также не зависит от концентрации. Время облучения до отверждения композиции, естественно, уменьшается с ростом концентрации фотоинициатора, однако, лишь в области относительно небольших концентраций (1–3%). При дальнейшем повышении концентрации этот параметр уменьшается незначительно.

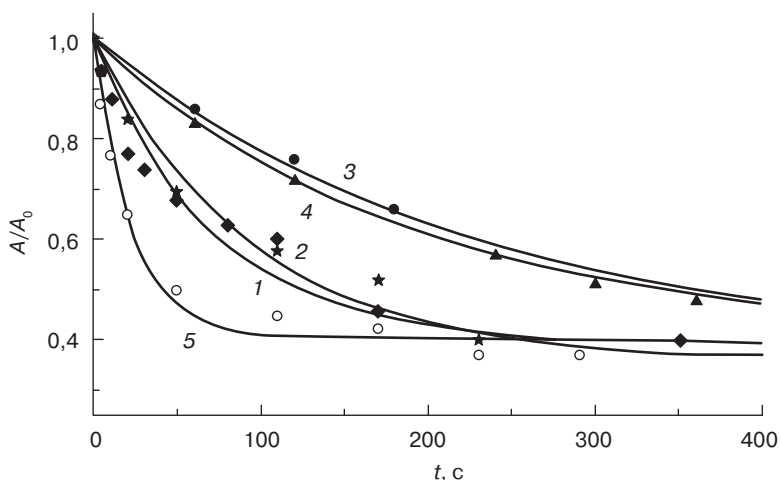
Было исследовано влияние дисперсных красителей на полимеризацию. Крашение с использованием отверждаемых под действием УФ-света олигомерных композиций открывает более широкие возможности использования красителей. В отличие от традиционных методов печати, когда используются преимущественно либо красители, имеющие хорошее сродство к окрашиваемому волокну, либо дисперсии пигментов, при печати УФ-красками, в принципе, можно использовать любые красители и пигменты.

Основная цель процесса окрашивания при печати УФ-красками — получить на поверхности полимера окрашенную пленку, причем окрашивание можно осуществить «в массе» путем использования молекулярно растворимых в олигомере (и в получающемся полимере) красителей или связующего как своеобразного клея, фиксирующего на поверхности волокна частицы пигмента, как это принято в обычных технологиях пигментной печати. Чем меньше размер частиц красителя, тем в меньшем количестве его надо использовать для получения заданного тона окраски и тем выше должна быть устойчивость окраски к трению и мокрым обработкам.

Имеется целый ряд патентов [10–13] по применению фотополимеризующихся красителей, а также отдельные патенты [14], в которых декларируется использование окрашенных дисперсными красителями олигомер/мономерных композиций для печати по полимерным материалам с использованием УФ-технологий. В качестве красителей применяли дисперсные красители различных классов.

Введение дисперсных красителей, как правило, приводит к существенному снижению начальной скорости полимеризации  $v_p$ , заметному увеличению времени облучения до отверждения композиции  $\tau_p$  и оказывает влияние на квантовые выходы  $\Phi_p$  полимеризации. В табл. 2 приведены данные для окрашенных композиций на основе ОУМА и ТТМП (75:25) при инициировании 2,6-ди-трет-бутилантрахиноном или фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфинноксидом (значения в скобках). Концентрация фотоинициатора составляла 3 % масс., облучение светом с  $\lambda = 365$  нм.

При этом кинетика процесса (рис. 5.3) достаточно хорошо описывается уравнением (1), соответствующим реакции 1-го порядка (рис. 5.3, кривые 1–4). Только в одном случае, в присутствии красителя желтого К, наблюдается биэкспоненциальная зависимость типа (2).



**Рис. 5.3.** Влияние дисперсных красителей на расходование двойных связей ( $816 \text{ см}^{-1}$ ) при фотоотверждении композиций на основе ОУМА и ТТМП (75:25), содержащих в качестве фотоинициатора 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (3 % масс.): 1 — синий К; 2 — оранжевый Ж; 3 — красно-коричневый; 4 — желтый К; 5 — без красителя

Предельная глубина полимеризации, определяемая соотношением  $A_{p\infty}/A_{p0}$ , при введении красителя меняется незначительно, что обусловлено достаточно низкими коэффициентами экранирования на длине волны облучения. В то же время соотношение  $A_{p\infty}/A_{p0}$  при отверждении окрашенных композиций, так же как и неокрашенных, в присутствии фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксида в ряде случаев заметно больше, чем в присутствии 2,6-ди-трет-бутилантрахинона. Это свидетельствует об общем характере зависимости предельной глубины полимеризации от структуры фотоинициатора, обусловленной механизмом его действия.

При более детальном анализе данных табл. 5.2 можно выделить следующие три наиболее важные особенности фотоотверждения окрашенных композиций:

– начальные скорости полимеризации  $v_p$  снижаются в присутствии ряда красителей существенно более резко (максимальный эффект до  $10^2$  раз), чем увеличиваются времена облучения до отверждения  $\tau_p$  (как правило, лишь в несколько раз);

**Таблица 5.2.** Влияние дисперсных красителей на относительные начальные скорости  $v_i$  и квантовые выходы  $\Phi_i$  полимеризации, а также времена отверждения окрашенных композиций на основе ОУМА и ТАМП (75:25) при иницировании 2,6-ди-трет-бутилантрахинона или фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксида (значения в скобках)

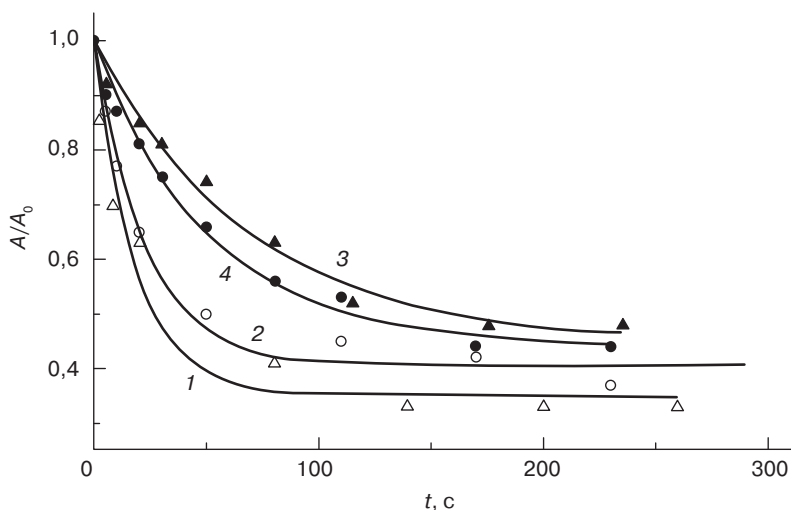
Дисперсный краситель	C, %	$A_{p\infty}/A_{p0}$	$v_p \cdot 10^3, c^t$	$\tau_p, \text{мин}$	$\Phi_p$	$\gamma$	$\Phi_{pc}^*$
Желтый З	1	—/0,75	0,23 (0,28)	9 (>25)	0,087 (0,10)	2,52 (3,00)	0,22 (0,3)
Желтый 4 З	0,32	0,32 (0,29)	14 (26)	3,5 (4)	8,8 (26)	1,42 (1,22)	12 (32)
Желтый 6 З	0,03	0,41 (0,35)	22 (19)	3,5 (4)	18 (21)	1 (1,20)	18 (25)
Желтый 6 З ПЭ	0,25	0,44 (0,45)	11 (8,0)	3,5 (4)	9,6 (9,6)	1,32 (1,17)	13 (11)
Желтый К	1	0,46 (0,7)	18 (11)	4 (6)	12 (7,3)	1,39 (1,25)	17 (9,1)
Желтый прочный 2К	0,41	0,40 (0,72)	3,2 (2,1)	6 (>27)	1,7 (1,3)	1,57 (1,45)	2,7 (1,9)
Желтый проч. 4К	0,47	—/(0,79)	42 (1,0)	10 (>24)	0,18 (0,5)	1,99 (1,70)	0,36 (0,85)
Красно-коричневый	0,69	0,37 (0,45)	2,8 (12)	7 (20)	1,7 (8,7)	1,42 (1,35)	2,4 (12)
Оранжевый Ж	0,33	0,36 (0,60)	6,8 (6,6)	8 (11)	4,1 (7,3)	1,44 (1,20)	5,9 (8,8)
Розовый 2 С ПЭ	1	0,44 (0,45)	10 (4,3)	4,5 (4,5)	26 (5,0)	1 (1,17)	26 (5,85)
Синий К	0,50	0,36 (0,64)	19 (22)	6 (>39)	16 (24)	1,30 (1,0)	21 (29)
Синий ПЭ	0,50	0,39 (0,49)	18 (23)	4 (17)	12 (32)	1,35 (1,15)	16 (37)
Без красителя	—	0,25 (0,32)	30 (110)	3,5 (3,0)	29 (175)	—/—	—/—

\*  $\Phi_{pc}$  ( $\Phi_{pc} = \gamma \Phi_p$ ) — скорректированное значение квантового выхода с учетом коэффициента экранирования  $\gamma$ .  $\Phi_p$  — квантовый выход полимеризации (относительная величина).



– влияние красителей на отверждение композиций, содержащих фенол-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксид, выражено значительно сильнее, чем на отверждение композиций, содержащих 2,6-ди-трет-бутилантахинон. Так, например, скорость полимеризации, инициированной фосфиноксидом, в присутствии красителя синий К, оранжевый Ж или желтый З снижается в 5,0, 17 или 390 раз, а инициированной антрахиноном – лишь в 1,6, 4,4, или 130 раз соответственно;

– масштабы изменения активности фотоинициаторов в присутствии красителей могут быть настолько большими, что это приводит к изменению соотношения их эффективностей: существенно более активный в отсутствие красителя фенол-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксид (рис. 5.4, кривые 1 и 2) в присутствии красителей становится заметно менее активным, чем 2,6-ди-трет-бутилантахинон (рис. 5.4, кривые 3 и 4).



**Рис. 5.4.** Влияние природы фотоинициатора на фотоотверждение композиций на основе ОУМА и ТТМП (75:25): 1, 3 — композиции, инициированные фенол-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксидом, неокрашенные и содержащие краситель дисперсный желтый 6 З ПЭ (0,25 %масс.) соответственно; 2, 4 — композиции, инициированные 2,6-ди-трет-бутилантахиноном, неокрашенные и содержащие краситель дисперсный желтый 6 З ПЭ (0,25 %масс.) соответственно

Из общих соображений можно полагать, что одним из главных механизмов влияния красителей на полимеризацию является экранирующее действие. В табл. 5.3 приведены значения коэффициентов экранирования  $\gamma$ , рассчитанные по известному из литературных данных [15] соотношению:

$$\gamma = [(A_1 + A_2)/A_1] \cdot [(1 - 10^{-A_1}) / (1 - 10^{-(A_1 + A_2)})], \quad (3)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  — оптические плотности неокрашенных образцов и образцов в присутствии красителей соответственно.

**Таблица 5.3.** Влияние красителей на время отверждения композиций на основе Акрола У и ТТМШ (75:25)

Фотоинициатор	Дисперсный краситель	$C_{кр}$ , %	$\tau_p$ , мин
2,6-ди-трет-бутилантрахинон	Оранжевый Ж	0,33	8
	Синий ПЭ	0,5	13
	Без красителя	—	5,5
Фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксид	Оранжевый Ж	0,33	11
	Синий ПЭ	0,5	18
	Без красителя	—	4,5

С учетом этих значений  $\gamma$  можно рассчитать скорректированные значения квантовых выходов полимеризации  $\Phi_{pc} = \gamma\Phi_p$ . Величины  $\Phi_{pc}$ , как правило, несколько выше значений  $\Phi_p$  (табл. 5.2), так как при расчетах фактически учитывается только то количество света, которое поглощается непосредственно фотоинициатором, а краситель рассматривается лишь как внутренний фильтр. Однако и значения  $\Phi_{pc}$  для большинства окрашенных систем существенно ниже, чем значения  $\Phi_p$  для неокрашенных, то есть большинство изученных красителей действует не только по механизму экранирования (как УФ-абсорберы), но и по химическим механизмам. Способность многих дисперсных красителей, в частности азокрасителей, взаимодействовать со свободными радикалами, достаточно хорошо известна [16] и является одной из основных причин высокой эффективности их применения в качестве светостабилизаторов полидиенов.

Необходимо отметить, что наблюдается достаточно хорошая качественная корреляция между влиянием красителей на полимеризацию в данных условиях и их светозащитным действием в полидиенах. Так, например, светостойкость полидиенов в присутствии азосоединений возрастает в ряду 3-метил-5-трет-бутил-6-гидроксиазобензол (аналог красителя желтого 6З) < 4-диметиламино-4'-нитроазобензол (дисперсный оранжевый Ж) < 4-гидрокси-3-метил-4'-бензолазо(азобензол) (желтый прочный 4К) [16], и в этом же ряду возрастает ингибирующее действие красителей в процессе полимеризации (см. табл. 5.2).

Обнаруженные закономерности влияния красителей на отверждение олигомерных композиций носят достаточно общий характер. Об этом свидетельствует, в частности, изменение ряда активности фотоинициаторов в присутствии красителей в композициях на основе Акрола У (см. табл. 5.3). Как и в композициях на основе ОУМА, фотоинициатор фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксид в отсутствие красителей заметно активнее, чем 2,6-ди-трет-бутилантрахинон,  $\tau_p^{\text{антрахинон}} / \tau_p^{\text{фосфиноксид}} = 1,2$  (см. табл. 5.2 и 5.3). В присутствии красителя оранжевого Ж величина  $\tau_p^{\text{антрахинон}} / \tau_p^{\text{фосфиноксид}}$  составляет лишь 0,7 (табл. 5.3), т. е. как и в композициях на основе ОУМА, 2,6-ди-трет-бутилантрахинон становится заметно эффективнее фосфиноксида (в этих композициях в присутствии того же красителя отношение  $\tau_p^{\text{антрахинон}} / \tau_p^{\text{фосфиноксид}}$  также составляет 0,7). Подчеркнем, что близкие по величине

эффекты наблюдаются в заметно отличающихся по светочувствительности композициях, поскольку в отсутствие красителей  $\tau_p^{\text{Акрол У}} / \tau_p^{\text{ОУМА}} \approx 1,5$ .

Расходование фотоинициаторов в присутствии красителей описывается зависимостями типа (1) и (2), характерными и для неокрашенных композиций. При этом эффекты торможения данного процесса на порядок меньше, чем реакции полимеризации, и не превышают 7–8 (табл. 5.4). Другой особенностью расходования фотоинициаторов является сопоставимое влияние красителей на скорость превращения различных по своей природе веществ (табл. 5.4). Концентрация фотоинициатора составляла 3 % масс., облучение светом с  $\lambda = 365$  нм.

**Таблица 5.4.** Влияние дисперсных красителей на расходование фотоинициаторов в присутствии 2,6-ди-трет-бутилантрахинона или фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксида (значения в скобках) в окрашенных композициях на основе ОУМА и ТТМП (75:25)

Дисперсный краситель	С, %	$A_{\text{ис}}/A_0$	$v_i \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$\Phi_p$	$\gamma$	$\Phi_{\text{pc}}^*$
Желтый З	1	0,66 (0,55)	0,47 (1,1)	0,020 (0,055)	2,52 (3,00)	0,050 (0,16)
Желтый 4 З	0,32	0,50 (0,046)	2,7 (14)	0,19 (2,0)	1,42 (1,22)	0,27 (2,4)
Желтый 6 З	0,03	0,63 (0,40)	53 (9,6)	1,0 (1,5)	1 (1,20)	1,0 (1,8)
Желтый 6 З ПЭ	0,25	0,45 (0,53)	2,5 (5,1)	0,25 (0,87)	1,32 (1,17)	0,33 (1,02)
Желтый К	1	0,56 (0,53)	1,6 (7,0)	0,11 (0,55)	1,39 (1,25)	0,15 (0,69)
Желтый прочный 2 К	0,41	0,47 (0,72)	1,3 (2,1)	0,073 (1,3)	1,57 (1,45)	0,11 (1,88)
Желтый прочный 4 К	0,47	0,29 (0,46)	0,63 (2,6)	0,028 (0,18)	1,99 (1,70)	0,056 (0,31)
Красно-коричневый	0,69	0,29 (0,48)	1,1 (3,0)	0,078 (0,31)	1,42 (1,35)	0,11 (0,42)
Оранжевый Ж	0,33	0,58 (0,21)	1,8 (6,6)	0,12 (1,0)	1,44 (1,20)	0,17 (1,2)
Розовый 2 С ПЭ	1	0,36 (0,49)	1,8 (5,2)	0,31 (1,9)	1 (1,17)	0,31 (2,22)
Синий К	0,50	0,49 (0,33)	1,9 (5,0)	0,17 (0,78)	1,30 (1,20)	0,22 (0,94)
Синий ПЭ	0,50	0,49 (0,38)	1,8 (8,3)	0,14 (1,6)	1,35 (1,15)	0,19 (1,84)
Без красителя	—	0,42 (0,45)	3,6 (8,8)	0,62 (2,0)	— (—)	— (—)

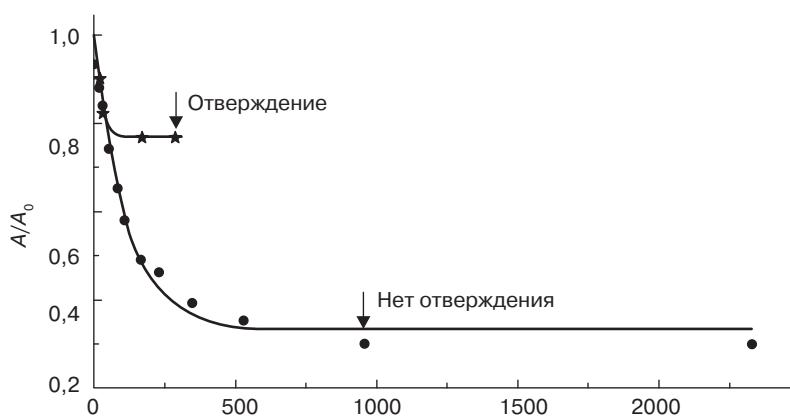
\* $\Phi_{\text{pc}}^*$  — ( $\Phi_{\text{pc}} = \gamma \Phi_p$ ) — скорректированное значение квантового выхода с учетом коэффициента экранирования  $\gamma$ .  $\Phi_p$  — квантовый выход полимеризации (относительная величина).

Уменьшение скорости расходования фотоинициаторов в присутствии красителей лишь частично обусловлено экранирующим действием (табл. 5.4). Об этом свидетельствует относительно небольшое увеличение значения скорректированного с учетом экранирования квантового выхода процесса  $\Phi_{\text{pc}}$  (ср. значения  $\Phi_{\text{pc}}$  и  $\Phi_p$  в табл. 5.4). Действие красителей сверх эффекта экранирования, по-видимому, обусловлено тушением возбужденных состояний фотоинициаторов по механизму переноса энергии, и этот процесс, естественно, приводит к снижению скорости образования свободных радикалов, т. е. к снижению скорости инициирования.

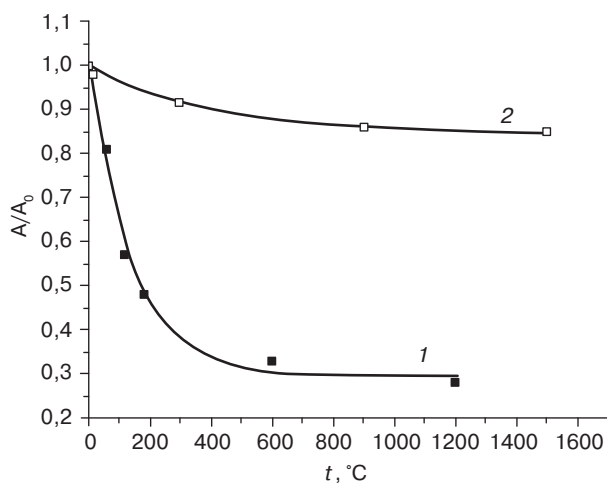
При облучении окрашенных композиций происходит изменение поглощения не только в УФ-области, но и в видимой области, особенно в области спектров поглощения красителей. Данные процессы в общем случае носят сложный характер и могут приводить к изменению формы полосы поглощения красителей.

Расходование красителей при фотоотверждении композиций также описывается уравнениями типа (1) и (2). Наиболее важными особенностями этого процесса являются следующие:

1. Скорость расходования красителя и предельная глубина его превращения, в существенной мере зависят от структуры красителя (рис. 5.5, 5.6 и табл. 5.5). Кривые изменения оптической плотности получены при облучении светом с  $\lambda = 365$  нм Hg-лампы ДРШ-1000. Облучению подвергали фотополимеризующуюся композицию на основе ОУМА и ТТМП (75:25), содержащую в качестве фотоинициатора фенол-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксид (3 %масс.). Наименее устойчивы красители, содержащие аминогруппу (желтый 43, желтый 2К, оранжевый Ж, розовый 2 С, синий К и синий ПЭ).



**Рис. 5.5.** Изменение оптической плотности в области максимума поглощения красителя: 1 — дисперсный синий К (0,5 %масс.); 2 — дисперсный желтый К (1 %масс.)



**Рис. 5.6.** Изменение оптической плотности в области максимума поглощения красителя: 1 — дисперсный желтый 2К (0,41 %масс.); 2 — дисперсный желтый 3 (1 %масс.)

2. Скорость и предельная глубина превращения красителя в существенной мере зависят также от природы фотоинициатора (рис. 5.7 и табл. 5.5). Для пяти из двенадцати изученных систем в присутствии фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксида краситель расходуется быстрее, чем в присутствии 2,6-ди-трет-бутилантрахинона, как, например, для дисперсного синего полиэфирного (рис. 5.7). Для четырех систем (красители желтый 3, желтый прочный 4К, оранжевый Ж и красно-коричневый) расходование красителя практически не зависит от природы фотоинициатора. Лишь один краситель, розовый 2 С, несколько быстрее расходуется в присутствии 2,6-ди-трет-бутилантрахинона. Красители желтый 6 З и желтый К наиболее устойчивы и заметно не расходуются в присутствии любого из изученных фотоинициаторов.

На рис. 5.7 представлены кривые зависимости расходования красителя дисперсного синего ПЭ (0,5 % масс.) от природы фотоинициатора при облучении светом с  $\lambda = 365$  нм Hg-лампы ДРШ-1000 фотополимеризующейся композицией на основе ОУМА и ТТМП (75:25).

**Таблица 5.5.** Относительные скорости ( $v_d$ ) и квантовые выходы ( $\Phi_d$ ) расходования красителей в процессе фотоотверждения композиций на основе ОУМА и ТТМП (75:25), инициированном 2,6-ди-трет-бутил-антрахиноном или фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксидом (значения в скобках).

Дисперсный краситель	C, %	$A_{dz}/A_{d0}$	$v_d \cdot 10^3, c^{-1}$	$\Phi_d$	$\gamma$	$\Phi_{dc}$
Желтый 3	1	0,86 (0,85)	0,56 (0,39)	0,0094 (0,0064)	2,52 (3,00)	0,024 (0,019)
Желтый 4 З	0,32	* (0,43)	* (30)	* (0,41)	1,42 (1,22)	* (0,50)
Желтый 6 З	0,03	* (0,068)	* (14)	* (0,032)	1 (1,20)	* (0,038)
Желтый 6 З ПЭ	0,25	* (0,78)	* (44)	* (—)	1,32 (1,17)	* (—)
Желтый К	1	0,87 (0,77)	16 (12)	* (*)	1,39 (1,25)	* (*)
Желтый прочный 2 К	0,41	* (0,29)	* (4,9)	* (0,055)	1,57 (1,45)	* (0,080)
Желтый прочный 4 К	0,47	0,57 (0,57)	2,0 (1,5)	0,015 (0,013)	1,99 (1,70)	0,030 (0,022)
Красно-коричневый	0,69	0,59 (0,85)	1,6 (0,58)	0,022 (0,0064)	1,42 (1,35)	0,031 (0,0086)
Оранжевый Ж	0,33	0,57 (0,75)	2,8 (1,5)	0,026 (0,020)	1,44 (1,20)	0,037 (0,024)
Розовый 2 С ПЭ	1	0,90 (0,58)	5,1 (0,47)	0,22 (0,14)	1 (1,17)	0,22 (0,16)
Синий К	0,5	0,49 (0,29)	3,1 (6,9)	0,050 (0,15)	1,30 (1,20)	0,065 (0,18)
Синий ПЭ	0,5	0,86 (0,69)	1,4 (10)	0,078 (0,23)	1,35 (1,15)	0,011 (0,26)

\* Отсутствие значений в графе  $v_d$  свидетельствует о высокой устойчивости красителей.

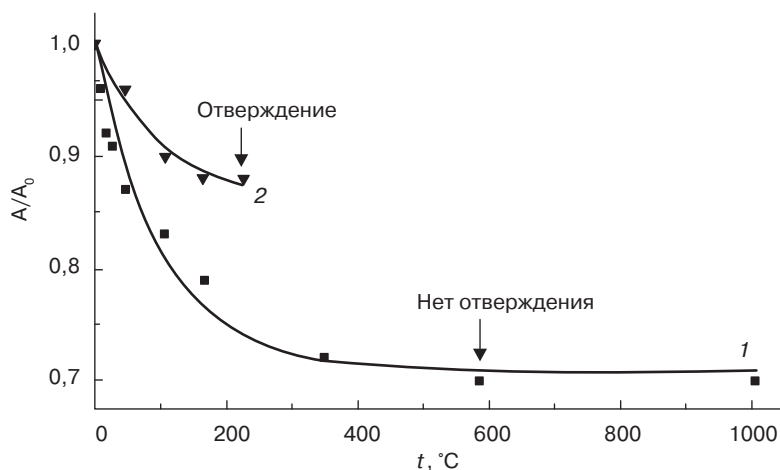
Экранирование не является фактором, определяющим расходование красителей, аналогично тому, как это было отмечено выше для процессов полимеризации и превращения инициатора (ср. значения  $\Phi_d$  и  $\Phi_{dc}$ , рассчитанные с учетом известного коэффициента экранирования  $\gamma$  в табл. 5.5). В табл. 5.5 приведены данные, характеризующие относительные скорости  $v_d$  и квантовые выходы  $\Phi_d$  расходования красителей в процессе фотоотверждения композиций на основе ОУМА и ТТМП (75:25), иниции-

рованном 2,6-ди-трет-бутил-антрахиноном или фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксидом (значения в скобках). Концентрация фотоинициатора 3 %масс. Облучение светом с  $\lambda=365$  нм Hg-лампы ДРШ-1000.

Наблюдается корреляция между скоростью превращения красителей и их влиянием на расходование двойных связей. Например, красители желтый 4 З, желтый 6 З, желтый 6 З ПЭ и желтый К при иницировании 2,6-ди-трет-бутилантахиноном мало расходуются сами и лишь в небольшой степени снижают квантовый выход превращения двойных связей (табл. 5.3 и 5.5), в отличие от желтого прочного 4 К, который превращается достаточно быстро и сильно тормозит полимеризацию.

Полученные данные свидетельствуют о том, что влияние красителей на фотоотверждение олигомер/мономерных композиций обусловлено одновременно несколькими механизмами:

- поглощением фотохимически активного света (экранированием);
- взаимодействием с инициатором, вызывающим снижение скорости его расходования и, следовательно, скорости иницирования;
- ингибированием полимеризации вследствие взаимодействия со свободными радикалами, что приводит к расходованию красителей.



**Рис. 5.7.** Зависимость расходования красителя дисперсный синий ПЭ (0,5 %масс.) от природы фотоинициатора при облучении светом с  $\lambda = 365$  нм Hg-лампы ДРШ-1000 фотополимеризующейся композиции на основе ОУМА и ТТМП (75:25): 1 – фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксид; 2 – 2,6-ди-трет-бутилантахинон (3 %масс.)

Учет изменения ряда активности фотоинициаторов в присутствии красителей и влияние природы фотоинициаторов на расходование красителей при фотоотверждении композиций позволяет разработать оптимальные составы окрашенных композиций, обладающие достаточно высокой светочувствительностью и сохраняющие окраску в процессе фотоотверждения. Использование в качестве фотоинициатора 2,6-ди-трет-бутилантахинона, а в качестве красителей соединений, не содержащих

в *n*-положении amino- или гидроксигруппы (например, красителей желтый 4 З или желтый 6 З), позволяет осуществлять процесс с высоким квантовым выходом, близким по величине к квантовому выходу для неокрашенных композиций, и получать материал с окраской, практически не отличающейся от окраски исходной композиции.

В табл. 5.6 приведены данные по устойчивости окраски при печати составами на основе ОУМА и красителя дисперсный синий К. Видно, что устойчивость окраски является очень высокой и к мокрым обработкам и, что особенно важно, к трению. Общим недостатком окрасок, получаемых с использованием дисперсных красителей, является относительно низкая устойчивость к действию света, не превышающая, как правило, 4 баллов по 8-балльной шкале. В связи с этим актуальным представляется исследование композиций с использованием органических пигментов, характеризующихся высокой светостойкостью.

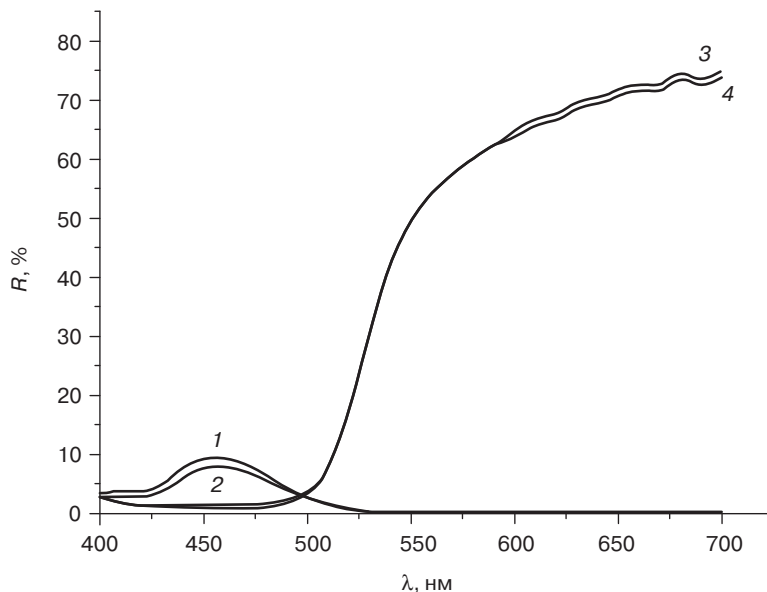
**Таблица 5.6.** Устойчивость окраски к физико-химическим воздействиям при печати УФ-красками на основе ОУМА и дисперсного красителя желтый 6 З, баллы

Время облучения, мин	Физико-химическое воздействие						
	Стирка	Дистиллированная вода	«Пот»	Глажение	Органический растворитель	Сухое трение	Мокрое трение
1	4/4	5/4	5/4	5/5	5/4	4/2	4/3
3	5/4	5/4	5/4	5/5	5/4	5/4	5/4
10	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5

Введение органических пигментов (*Irgalite Blue NGA* и *Irgalite Yellow NGA*) в концентрации до 2 %масс. не приводит к заметному изменению скорости отверждения композиций на основе ОУМА, оцениваемой по исчезновению липкости. Дополнительные компоненты — микротальк СМЕ-ЗК, используемый в качестве наполнителя в концентрации до 14%, и пеногаситель *Antifoam W*, введение которого необходимо для осуществления стадии смешения компонентов, также практически не влияют на время отверждения. В процессе отверждения окраска образцов меняется незначительно (рис. 5.8), причем это небольшое изменение связано, главным образом, с изменением яркости. Это выгодно отличает УФ-краски, содержащие пигменты, от аналогичных красок с дисперсными красителями. Фотоотверждение проводили под действием излучения лампы *LHN-400* в течение 5 мин. В качестве фотоинициатора использовали фотоинициатор 2,6-ди-трет-бутилантахинон (3 %масс.).

Ткани, окрашенные разработанными композициями, характеризуются высокой устойчивостью окраски практически ко всем видам физико-химического воздействия даже при относительно небольшом времени облучения. В табл. 5.7 приведены характерные результаты, полученные для УФ-краски на основе Акрола У и синего пигмента *Irgalite Blue NGA*. Видно, что единственным исключением, как и для большинства других «обычных» печатных красок, является низкая устойчивость к сухому трению. Использование в качестве основы связующего ОУМА и увеличение времени

облучения приводит к улучшению показателей, и для краски на основе ОУМА уже через 3 мин удается достигнуть устойчивости окраски, соответствующей степени «особо прочная» по ГОСТ 29298–2005 (табл. 5.7, значения в скобках). Устойчивость окраски к действию света также является достаточно высокой и составляет 6 баллов по 8-балльной шкале, при этом изменения собственно цвета образца практически незаметно, окраска становится лишь несколько тусклее.



**Рис. 5.8.** Спектры отражения до (1, 3) и после (2, 4) фотоотверждения ткани с УФ-краской на основе композиций ОУМА и ТАМП (75:25), содержащих пигменты: 1, 2 — *Irgalite Blue NGA* (синий); 3, 4 — *Irgalite Yellow SBA* (желтый)

**Таблица 5.7.** Устойчивость окраски к физико-химическим воздействиям при печати УФ-красками на основе Акрола У и синего пигмента или ОУМА и синего пигмента (значения в скобках), баллы

Время облучения, мин	Физико-химическое воздействие						
	Стирка	Дистиллированная вода	«Пот»	Глажение	Органический растворитель	Сухое трение	Мокрое трение
1	5/5 (5/5)	5/4 (5/4)	5/4 (5/4)	5/5 (5/5)	4/4 (4/4)	4/2 (4/2)	5/4 (5/4)
2	5/5 (5/5)	5/4 (5/4)	5/4 (5/4)	5/5 (5/5)	4/4 (4/4)	4/2 (4/3)	5/4 (5/4)
3	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	5/4 (5/4)	4/3 (5/4)	5/4 (5/4)
4	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	5/4 (5/4)	4/3 (5/4)	5/4 (5/4)
5	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	5/4 (5/5)	4/3 (5/4)	5/4 (5/4)
6	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	4/3 (5/4)	5/4 (5/4)
10	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	4/4 (5/4)	5/4 (5/4)



Аналогичные результаты по всем показателям, за исключением устойчивости к действию света, получены и для красок, содержащих желтый пигмент *Irgalite Yellow NGA*. Устойчивость к действию света желтых образцов несколько выше, чем синих, и достигает 7 баллов, т. е. и по этому показателю соответствует степени «особо прочная».

Данные, приведенные в табл. 5.7, соответствуют темному тону окраски. Для образцов, окрашенных в средние и светлые тона путем уменьшения количества нанесенной на ткань краски того же состава, устойчивость окраски к трению повышается на 0,5–1 балл (по закрашиванию белой ткани). Следовательно, и в этих случаях степень устойчивости окраски соответствует «особо прочной».

Окрашивание с использованием УФ-красок приводит к существенному повышению физико-механических характеристик материала (табл. 5.8). Заметно, в 1,7 раза, возрастает прочность и более чем в 18 раз — стойкость к истиранию. Облучение проводили лампой ДРТ-400 в течение 10 мин, в качестве фотоинициатора использовали 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (3 %масс.).

**Таблица 5.8.** Физико-механические характеристики ткани (бязь), окрашенной УФ-краской на основе ОУМА и ТАМП (75:25), содержащей пигмент *Irgalite Yellow SBA* (желтый)

Образец	Разрывная нагрузка, Н		Удлинение, %		Стойкость к истиранию по х/б системе, цикл
	основа	уток	основа	уток	
Напечатанный УФ-краской с ОУМА	712	432	2,6	17	> 100 000
Исходный	412	250	4,8	28	5347

Реологические характеристики печатных красок на основе ОУМА соответствуют основным требованиям, которым должны удовлетворять составы, предназначенные для нанесения на ткани как с использованием машин с гравировальными валами, так и с использованием сетчатых шаблонов.

Из полученных данных следует, что зависимость градиента скорости  $\gamma$  от напряжения сдвига  $\tau$ , как и для других печатных красок [8], соответствует уравнению Оствальда-де-Вила (4)

$$\tau = \eta \gamma^m, \quad (4)$$

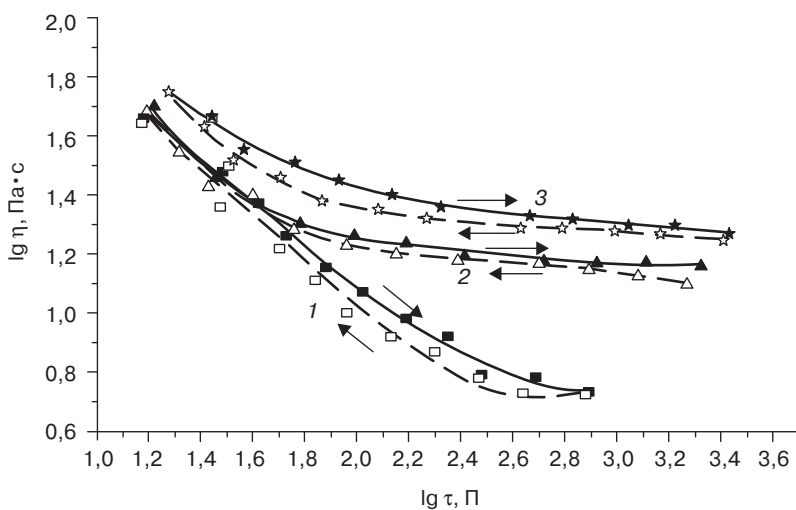
или в логарифмическом виде

$$\lg \gamma = (1/m) \lg \tau - (1/m) \lg \eta, \quad (5)$$

где  $\tau$  — напряжение сдвига, Па;  $\eta$  — вязкость, Па·с;  $\gamma$  — градиент скорости,  $\text{с}^{-1}$ ;  $m$  — индекс течения.

Рассчитанные из наклона прямых зависимостей  $\lg \gamma$  от  $\lg \eta$  в соответствии с уравнением (5) величины индекса течения  $m$  для красок на основе ОУМА и Акрола У близки и составляют 0,84 и 0,83 соответственно.

На рис. 5.9 в логарифмическом виде представлены зависимости вязкости  $\eta$  от напряжения сдвига  $\tau$  при различных градиентах скоростей  $\dot{\gamma}$ , зарегистрированные как в режиме увеличения (сплошная линия), так и в режиме уменьшения  $\tau$  (пунктир). Полученные результаты свидетельствуют о том, что печатные краски этого типа относятся к неньютоновским структурированным системам, так как их вязкость зависит как от напряжения сдвига, так и от скорости сдвига для печатных УФ-красок, содержащих в качестве фотоинициатора 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (3 % масс.). Краски являются аномально вязкими и ведут себя как псевдопластические жидкости, поскольку с ростом скорости сдвига наблюдается снижение их эффективной вязкости.



**Рис. 5.9.** Изменение вязкости  $\eta$  при увеличении (сплошные линии) и уменьшении (пунктир) напряжения сдвига  $\tau$  для печатных УФ-красок: 1 — на основе Акрола У и ТТМП (75:25); 2 — на основе ОУМА и ТТМП (75:25)

Наличие гистерезисных петель при неустановившихся режимах течения обычно принято объяснять протеканием релаксационных процессов, являющихся результатом наложения упруго-эластических деформаций системы на процесс ее течения. Так как кривые 1 и 2 на рис. 5.9 получены в условиях установившегося режима течения, когда все релаксационные процессы закончены, появление гистерезисных петель может являться лишь следствием разрушения структуры и низкой скорости тиксотропного восстановления данной системы, не успевающей или не способной полностью восстанавливать структуру при данных значениях градиента скорости  $\dot{\gamma}$ .

Таким образом, разработанные УФ-краски для печати по полимерам обладают практически такой же светочувствительностью, что и исходные фотополимеризующиеся композиции на основе олигоуретанметакрилатов. В отличие от композиций, содержащих дисперсные красители, составы на основе пигментов сохраняют цвет и не изменяют тон окраски в процессе фиксации на полимере. Колорирование

с использованием УФ-красок на основе олигоуретанметакрилатов приводит к существенному улучшению физико-механических характеристик полимера. Определенные недостатки таких УФ-красок связаны с трудностями использования традиционного оборудования для печати, рассчитанного на использование водных составов с регулируемой вязкостью, а также с невозможностью использования «обычных» пигментов, выпускаемых в форме паст. Эти недостатки удается преодолеть, применяя эмульсионные УФ-краски.

Эмульсионные УФ-краски получены путем механического или ультразвукового диспергирования «обычных» УФ-красок на основе ОУМА в водных растворах ПАВ. Для регулирования вязкости таких дисперсий в них вводится акрилатная загустка. Показано, что такие краски являются аномально вязкими и ведут себя как псевдопластические структурированные системы, способные к быстрому тиксотропному восстановлению.

Реологические характеристики эмульсионных красок заметно отличаются от «обычных» УФ-красок и близки к характеристикам традиционно используемых эмульсионных загусток. Рассчитанная в соответствии с уравнением (5) величина индекса течения  $m$  для эмульсионной краски на основе ОУМА составляет 0,25, что значительно меньше, чем для «обычной» УФ-краски на основе этого связующего ( $m = 0,84$ ), но сопоставимо со значением индекса для традиционно используемых эмульсионных загусток ( $m \approx 0,26$ ).

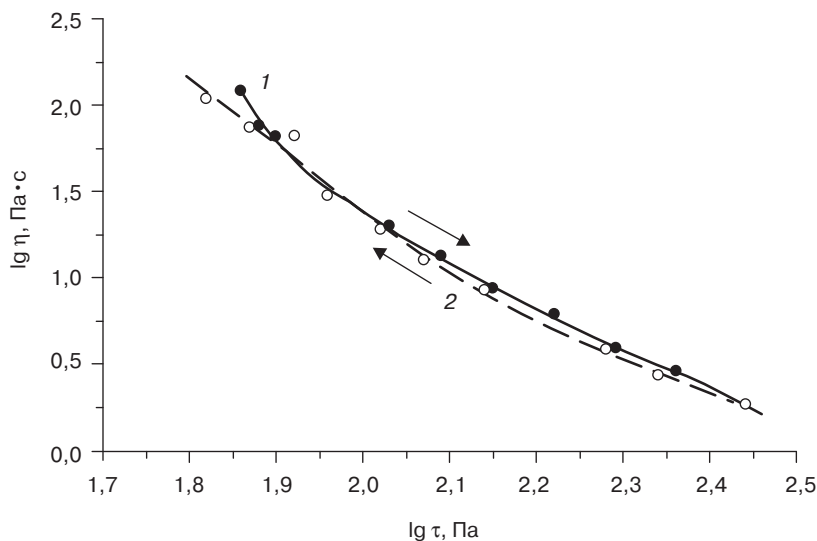
На рис. 5.10 в логарифмическом виде представлена зависимость вязкости от напряжения сдвига  $\tau$  при различных значениях градиента скоростей  $\dot{\gamma}$ , зарегистрированная как в режиме увеличения (сплошная линия), так и уменьшения  $\tau$  (пунктир). Зависимости получены для эмульсионной печатной УФ-краски на основе ОУМА (9%), содержащей дополнительно 3% ТАМП, 0,48% 2,6-ди-трет-бутилантахинона, 2% пигмента *Irgalite Blue NGA*, 1,8% ПАВ, 0,3% пеногасителя и 1,8% загустителя. Пунктирная линия отвечает обратному ходу кривой течения при разгрузке и характеризует способность краски к тиксотропному восстановлению. Совпадение зависимостей при увеличении и уменьшении  $\tau$  указывает на практически полное отсутствие явления гистерезиса, что свидетельствует о тиксотропности изучаемой системы в данном диапазоне изменения  $\dot{\gamma}$ . В этом отношении эмульсионная краска качественно отличается от аналогичной «обычной» УФ-краски, для которой гистерезисные явления выражены достаточно ярко.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что эмульсионные печатные краски на основе ОУМА относятся к неньютоновским жидкостям, так как их вязкость сильно зависит от напряжения сдвига. Краски являются аномально вязкими и ведут себя как псевдопластические жидкости, поскольку с ростом скорости сдвига наблюдается снижение их эффективной вязкости.

Применение эмульсионной УФ-краски позволяет существенно повысить гигроскопичность по сравнению с «обычной» краской, получаемой простым смешением ОУМА, сшивающего агента, фотоинициатора и пигмента. Для ткани, окрашенной эмульсионной краской на основе ОУМА и желтого пигмента, гигроскопичность составляет 16,6%, что почти в 2 раза выше, чем для образца, окрашенного аналогичной «обычной» краской на основе такого же связующего и пигмента (9,6%), и даже

несколько выше, чем для неокрашенной ткани (14,3%). Последнее обстоятельство может быть обусловлено наличием в эмульсионной УФ-краске значительных количеств ПАВ и загустителя, имеющих ярко выраженные гидрофильные свойства.

Использование эмульсионной УФ-краски приводит также к существенному улучшению грифа материала.



**Рис. 5.10.** Изменение вязкости  $\eta$  при увеличении (1) и уменьшении (2) напряжения сдвига  $\tau$  эмульсионной печатной УФ-краски на основе ОУМА (9%)

Напечатанные с помощью эмульсионных УФ-красок ткани характеризуются достаточно высокой устойчивостью к физико-химическим воздействиям (табл. 5.9).

**Таблица 5.9.** Устойчивость окрасок к физико-химическим воздействиям при печати эмульсионными УФ-красками на основе Акрола У и желтого пигмента, ОУМА и желтого пигмента (значения в скобках), баллы

Время облучения, мин	Физико-химическое воздействие						
	Стирка	Дистиллированная вода	«Пот»	Глажение	Органический растворитель	Сухое трение	Мокрое трение
1	4/4 (4/4)	5/4 (4/3-4)	5/4 (4/3-4)	5/5 (5/5)	5/4 (5/4)	4/2 (4/3)	4/3 (4/3)
3	5/4 (5/4)	5/4 (5/4)	5/4 (5/4)	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	4/2 (4/3)	5/3 (5/3)
10	5/4 (5/4)	5/4 (5/4)	5/4 (5/4)	5/5 (5/5)	5/5 (5/5)	4/3 (4/3)	5/3 (5/3)

Замена порошков пигментов на пигменты в форме пасты приводит к значительному повышению устойчивости окраски, причем этот эффект достигается при

сопоставимом содержании пигментов (в расчете на сухое вещество). Особенно важным представляется изменение устойчивости окраски к сухому трению до высоких значений (5/4) даже для темных тонов.

Устойчивость окраски к действию света при использовании эмульсионных красок остается такой же высокой, как и для «обычных» УФ-красок, и составляет 6 и 7 баллов по 8-балльной шкале для композиций на основе Акрола У и ОУМА соответственно.

Физико-механические характеристики материалов, окрашенных с использованием эмульсионных УФ-красок, заметно улучшаются (табл. 5.10), однако наблюдаемые эффекты меньше, чем для «обычных» УФ-красок. Различие представляется вполне естественным, учитывая существенно меньшее содержание связующего в эмульсионной краске сопоставимого объема, а также возможное отрицательное влияние эмульгирующей системы и загустителя на структуру и прочность сетки, образующейся при фотоотверждении связующего. В качестве фотоинициатора использован 2,6-ди-трет-бутилантахинон (3 %масс.). Облучение проводили лампой ДРТ-400 в течение 10 мин.

**Таблица 5.10.** Физико-механические характеристики ткани (бязь), окрашенной эмульсионной УФ-краской на основе ОУМА и ТАМП (75:25), содержащей пигмент *Blue B* (синий)

Образец	Разрывная нагрузка, Н		Удлинение, %		Стойкость к истиранию по х/б системе, цикл
	по основе	по утку	по основе	по утку	
Напечатанный УФ-краской с ОУМА	498	307	5	29	16160
Исходный	412	250	4,8	28	5347

## УФ-краски

Ультрафиолетовые краски, представляющие собой окрашенные пигментами или красителями олигомер/мономерные композиции, используются в настоящее время в различных отраслях промышленности, но особенно широкое применение они нашли в полиграфии [17, 18].

УФ-краски разработаны для всех стандартных видов печати, а также для струйной печати [19].

К основным преимуществам использования УФ-красок относят:

1. Мгновенное высыхание или отверждение красок под воздействием УФ-излучения и, следовательно, возможность немедленной послепечатной обработки.
2. Отсутствие летучих растворителей, что обеспечивает высокую экологичность процесса. Значительно меньше проблем с запахом, в том числе с остаточным.
3. Высокие эксплуатационные свойства красочных пленок. Из-за сшитой сетчатой структуры отвержденные полимеры имеют, как правило, высокую стойкость к истиранию, воде, многим реагентам. Комплекс свойств у разных красок различен.
4. Постоянная вязкость в процессе печати. Стабильность физических свойств УФ-красок исключает необходимость в постоянном контроле вязкости краски.

5. Снижение энергетических затрат на сушку по сравнению с тепловыми сушильными устройствами.
6. Отсутствие или только небольшое нагревание запечатываемого материала в процессе печати.
7. Компактность оборудования [20].

Однако помимо преимуществ, УФ-отверждаемые краски имеют ряд недостатков.

К ним относятся:

1. Относительно высокая стоимость, что связано, прежде всего, с небольшой долей их использования в общем объеме потребляемых красок.
2. Сушильные устройства для них технически очень сложные. Для удаления образующегося в ходе работы УФ-ламп озона печатная машина должна иметь фильтры и вытяжную систему [21].

Печать пигментами находит широкое применение благодаря ряду своих преимуществ. Однако, учитывая и недостатки пигментной печати, эта сфера является одной из важных для промышленного применения технологии УФ-отверждения, которая в этой области мало исследована. УФ-отверждаемые технологии используются уже во многих промышленных отраслях по причине низкого потребления энергии, быстрой и надежной фиксации, малых загрязнений окружающей среды, компактности и др. [22, 23].

В исследовательской работе [24] была разработана УФ-отверждаемая композиция для печати по текстильным материалам. В ней отмечалась важность выбора универсальной фотоиницирующей системы. В другой работе [25] авторы, опираясь на полученные результаты, сделали вывод о том, что данная техника печатания представляется весьма перспективной, и благодаря ей открываются новые возможности для УФ-отверждаемых технологий в области текстильной отделки.

В работе [26] синтезирован УФ-отверждаемый биндер на основе смеси полиэтиленгликоля 1000 и 2000 с гидроксиэтилакрилатом, который в дальнейшем был использован в печатной краске. Исследования показали, что приготовленный биндер обладает низкой вязкостью (0,0042 Па·с). Высокие цветовые устойчивости, также как и все остальные устойчивости, достигаются при увеличении концентрации используемого биндера. Полиуретанметакрилат, основанный на смеси полиэтиленгликолей 1000 и 2000, может быть безопасно использован как УФ-отверждаемый биндер в струйной печати и в процессе пигментной печати.

**Состав УФ-красок.** Основной частью рассматриваемых красок является фотополимеризующаяся композиция (ФПК), которая и определяет сам факт отверждения краски под действием УФ-излучения и связанные с этим преимущества. Пигмент, как правило, идентичен используемому в других типах красочных систем.

Тип пигмента определяет: оптические свойства в УФ-излучении, стойкость при хранении в составе связующего УФ-красок. Насыщенность краски зависит от чистоты цвета пигмента и степени взаимодействия пигмента с ФПК. Современные технологии позволили производить пигменты, размеры частиц которых стали меньше, чем прежде; подбирать состав краски так, чтобы взаимодействие пигмента с ФПК давало более насыщенный цвет. Высокое содержание пигмента позволяет добиться высокой насыщенности слоя при его малой толщине.

Компонентами ФПК, оказывающими значительное влияние на печатно-технические характеристики и качество красок, являются мономер, олигомер и фотоинициатор.

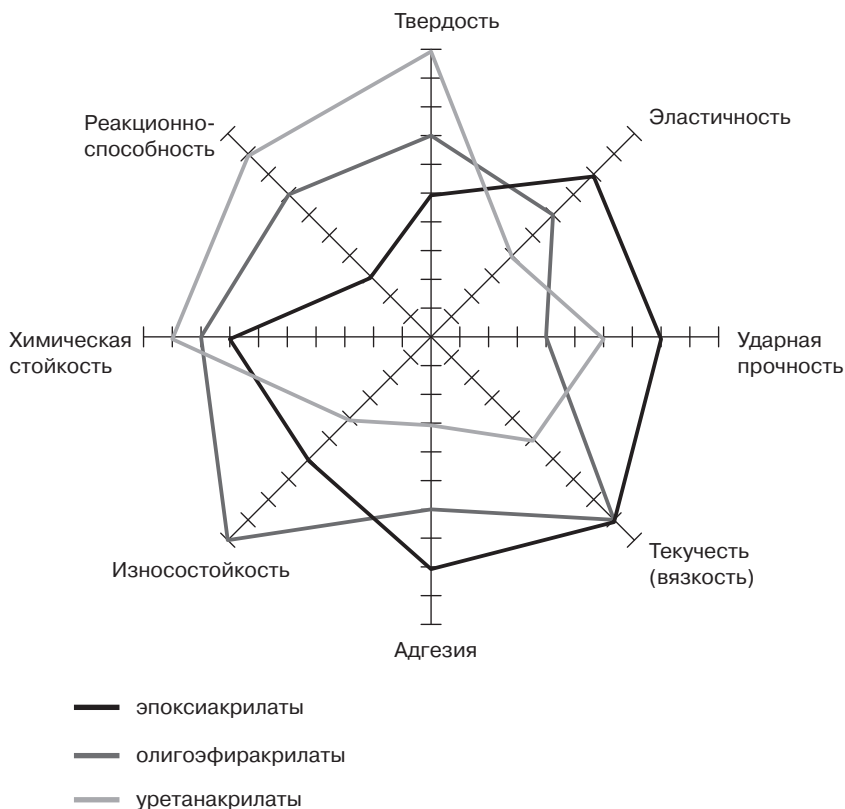
**Мономеры.** Как правило, это органические вещества небольшой молекулярной массы и малой вязкости. В значительной степени эти низкомолекулярные соединения схожи с растворителями обычных красок, но только с одной принципиальной разницей: они не являются летучими соединениями, не удаляются из краски при сушке, а также наравне с олигомерами полимеризуются, формируя единую высокомолекулярную структуру твердой красочной пленки, для чего мономеры имеют такие же акрилатные группы. Естественно, что в силу указанных причин мономеры влияют на физико-химические и механические свойства красочных пленок (табл. 5.11).

**Таблица 5.11.** Реакционно-способные мономеры-разбавители для УФ-красок

Группа мономеров	Характеристика
<b>Монофункциональные (одна C=C-связь)</b>	
2-гидроксиэтилакрилат $\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$	Низковязкие эффективные разбавители, способствующие улучшению адгезии и эластичности. Существенно снижают реакционную способность УФ-красок. Как правило, обладают наибольшим раздражающим действием
<i>n</i> -бутилакрилат $\text{C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$	
метоксиэтилакрилат $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$	
<b>Дифункциональные (две C=C-связи)</b>	
1,6-гександиолиадиакрилат (ГДА) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$	Средняя разбавляющая способность, средняя реакционная способность. Способствуют
Дипропиленгликольдиакрилат (ДПГДА) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$	
Трипропиленгликольдиакрилат (ТПГДА) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$	улучшению эластичности и снижению жесткости и хрупкости красочных или лаковых пленок
Полиэтиленгликольдиакрилаты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$	
Диметакрилат триэтиленгликоля $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CHO})_3\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	
<b>Трифункциональные мономеры (три C=C-связи)</b>	
Триметилпропантриакрилат $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{OC}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$	Очень высокая реакционная способность, но низкая эффективность как разбавителей. Придают лакам и краскам твердость, хрупкость, высокую тепло- и химическую стойкость
Триакилатпентаэритрит $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2\text{HOCH}_2-\text{CCH}_2\text{OC}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$	





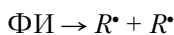


**Рис. 5.12.** Сравнение различных УФ-олигомеров по свойствам, придаваемым красочным покрытиям

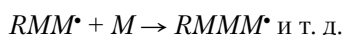
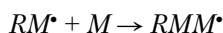
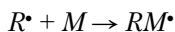
**Фотоинициаторы.** Представляют собой органические вещества, инициирующие реакцию полимеризации мономера и олигомера и обеспечивающие таким образом переход композиции из жидкого состояния в твердое, с пространственно-сетчатой сшитой структурой.

Энергии УФ-излучения даже самого жесткого диапазона (100–280 нм, 428–599 кДж/Эйнштейн) недостаточно для разрыва С=С-связей олигомера и мономера, поэтому в состав УФ-композиций вводят специальные вещества — фотоинициаторы (ФИ), которые за счет поглощения энергии УФ-источника и соответствующих фотохимических реакций генерируют свободные радикалы ( $R^{\bullet}$ ). Последние и вызывают (инициируют) реакцию полимеризации акрилатных мономеров и олигомеров (М) по следующей схеме:

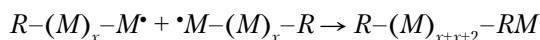
Инициирование:



Рост цепи:



Обрыв цепи (например, посредством рекомбинации):



Генерирование радикалов может происходить по двум основным схемам, в соответствии с которыми фотоинициаторы делят на две группы:

- фотофрагментационные, молекулы которых диссоциируют на два радикала, например, эфиры бензоина, диалкилбензилкетали и др.;
- фотоинициаторы Н-отрыва. Фотоинициатор отрывает подвижный атом водорода от молекулы мономера или олигомера ( $R-H$ ) с образованием пары активных радикалов.

Фотоинициаторы Н-отрыва, к которым относятся, в частности, бензофенон и его производные, антрахиноны, тиоксантоны и др., часто используют вместе с соинициаторами — третичными аминами, которые не только играют роль донора протонов, повышая эффективность фотоинициаторов, но и реагируют с кислородом, существенно снижая его содержание в композиции. Последнее очень важно, так как кислород оказывает нежелательное ингибирующее действие, то есть замедляет скорость отверждения УФ-краски.

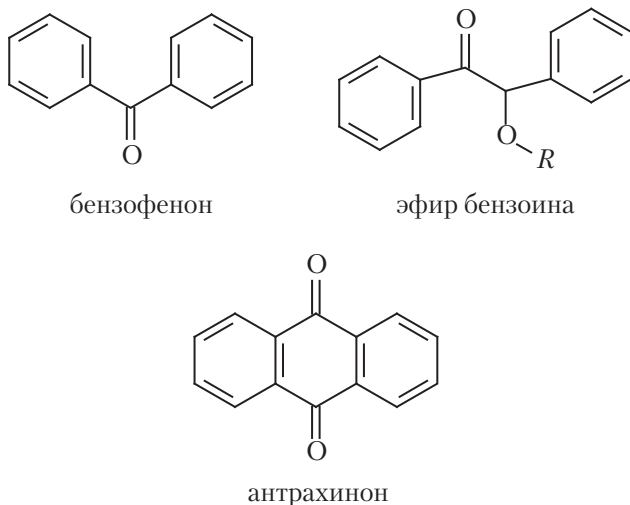


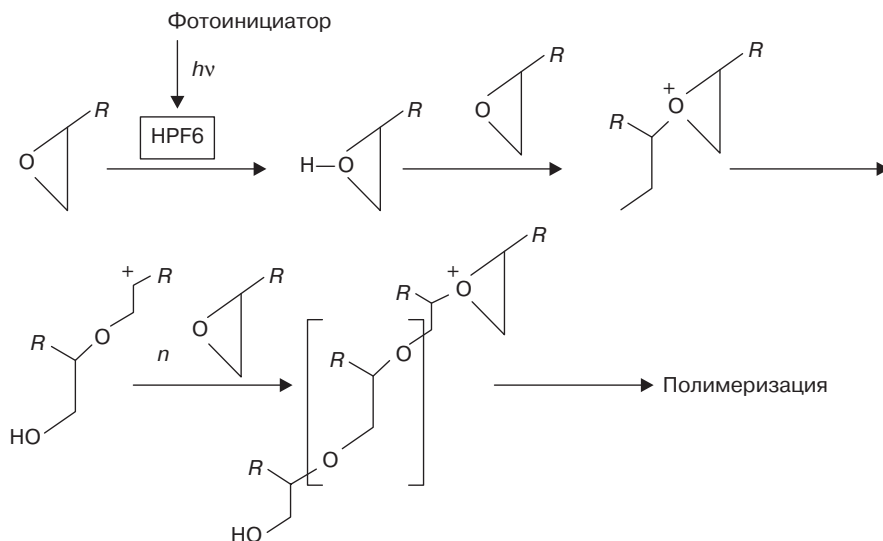
Рис. 5.13. Примеры фотоинициаторов

## 5.1. Механизмы действия УФ-красок

На сегодняшний день существует два основных типа процессов УФ-отверждения — это радикальный (акрилатный) и катионный.

УФ-краски катионного отверждения. При полимеризации по катионному механизму процесс начинается, когда фотоинициатор подвергается УФ-облучению. Он превращается в кислоту, инициирующую реакцию. На рис. 5.14 приведена схема катионного механизма. Нарастивание цепи продолжается с другими эпоксидными группами до тех пор, пока не произойдет обрыв цепи или полимер не отвердеет, ограничивая подвижность молекул, из-за чего реагенты теряют возможность сблизиться и продолжить процесс. Катионный механизм медленнее радикального, включает в себя фазу темновой реакции. Тепловое излучение от УФ-ламп значительно влияет на скорость и степень завершенности реакции.

Основное преимущество катионных УФ-красок — низкая чувствительность к кислороду и возможность продолжения полимеризации даже в темноте. Катионные краски проявляют низкую степень усадки при закреплении благодаря раскрытию кольца эпоксидной группы. Замедляя общую скорость реакции по сравнению с радикальным механизмом, этот этап дает красочному слою больше времени на релаксацию напряжений. Усадка соединений катионного механизма обычно составляет 5% или меньше, благодаря этому эти краски имеют высокую адгезию, в качестве связующих в них используют эпоксидные смолы.



**Рис. 5.14.** Катионный механизм полимеризации

Катионные краски имеют несколько ограничений. Первое — скорость. Катионная полимеризация несравнима с радикальной по этому показателю и для надлежащего закрепления может потребовать дополнительную мощность УФ-ламп.

Другим недостатком является прекращение реакции катионной полимеризации из-за атмосферной влаги. В дни с повышенной влажностью или в регионах с влажным климатом печатные свойства этих красок могут меняться день ото дня. Может возникнуть необходимость в системе климатического контроля.

Некоторые компоненты также могут вызвать затруднения. Компоненты катионного механизма закрепления дороже своих аналогов для красок радикальной полимеризации. Нельзя использовать в больших количествах щелочные соединения, так как это может замедлить или нейтрализовать реакцию. Подобное также может произойти, если наложить краску катионного отверждения на краску радикального механизма или краску на водной основе, которая содержит амины или другие щелочные соединения. Кислотные компоненты также следует использовать осторожно, поскольку они могут запустить реакцию преждевременно, повысить вязкость краски и превратить ее в гель.

Выбор типов пигментов и их обработки ограничен необходимостью нейтрального pH, что сужает и без того неширокий выбор вариантов, удовлетворяющих требованиям текучести и оптической плотности для данной УФ-системы. Выбор диспергирующих добавок для этих пигментов также сильно ограничен, поскольку некоторые из них содержат аминогруппы, способные прервать реакцию ионной полимеризации. Эти факторы означают, что полученные краски будут иметь повышенную вязкость и пониженную пигментацию, а значит, и ухудшенные печатные свойства.

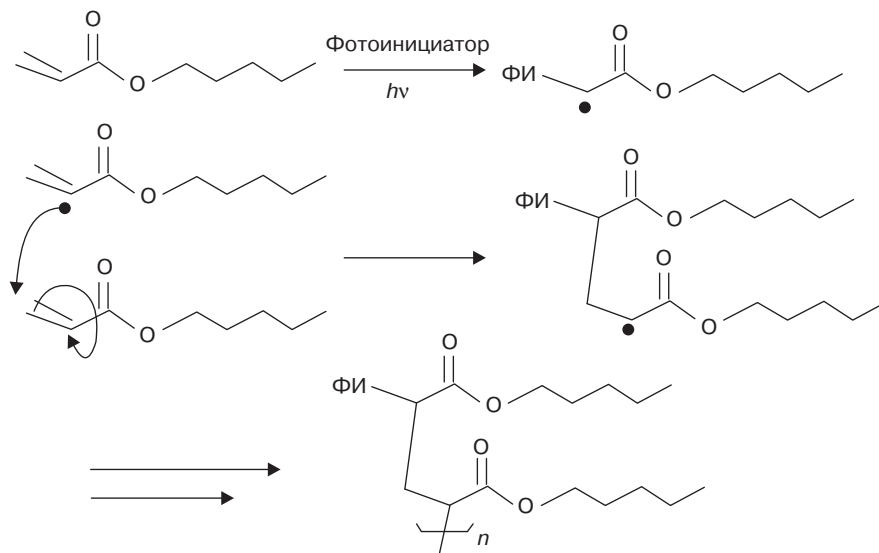
Некоторые фотоинициаторы ионного механизма могут также содержать тяжелые металлы и выделять в атмосферу печатного цеха бензол — побочный продукт расщепления фотоинициатора при облучении. Были разработаны инициаторы, не выделяющие бензол и не содержащие тяжелых металлов, однако применение реактивов этого типа может немного замедлить скорость полимеризации.

**УФ-краски радикального отверждения.** Радикальный механизм полимеризации активируется созданием радикалов при помощи УФ-облучения молекул фотоинициатора. Инициатор в возбужденном состоянии открывает двойную связь акриловой группы, создавая новый радикал. Реакция продолжается с соседними макромолекулами. Схема процесса изображена на рис. 5.15.

Радикалы продолжают взаимодействовать с акриловыми группами до тех пор, пока рост цепи не будет остановлен взаимодействием с пигментом, кислородом, добавкой, другим свободным радикалом или же произойдет стеклование полимера, прекращая движение молекул. Практически весь процесс полимеризации происходит, когда краска облучается ультрафиолетом и в течение последующих долей секунды, однако такие свойства, как адгезия и стойкость к растрескиванию доходят до заданных параметров по мере остывания и релаксации краски на запечатанном материале. Нагрев от УФ-ламп также ускоряет процесс закрепления, но является гораздо менее важным фактором, чем в катионной полимеризации.

Преимущества красок радикального механизма отверждения в том, что процесс идет очень быстро. Полимеризация зависит от температуры в гораздо меньшей степени, чем при катионном механизме, поэтому, используя лампы меньшей мощности, можно добиться значительно более быстрого закрепления краски. Выбор компонентов красок не так ограничен кислотностью и щелочностью пигмента.

Число веществ-доноров свободных радикалов, из которых можно выбирать, также значительно превышает выбор, доступный в случае катионной полимеризации. Следовательно, возможно получение составов с высоким содержанием пигмента и хорошими реологическими свойствами. Высокое содержание пигмента позволяет получить нужный оптический эффект при более тонком слое краски, что снижает эффект усадки красочного слоя и ослабляет запах.



**Рис. 5.15.** Механизм радикальной полимеризации

Все процессы полимеризации должны пройти за очень короткий промежуток времени. Краски радикального механизма реагируют быстро, процесс закрепления охватывает все компоненты. Сильная усадка может быть причиной недостаточной гибкости красочного слоя, из-за чего при тепловой обработке краска может не сократиться в той же степени, что и основа. Вследствие большой скорости и природы механизма усадка для некоторых традиционных типов радикальных красок может достигать 15%.

Радикальный механизм также чувствителен к наличию кислорода. Это легко преодолевается применением более мощных ламп, высокоэффективных компонентов или инициаторов, поглощающих или использующих кислород в ходе реакции (например, третичные амины).

Применение УФ-красок радикального механизма отверждения является более дешевой и высокопроизводительной альтернативой [26–28].

Учитывая вышесказанное, существует возможность устранения недостатков пигментной печати (она традиционно ассоциируется с жестким грифом ткани и низкой стойкостью к истиранию по сравнению с печатью другими классами красителей), используя преимущества УФ-красок для печатания текстильных материалов в комплексе с нанотехнологическими подходами.

## 5.2. Нанотехнологии и наноматериалы для полимерных покрытий

Впервые концепция наноматериалов была сформулирована Г. Глейгером, который ввел термин «нанокристаллические материалы» (позднее «наноструктурные», «нанофазные», «нанокompозитные» и др.) [29].

На протяжении 1960-х, 1970-х и начала 1980-х гг. происходило постепенное развитие наноматериалов по мере того, как крупные интернациональные компании создавали дочерние отделения. Но настоящий бум в коммерческом использовании наночастиц имел место на протяжении последних десятилетий [30].

В последние годы наблюдается быстрое расширение диапазона имеющихся на рынке наноматериалов, а также числа поставляющих их компаний. Используется целый ряд производственных технологий, причем у каждой имеются свои преимущества и недостатки, и все они постоянно совершенствуются. Расширяется число имеющихся и потенциальных областей применений наночастиц.

Широкий интерес, который проявляется к наночастицам, обусловлен, по крайней мере, тремя обстоятельствами.

Во-первых, методы нанотехнологии позволяют получить принципиально новые устройства и материалы с характеристиками, значительно превосходящими их современный уровень, что важно для интенсивного развития многих областей.

Во-вторых, нанотехнология оказалась широким междисциплинарным направлением, объединяющим специалистов в разных областях.

В-третьих, решение проблем нанотехнологии выявило много пробелов в технологических знаниях.

Наночастицы — это малоразмерные твердые вещества, геометрический размер которых измеряется от десятых долей до 100 нм [31]. В зависимости от морфологического состояния наночастицы бывают разных форм — от сфер, чешуек и пластинок до дендритных структур (рис. 5.16).

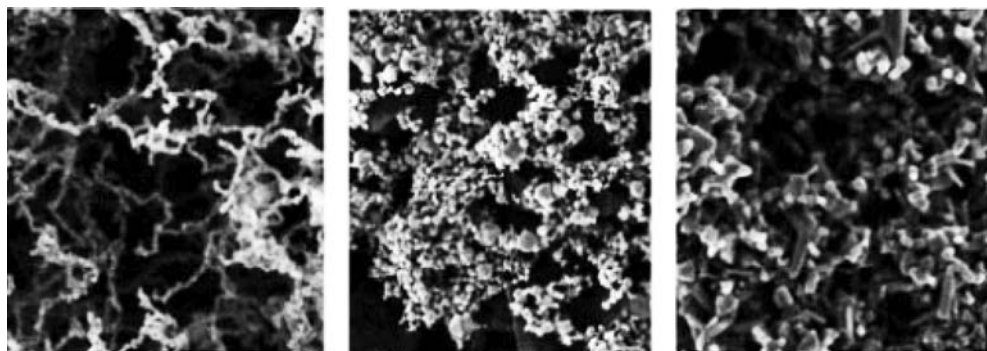


Рис. 5.16. Примеры морфологии наночастиц

Наночастицы можно производить большим количеством способов. Некоторые из них существуют уже много лет, другие возникли совсем недавно. В сущности, имеется четыре основных способа создания наночастиц: с использованием жидких реактивов; механический; синтез из газовой фазы и сборка на месте.

**«Мокрая химия».** Сюда входит коллоидная химия, золь-гель технология и другие технологии осаждения. По существу, растворы различных ионов смешиваются в точно определенных количествах при контролируемых условиях температуры и давления для ускорения образования нерастворимых компаундов, которые осаждаются из раствора. Эти осажденные вещества затем собираются фильтрованием и/или распылительной сушкой для получения сухого порошка. Одним из важных преимуществ является возможность точно контролировать размер частиц и производить монодисперсные материалы.

**Механические технологии.** Сюда относятся технологии измельчения, перемалывания, а также сплавления при механическом воздействии. В наши дни наиболее распространены планетарные мешалки или вращающиеся шаровые мельницы. Преимуществами таких методов является то, что они просты, не требуют дорогостоящего оборудования и при условии, что есть возможность изготовить крупный порошок, с их помощью можно обрабатывать многие материалы. Тем не менее, могут возникнуть и трудности, такие как агломерация порошков, широкий разброс размеров частиц, загрязнение от самого технологического оборудования, и получение частиц очень мелких размеров.

**Технология сборки на месте.** Сюда относятся: литография (см. гл. 3.10), вакуумное осаждение (термовакuumное осаждение из паровой фазы и химическое осаждение из паровой фазы), а также нанесение покрытия методом распыления. Эти технологии больше приспособлены для производства наноструктурированных слоев и покрытий, но их можно использовать и для создания наночастиц путем соскабливания отложений с коллектора. Тем не менее, они оказываются совсем неэффективными и не используются при производстве сухих порошков, хотя некоторые компании и начинают применять эти технологии.

**Синтез из газовой фазы.** Включаются технологии пиролиза огнем, электро-взрыва, высокотемпературного испарения, а также плазменного синтеза. Пиролиз огнем использовался на протяжении многих лет при изготовлении простых материалов, таких как углеродная сажа и коллоидная двуокись кремния, и сейчас он используется для изготовления многих других компаундов. Плазма ВЧ-разряда и плазма постоянного тока успешно используются для изготовления широкого диапазона композиционных материалов, в том числе на основе текстиля. Тепловой источник очень чистый и хорошо управляемый, и температуры в плазме могут достигать более 9000 °С, а это означает, что можно обрабатывать даже очень тугоплавкие материалы [30].

Нанотехнологии и нанопрепараты активно внедряются в процессы облагораживания текстильных материалов и изделий, а в ряде случаев позволяют сообщить им новые уникальные качества, что, в конечном итоге, способствует прогрессивному развитию современных направлений в создании комфортной и конкурентоспособной текстильной продукции [29].

### 5.3. Наночастицы как новый класс окрашивающих компонентов

Интеркаляция органических компонентов в неорганические слоистые силикаты имеет широкий научный и практический интерес. Изучая и регулируя взаимодействие интеркалирующих материалов, разрабатывают уникальные структуры, новые химические и физические явления, а также улучшают механические свойства. Явление было широко исследовано при модифицировании слоистых минералов катионными поверхностно-активными веществами, получении нанокомпозитов полимер/алюмосиликат, адсорбции плохо растворимых в воде органических загрязнителей. За последние десятилетия была доказана польза введения неорганических наночастиц в качестве добавок для улучшения полимерных нанокомпозитов [32, 33].

Слоистый алюмосиликат (монтмориллонит) — один из традиционных материалов, использование которого играло и играет важную роль на протяжении всей человеческой истории. Его способность адсорбировать не только неорганические, но и органические вещества дает возможность создания новых функциональных органических/неорганических гибридных материалов [5, 34].

На данный момент изучено много методов решения указанных проблем. Например, в работах [36, 37] авторами были инкапсулированы органический пигмент фталоцианиновый голубой и пигмент *Red 122* в частицы полистирольного латекса и УФ-отверждаемых смол, соответственно, с использованием полимеризации мини-эмульсий, для улучшения дисперсной способности в водной системе.

Однако в последнее время больше модификаций органических пигментов связано с использованием неорганических веществ на основе кремния из-за присущих ему инертности и высокостабильных свойств. Например, привитый неорганическому кремнию пигмент нафтольный красный повысил теплостойкость, устойчивость дисперсии и усилил цвет [38].

Активное использование органических компонентов подвергает опасности окружающую среду и тем самым способствует поиску более эффективных адсорбентов, особенно в таких отраслях промышленности, как текстильная, кожевенная, производство пластика, резины и др. В работе [39] представлены данные о различных видах алюмосиликатов, которые в настоящее время находят широкое распространение в качестве натуральных и безопасных адсорбентов органических красителей из водных растворов. Однако, по мнению авторов данной работы, существует ряд аспектов, нуждающихся в совершенствовании. В первую очередь это трудности, связанные с процессами диспергирования и отделения. Кроме того, функциональные органо-модификаторы, а именно катионные поверхностно-активные вещества, в ближайшее время требуют большего развития [40–57].

В работе [58] была детально изучена адсорбция красителя *Reactive Blue 19*. Поверхностная модификация бентонита была изучена с помощью элементного анализа и Фурье-ИК-спектроскопии. Ряд исследований доказывает, что высокая адсорбционная емкость (206,58 мг/г) модифицированного бентонита в кислой среде (рН порядка 1,5) обусловлена сильным электростатическим взаимодействием его поверхности



с анионами красителя. Как и в предыдущей работе, авторами были установлены такие важные параметры, как время взаимодействия и температура.

Результаты исследований по удалению кислотных красителей из красильных растворов при разных его концентрациях представлены в работе [59]. Методами Фурье-ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа была изучена модифицированная поверхность бентонита. Экспериментальные данные показали, что наиболее подходящей для адсорбции является кислая среда. Описаны изотермы адсорбции, определена адсорбционная емкость органобентонита.

Много работ посвящено изучению адсорбции различных классов красителей слоистыми минералами как лучшими адсорбентами [60–65].

Нанопигменты представляют собой новый класс красящих веществ, состоящих из органических красителей и наночастиц слоистого силиката. Благодаря размерам частиц 100–200 нм они находят широкое применение в различных областях производства. Например, пигменты на основе слюды (размер частиц порядка 20 нм) используются в косметической и автомобильной областях. В том числе они применяются и в полимерных покрытиях, улучшая механические и термические свойства субстрата и красителей [66–68]. Широкое распространение они также получили и в струйной печати, придавая лучшую стабильность и повышая физико-химические свойства печатных красок [69–76].

В работе [77] были синтезированы нанопигменты и показана возможность использования их в производстве офсетных печатных красок. В лабораторных условиях были изучены различные физико-химические свойства таких красок. Наиболее важные из них — это размер частиц, значения координат цвета  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  в системе *CIELab*, текучесть и др. В результате полученные нанопигменты подходят как материал для приготовления офсетных печатных красок, однако они имеют и некоторые недостатки. Одним из главных является неполное совпадение цвета краски со стандартным. Несмотря на то что нанопигменты имеют размерность 20–200 нм в диаметре, из-за их агрегации в процессе приготовления печатных красок размер частиц становится больше 5 мкм. В перспективе для устранения данных недостатков авторами работы планировалось изменение процесса диспергирования введением поверхностно-активных веществ, или улучшение стадии сушки.

Известны работы, в которых описывается использование нанопигмента на основе катионного красителя Родамина 6G, нанесенного на модифицированный монтмориллонит, с целью окрашивания полиэтилена. Методами рентгеноструктурного анализа, термогравиметрии и Фурье-ИК-спектроскопии доказывалась успешная интеркаляция молекул красителя в слои монтмориллонита. Определены координаты цвета синтезированного продукта. Окрашенный композит обладает повышенной стабильностью к воздействию УФ-излучения. Длительная УФ-стабильность наноструктурированного пигмента позволяет использовать полимер-пигментные нанокомпозиты для создания светостабильных окрашенных полимерных нанокомпозитов [78, 79].

В крашении пластмасс используются окрашивающие компоненты двух категорий: красители и пигменты. Красители хорошо растворимы в полимерных матрицах и с их помощью можно получать более прозрачные и яркие образцы, но они обладают

некоторыми недостатками по сравнению с пигментами. К ним относятся плохая цветостойкость красителя, в результате чего происходит миграция его из полимера в раствор, и плохая устойчивость к свету (светостойкость), которая проявляется в выцветании или изменении цвета под длительным воздействием света. Всех этих недостатков можно избежать, используя нанопигменты. В работе [80] нанопигмент на основе родамина *B* был использован в качестве окрашивающего компонента для полипропиленовых продуктов. Катионный краситель был нанесен на природный монтмориллонит (*Cloisite Na*<sup>+</sup>). Рентгеноструктурные исследования показали, что молекулы красителя успешно интеркалировали в межслоевое пространство монтмориллонита, а методом термогравиметрического анализа установлено улучшение термической стабильности интеркалированного красителя. Фотостабильность нанопигмента в полипропиленовой матрице под воздействием УФ-света значительно увеличивается по сравнению с чистым красителем за счет того, что минеральные слои алюмосиликата обеспечивают своего рода защиту молекулам красителя в нанопигменте. Так, например, при концентрациях 1,5 % масс. система полипропилен/нанопигмент показывает более чем десятикратное улучшение в стабильности цвета при УФ-воздействии в сравнении с системой полипропилен/краситель в эквивалентных количествах красителя.

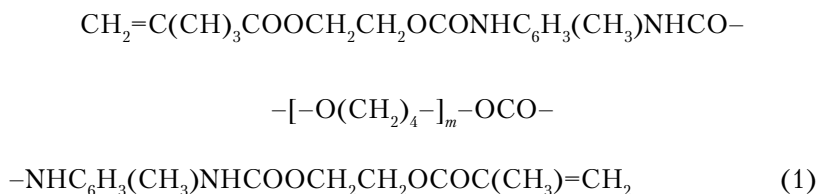
Концентрация нанопигмента также влияет на фотостабильность в полипропиленовой матрице. Показано, что его высокие концентрации обеспечивают большую стабильность системы, чем низкие. Возможной причиной этого является то, что при высоких концентрациях слои дополнительно выступают в роли щита, защищающего за счет уменьшения интенсивности воздействия света.

Много работ посвящено изучению продуктов интеркаляции катионных красителей (в основном катионные красители родамин *B* и родамин *6G*) в межслоевое пространство монтмориллонита. Методами рентгеноструктурного, термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии, Фурье-ИК-спектроскопии охарактеризованы полученные комплексы краситель/монтмориллонит [81–88].

Учитывая вышеизложенные факты, разработка технологии печатания текстильных материалов УФ-красками, создание и использование нанопигментов как нового класса окрашивающего компонента в фотополимеризующихся композициях, представляется весьма актуальной и перспективной задачей.

### Олигомеры

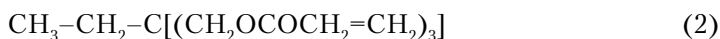
1. ОУМА (1) на основе олиготетрагидрофурана с концевыми толуилиенизоцианатными группами;



2. Бис-ФЭА — диакрилат этоксилированного диглицидилового эфира бисфенола А;
3. Бис-ФГА — диакрилат глицеролата диглицидилового эфира бисфенола А;
4. ОУМА-2002Т — продукт взаимодействия 2,4-толуилендиизоционата с лапролом 2000 и гидроксипропилметакрилатом;
5. ОУМА МТМ — продукт взаимодействия 2,4 толуилендиизоционата с гидроксипропилметакрилатом;
6. ОГМ — олигоглицерилметакрилат.

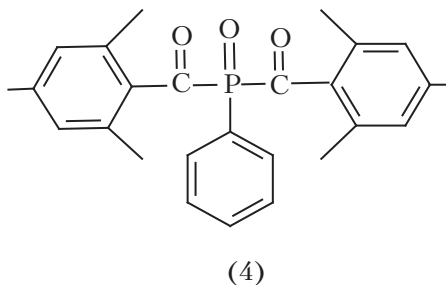
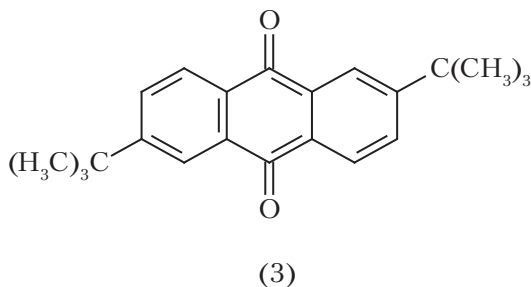
### Сшивающие агенты

Триакрилат триметилпропана (2) — акриловый мономер.



### Фотоинициаторы

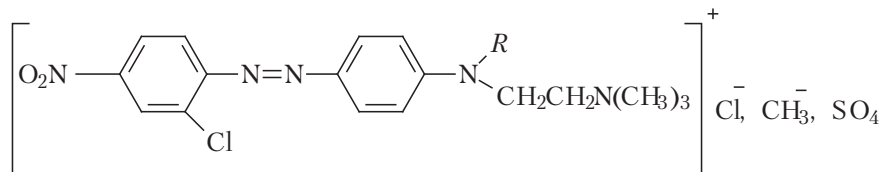
Промышленный образец 2,6-ди-трет-бутилантахинона (3) и бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фенилфосфиноксида (4).



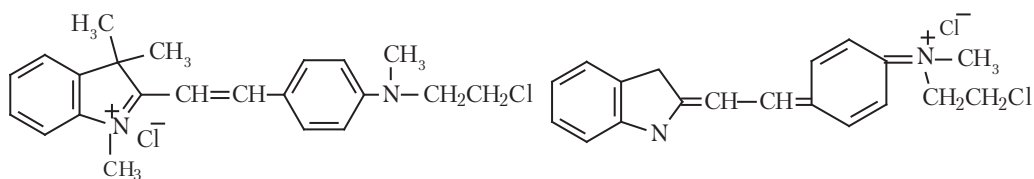
### Красители

1. Катионные: красный 5 Ж (5), розовый 2 С (6), желтый 6 З (7);
2. Кислотные: алый, 100%, фиолетовый С (8), желтый пр Н2 КМ, хромовый красный, красный 4 Ж, хромовый зеленый антрахиноновый (9), красный 2 Ж (10);
3. Прямые: коричневый св 2 КХ, синий св КУ (11), желтый св 3 Х (12), красный 2 С (13), фиолетовый С (14), голубой (15);
4. Дисперсные: синий п/э (16), желтый 6 З (17), оранжевый, алый п/э (18), сине-зеленый (19);
5. Активные: голубой, красно-коричневый 2 КТ (21).
6. Пигменты: *Irgalite Blue NGA*, *Irgalite Yellow SBA*.

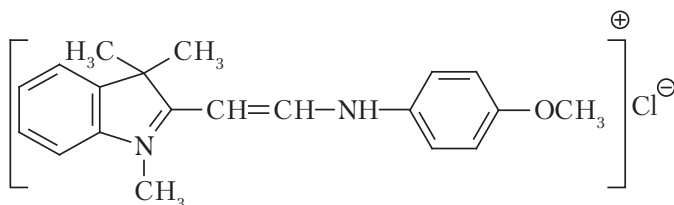
Катионные красители:

R = —CH<sub>3</sub>, —C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Красный 5 Ж, ММ = 412 г/моль (5)

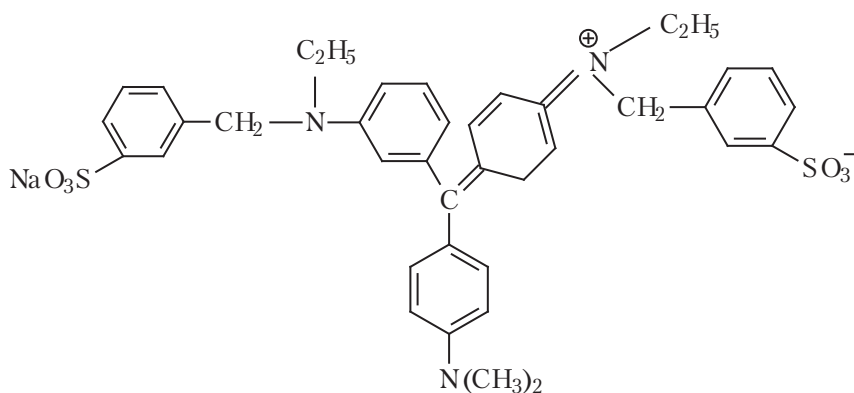


Розовый 2 С, ММ = 389 г/моль (6)

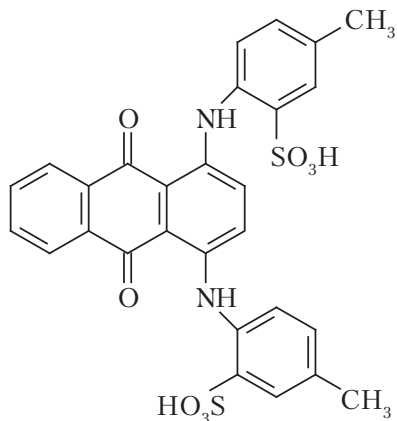


Желтый 6 Б, ММ = 342,5 г/моль (7)

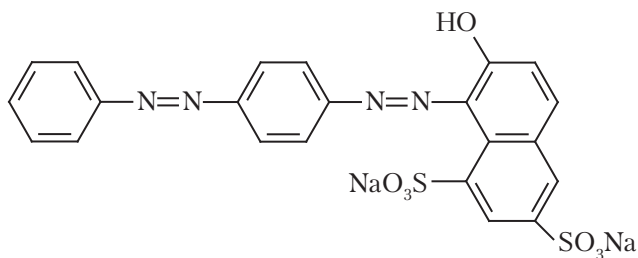
Кислотные красители:



Фиолетовый С, ММ = 701 г/моль (8)

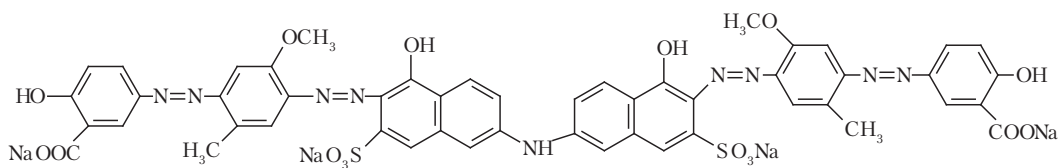


Хромовый зеленый антрахиноновый, ММ = 577 г/моль (9)

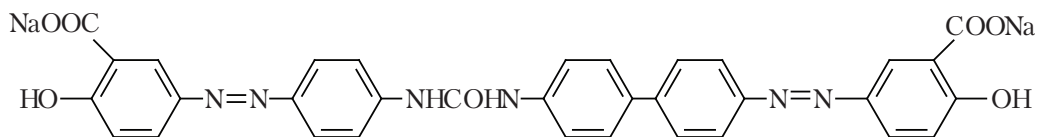


Красный 2 Ж, ММ = 556 г/моль (10)

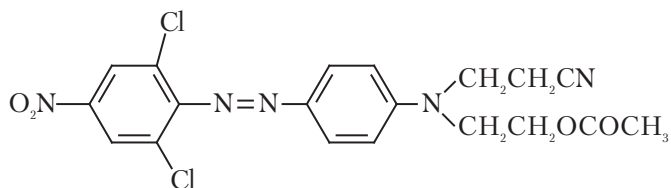
Прямые красители:



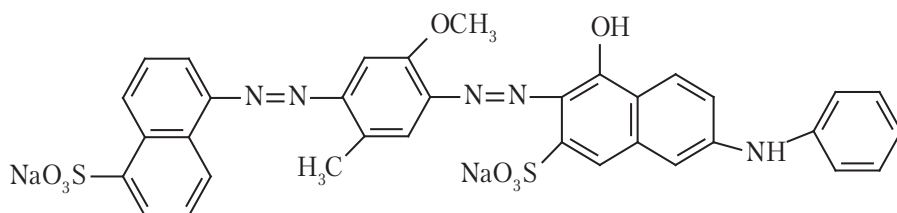
Синий св КУ, ММ = 1173 г/моль (11)



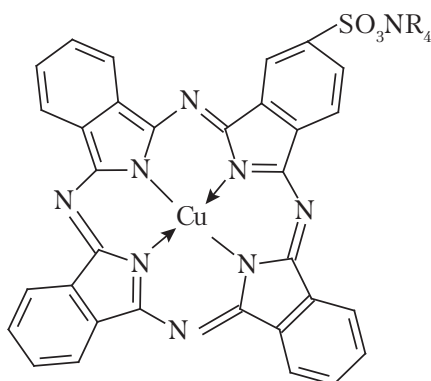
Желтый св 3 X, ММ = 660 г/моль (12)



Красный 2С, ММ = 1060 г/моль (13)

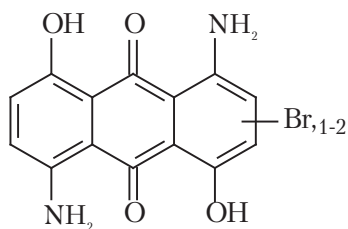


Фиолетовый С, ММ = 738 г/моль (14)

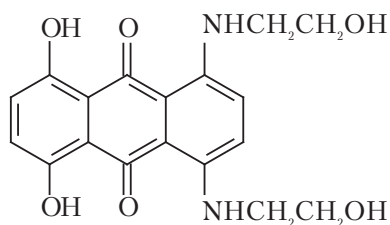


Голубой (15)

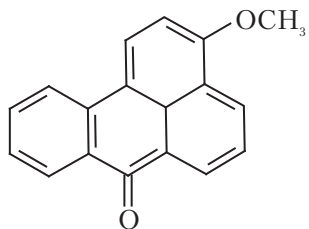
Дисперсные красители:



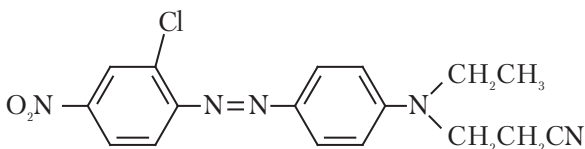
Синий п/э, ММ = 349 г/моль (16)



Сине-зеленый, ММ = 358 г/моль (19)

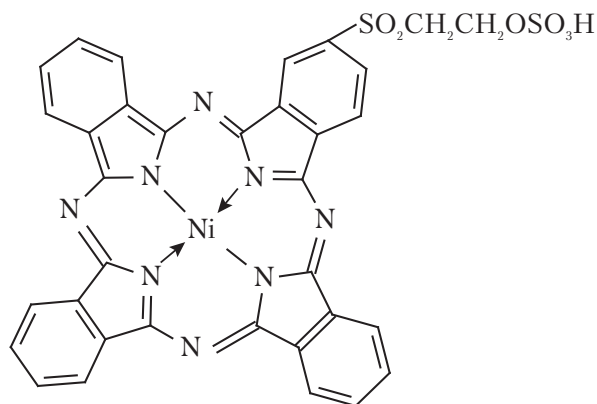


Желтый 6 З,  
 ММ = 260 г/моль (17)

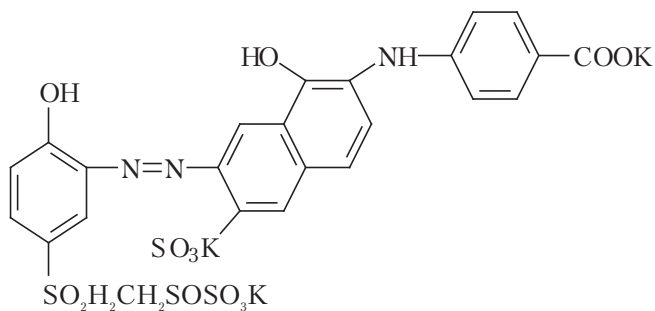


Алый п/э,  
 ММ = 357,5 г/моль (18)

Активные красители:



Активный голубой (20)



Красно-коричневый 2 КТ, ММ = 781 г/моль (21)

### Загустки

1. Синтетический пастообразный загуститель *Tubivis DRL 170* (полиакрилатный, соль аммония).
2. Загуститель на основе акриловой кислоты *Tubivis DL 600*.
3. Поливиниловый спирт;
4. Крахмал картофельный.

В качестве наноструктурированных частиц можно использовать разные типы модифицированного и природного монтмориллонита (1–8), синтетический гидроталькит (9) (табл. 5.12).

**Таблица 5.12.** Основные характеристики наноструктурированных частиц

Торговое название	Тип ПАВ*	Емкость катионного обмена, мг-экв/100 г	Межплоскостное расстояние, нм
<i>Cloisite 10A</i>	$HTN^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5Cl^-$	125	1,92
<i>Cloisite 15A</i>	$(HT)_2N^+(CH_3)_2Cl^-$	125	3,15
<i>Cloisite 20A</i>	$(HT)_2N^+(CH_3)_2Cl^-$	95	2,42
<i>Cloisite 25A</i>	$HTN^+(CH_3)_2CH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3Cl^-$	95	1,86
<i>Cloisite 93A</i>	$(HT)_2N^+H(CH_3)_2Cl^-$	95	2,36
<i>Cloisite 30B</i>	$HTN^+(CH_2CH_2OH)(CH_3)_2Cl^-$	90	1,85
<i>Cloisite Na<sup>+</sup></i>	—	—	1,7
Константа А	$(C_{16}H_{33})_2N^+(CH_3)_2$	—	—
<i>Pural MG61HT</i>	—	—	0,77

\*HT — алкил  $C_{18}$  (~65%),  $C_{16}$  (~30%) и  $C_{14}$  (~5%).

В качестве поверхностно-активных веществ можно использовать (табл. 5.13).

**Таблица 5.13**

Наименование	Химическая формула	Молекулярная масса, г/моль
Полипропилен-гликоль	$HO-[CH_2-CH(CH_3)O]_n-H$	1025
Полиоксиэтилен-сорбитолмонолаурат ( <i>Tween 20</i> )	$(C_2H_2O)_m(OH)_3C_4H_9OCH(C_2H_2O)_mCCH_2(CH_2)_9CH_3$	1200
Полиэтилен-гликоль	$C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$	600



Состав УФ-красок (%масс.):

Акрилатный олигомер	40–80
Сшивающий мономер	8–40
Фотоинициатор	0,8–8
Нанопигмент	1,4–8
Неионогенный ПАВ	0–7

Результаты исследования влияния природы красителей на их адсорбцию наноструктурированными частицами, содержащими модификаторы разной структуры, приведены на рис. 5.17.

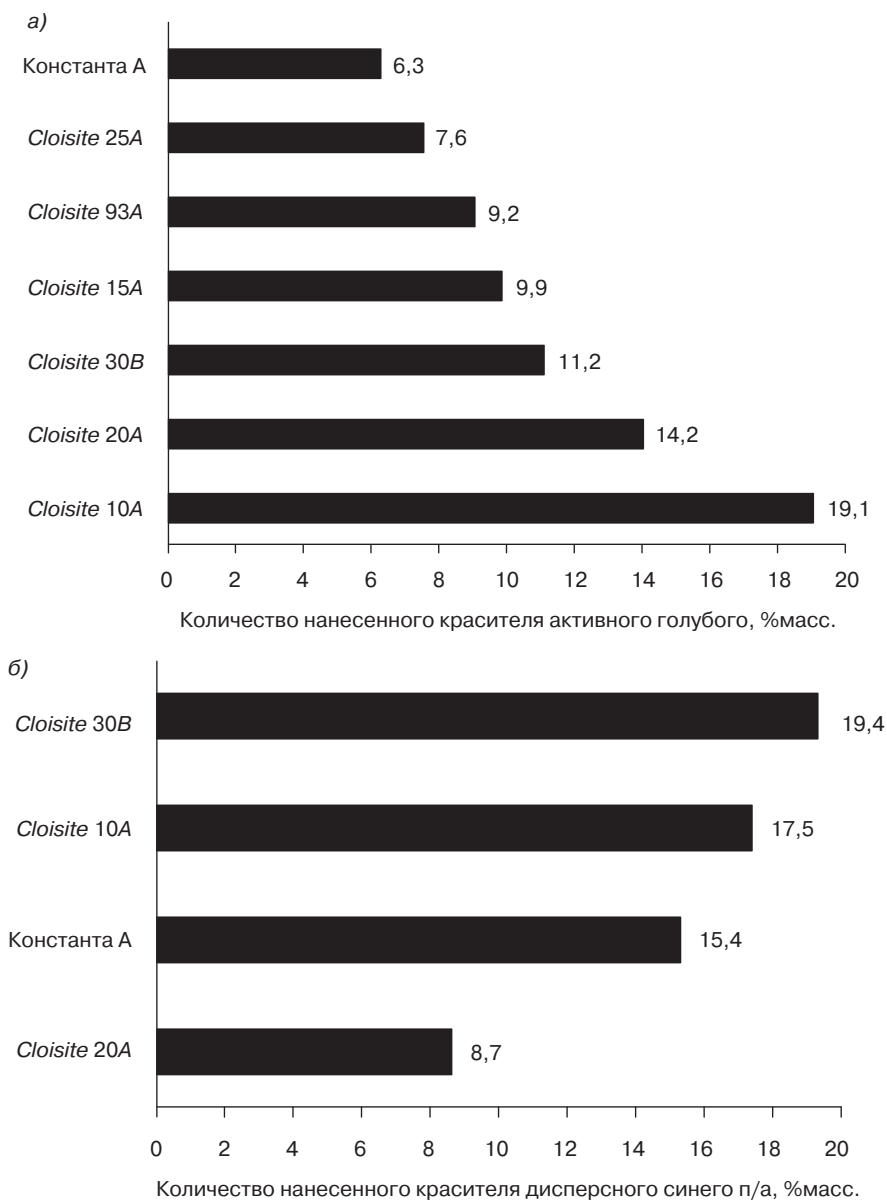
При идентичных условиях синтеза содержание красителя в нанопигменте может изменяться в несколько раз, причем величина и даже знак эффекта при варьировании структуры ПАВ зависит от природы красителя. Например, при нанесении красителя активного голубого, содержание красителя варьируется в широких пределах: от 6,3 до 19,1 %масс., а красителя дисперсного синего п/э — от 8,7 до 19,4 %масс. (рис. 5.17). Однако следует заметить, что при нанесении данных красителей на одни и те же наночастицы (продукт Константа А), содержание окрашивающего компонента в нанопигменте оказывается очень разным. Красителя активного голубого наносится минимальное количество, равное 6,3 %масс. (рис. 5.17, а), в то время как содержание красителя дисперсного синего п/э в 2 раза больше и составляет 15,4 %масс. (рис. 5.17, б).

Необходимо отметить, что наиболее оптимальным продуктом, дающим максимально возможные выходы нанопигментов при нанесении красителей различных классов, является *Cloisite 10A*.

Анализ светостойкости окраски, полученной с помощью нанопигментов, к действию света важен не только потому, что необходимо знать, различается ли светостойкость красителей в нанопигменте и на волокнах, но и из-за специфики процесса отверждения фотополимеризующейся композиции, обусловленной действием света уже на стадии фиксации на текстильном материале.

Облучение полимерных пленок приводит к характерному изменению их спектров отражения, обусловленному уменьшением поглощения красителей. Характер этих изменений и их скорость определяются как природой красителя, так и его содержанием на наночастицах.

Как видно на рис. 5.18, при облучении пленок из полистирола (ПС), содержащих одинаковое количество (4 %масс.) нанопигмента на основе продукта *Cloisite 20A* с красителем катионным красным 5 Ж, но отличающихся по количеству нанесенного красителя, заметные изменения спектров отражения при небольших содержаниях (2,04 %масс.) красителя наблюдаются уже после малых периодов облучения (48 ч), в то время как при больших содержаниях (20,4 %масс.) соответствующие и даже меньшие по величине изменения заметны только после продолжительного (96 и 192 ч) облучения.

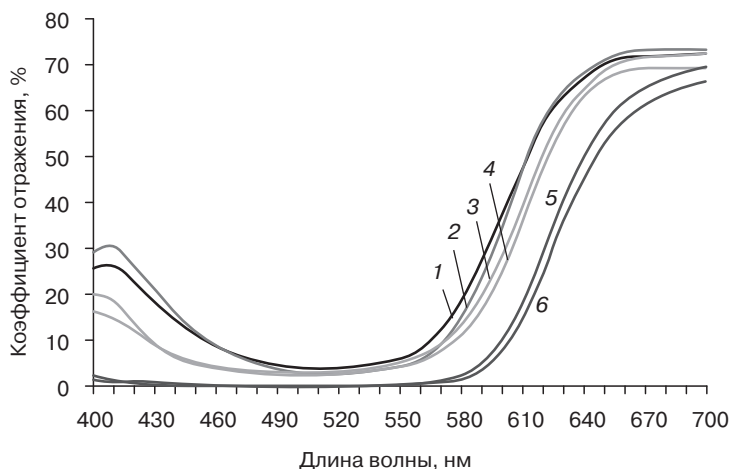


**Рис. 5.17.** Влияние типа наноструктурированных частиц на количество нанесенного красителя

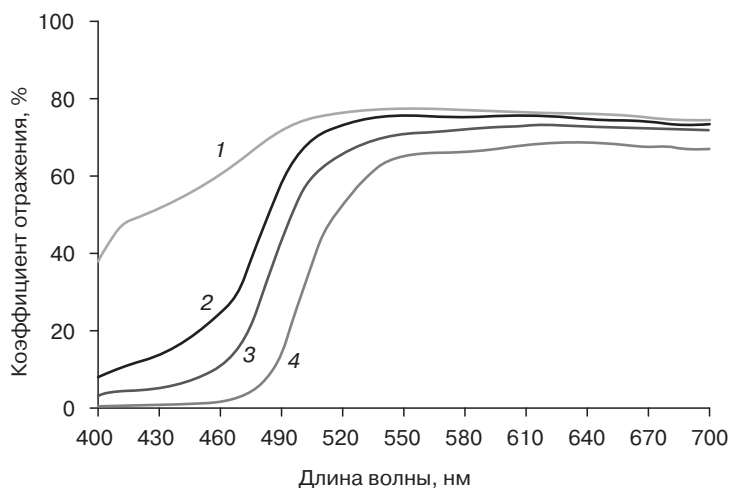
При облучении пленок ПС, содержащих 4 % масс. нанопигмента на основе продукта *Cloisite 20А* с 20,4 % масс. красителя катионного желтого 6 З даже после продолжительного (96 ч) облучения спектр отражения меняется относительно меньше, чем аналогичных образцов с нанопигментом, содержащим 2 % масс. того же красителя

через небольшое время облучения (24 ч) (рис. 5.19). Краситель катионный розовый 2 С в тех же условиях еще менее устойчив, и резкое изменение спектра отражения (рис. 5.20) наблюдается уже после незначительного времени облучения (12 ч).

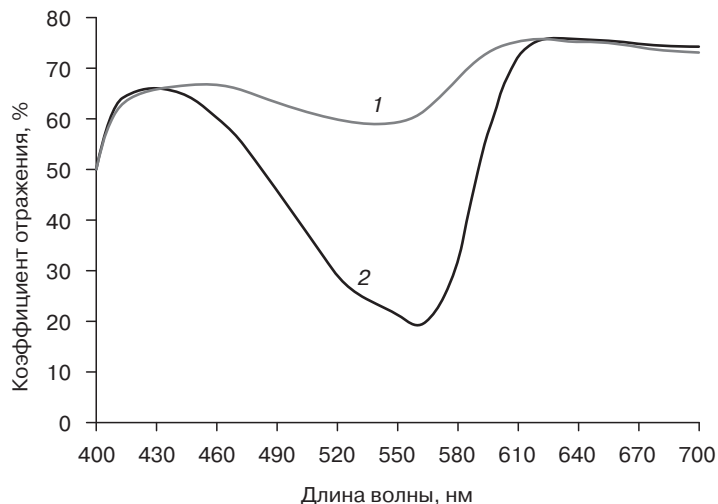
Аналогичные исследования были проведены при облучении пленок полиметилметакрилата (ПММА), моделирующего акрилатные связующие.



**Рис. 5.18.** Изменения спектров отражения пленок ПС, окрашенных нанопигментом на основе катионного красного 5 Ж: 1 — с 2,04 %масс. красителя после облучения 48 ч; 2 — с 2,04 %масс. до облучения; 3 — с 6,7 %масс. красителя после облучения 96 ч; 4 — с 6,7 %масс. до облучения; 5 — с 20,4 %масс. красителя после облучения 192 ч; 6 — с 20,4 %масс. до облучения



**Рис. 5.19.** Изменения спектров отражения пленок ПС, окрашенных нанопигментом на основе катионного желтого 6 З: 1 — с 2,04 %масс. содержанием красителя после облучения 24 ч; 2 — с 2,04 %масс. до облучения; 3 — с 20,4 %масс. красителя после облучения 96 ч; 4 — с 20,4 %масс. до облучения



**Рис. 5.20.** Изменения спектров отражения пленок ПС, окрашенных нанопигментом на основе катионного розового 2 С: 1 — с 2,04 %масс. содержанием красителя после облучения 12 ч; 2 — с 2,04 %масс. до облучения

Количественные оценки устойчивости окраски к свету пленок из ПС (табл. 5.14) и ПММА (табл. 5.15), содержащих нанопигменты на основе красителей различных классов, свидетельствуют о том, что существует достаточно четкая зависимость светостойкости как от природы, так и от содержания красителя.

Полученные результаты для пленок ПММА, окрашенных нанопигментами, коррелируют с данными по устойчивости окраски, полученной при непосредственном крашении волокон с помощью тех же красителей (табл. 5.15).

Важным дополнительным преимуществом использования нанесенных на наноструктурированные частицы красителей является возможность получения колористических эффектов путем варьирования как концентрации красителя на наночастицах, так и содержания самих наночастиц в окрашиваемом материале.

**Таблица 5.14.** Цветометрические характеристики и устойчивость окраски к свету для пленок из полистирола, окрашенных наноструктурированными частицами

Тип и наименование красителя	Содержание красителя, %масс.	Цветометрические характеристики			Устойчивость к свету, балл	
		$L^*$	$a^*$	$b^*$	нанопигмента в ПС	красителя на волокне
Катионные Красный 5 Ж	0,2	74,89	21,03	-1,66	3	5–6
	2,0	45,12	60,11	3,92	3	
	6,8	40,92	53,40	18,88	4	
	20,4	25,32	52,69	34,44	5	

Таблица 5.14, окончание

Тип и наименование красителя	Содержание красителя, %масс.	Цветометрические характеристики			Устойчивость к свету, балл	
		$L^*$	$a^*$	$b^*$	нанопигмента в ПС	красителя на волокне
Розовый 2 С	0,7	74,04	26,62	-17,04	2	3-4
	2,0	68,30	37,00	-23,45	1	
	6,8	42,21	79,63	-37,36	1	
	20,4	32,96	74,93	-27,38	1	
Желтый 6 З	0,7	85,98	-9,45	33,15	2	4-5
	2,0	87,30	-12,26	52,38	1	
	6,8	83,75	-10,94	34,03	2	
	20,4	79,17	-2,96	96,85	3	
Кислотные Алый, 100%	3,2	53,83	53,08	55,26	1	2-3
Фиолетовый С	4,9	28,25	35,60	-63,83	1	2-3
Желтый пр Н2КМ	1,4	75,24	3,88	69,93	3	6
Дисперсные Оранжевый п/э	8,0	76,48	18,12	61,13	3	6
Алый п/э	8,3	36,12	60,10	17,13	4	4-5
Активный голубой	14,2	61,80	-50,34	-24,66	5-6	7

Таблица 5.15. Цветометрические характеристики и устойчивость окраски к свету пленок ПММА, окрашенных наноструктурированными частицами

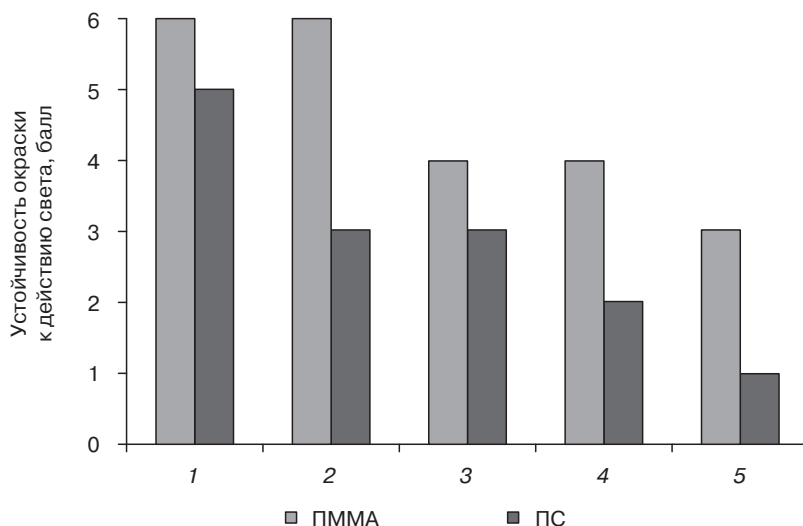
Тип и наименование красителя	Содержание красителя, %масс.	Цветометрические характеристики			Устойчивость к свету, балл	
		$L^*$	$a^*$	$b^*$	нанопигмента в ПММА	красителя на волокне
Катионные Красный 5 Ж	2,0	41,03	63,00	14,47	4	5-6
	6,8	27,67	49,75	23,45	5	
	20,4	21,91	48,33	27,16	6	
Розовый 2 С	6,8	40,54	79,98	-30,81	2	3-4
	20,4	31,21	68,74	-15,29	2	
Желтый 6 З	2,0	86,49	-14,26	68,50	3	4-5
	6,8	84,97	-12,12	92,32	4	
	20,4	80,83	-4,26	97,61	5	
Кислотные Алый, 100%	3,2	56,29	51,02	47,60	1	2-3
Фиолетовый С	4,9	36,18	30,12	-68,01	3	2-3
Желтый пр Н2 КМ	1,4	79,13	0,62	66,01	6	6
Дисперсные Оранжевый п/э	8,0	76,09	19,09	68,85	4	6
Алый п/э	8,3	33,85	61,43	20,45	5	4-5
Синий п/э	8,7	35,48	1,90	-55,47	5	7
Прямые Коричневый св 2 КХ	4,4	32,04	48,58	39,47	2	4
Синий св КУ	1,5	12,73	25,83	-45,48	2	4

## 5.4. Влияние природы связующего на устойчивость окраски к свету

Для исключения влияния химических реакций, протекающих при фиксации окраски с обычными связующими, влияние природы связующего изучено с использованием пленок ПММА и ПС, моделирующих акрилатные и стирольные связующие.

Как видно при сопоставлении данных табл. 5.14 и 5.15, устойчивость окраски к свету образцов ПММА, окрашенных нанопигментами на основе катионных красителей выше, чем у аналогичных образцов ПС. Разница эта часто достигает 2, а иногда и 3 баллов, что может быть связано как непосредственно с более высокой светостойкостью собственно матрицы, так и с ее влиянием на фотохимические свойства нанесенных на наночастицы красителей. Учитывая более высокую полярность боковых сложноэфирных групп ПММА, способных сольватировать молекулы красителей, последнее обстоятельство представляется более важным. Отметим также, что именно для ПММА устойчивость окраски для нанопигментов лучше соответствует данным, известным для красителей на волокне (табл. 5.15).

Установлено, что обнаруженное на примере нанопигментов на основе катионных красителей влияние природы связующего на устойчивость к действию света является общим фактором для красителей различных классов (рис. 5.21). Как следует из приведенных на диаграмме данных, в ПММА устойчивость окраски для всех нанопигментов на 1–3 балла выше, чем в ПС.



**Рис. 5.21.** Влияние природы связующего на устойчивость окраски к свету нанопигментов на основе: 1 — катионного красного 5 Ж; 2 — кислотного желтого пр Н2КМ; 3 — дисперсного оранжевого п/э; 4 — катионного желтого 6 З; 5 — кислотного фиолетового С

## 5.5. Нанопигменты на основе смесей красителей

Используя нанопигменты на основе смесей красителей, реализовать естественную возможность варьирования цвета нанопигмента в широких пределах можно достаточно простым и, при оптимальных условиях, экономически выгодным способом (табл. 5.16). Используя смеси желтого и синего красителей можно получить нанопигменты от светло-зеленого (салатного) до темно-зеленого цвета. Условия получения, выходы и цветометрические характеристики некоторых других нанопигментов, синтезированных на основе смесей красителей по методике в разделе 2.2, представлены в табл. 5.17.

**Таблица 5.16.** Цветометрические характеристики нанопигментов

Наименование красителя в нанопигменте	Цветометрические характеристики*		
	$L^*$	$a^*$	$b^*$
Активный голубой	45,96	-57,78	-17,01
Активный голубой: кислотный желтый пр Н2КМ (3:1)	12,49	-34,37	17,90
Активный голубой: кислотный желтый пр Н2КМ (1:1)	10,86	-24,02	14,92
Активный голубой: кислотный желтый пр Н2КМ (1:3)	10,64	-15,71	15,94
Кислотный желтый пр Н2КМ	55,78	34,16	92,11

\*Цветометрические характеристики ПММА пленок, окрашенных нанопигментами.

Однако при реализации этого подхода на практике, кроме ожидаемых эффектов, были обнаружены и необычные, усиливающие перспективность этого направления.

В частности оказалось, что при нанесении смесей красителей достаточно часто появляется возможность увеличить общее содержание окрашивающего компонента, что недостижимо при использовании индивидуальных красителей при сопоставимых условиях синтеза. Данный аспект позволяет получать окраски более темных тонов при меньшем количестве нанопигмента.

Величина эффекта зависит от соотношения концентраций красителей (рис. 5.22). Как видно из рисунка, предельное содержание красителей при индивидуальном нанесении составляет 19,1 %масс. для активного голубого и 19,0 %масс. для кислотного желтого пр Н2КМ. Однако при нанесении смеси данных красителей в различных концентрациях удается достичь суммарного содержания красителей 35,6 %масс., что почти в 2 раза больше, чем при нанесении индивидуальных компонентов.

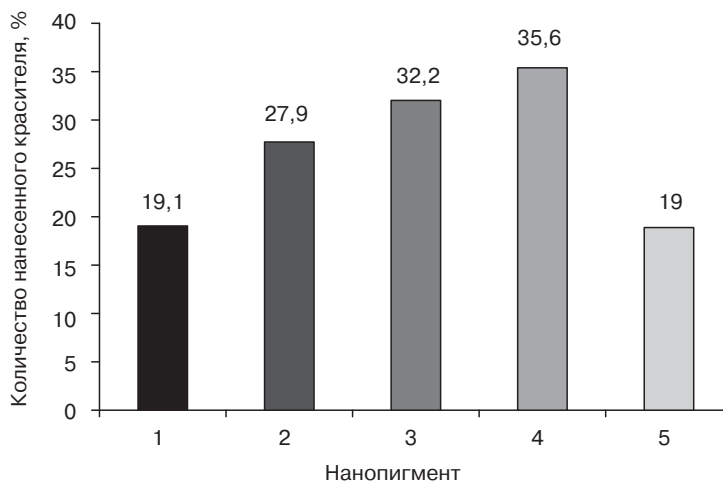
Отметим, что этот эффект наблюдается для ряда красителей: прямого фиолетового С, прямого красного 2 С, *Direct Blue* 199, прямого желтого св 3 X, катионного желтого 6 З (рис. 5.23). Масштабы эффектов весьма существенны и составляют десятки, а в ряде случаев и сотни процентов. Их величина, как следует из полученных данных, зависит от соотношения концентраций красителя (рис. 5.22) и их природы.

Таблица 5.17. Условия получения, выходы и цветометрические характеристики нанопигментов на основе смесей красителей

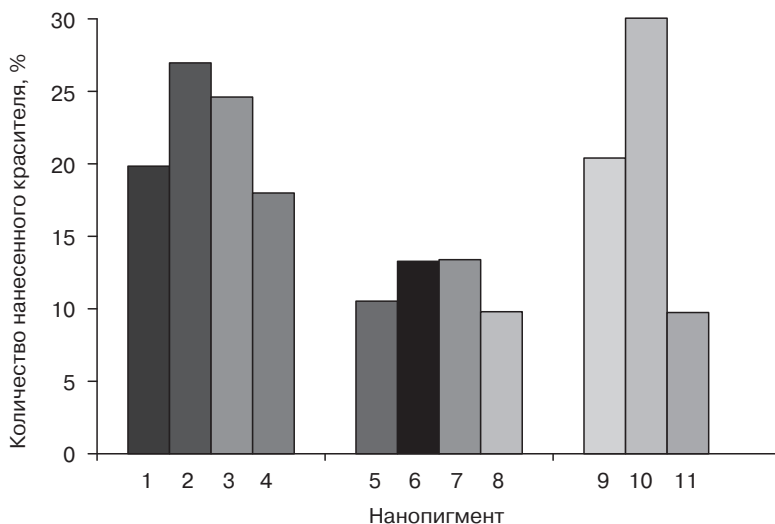
Тип наноструктурированных частиц	Красители и их количества, %	Растворитель	Количество нанесенных красителей, %масс.	Цветометрические характеристики*		
				$L^*$	$a^*$	$b^*$
<i>Cloisite</i> 10A	Дисперсный синий п/э (10)+дисперсный желтый 6 З (10)	Этанол	17,0	18,50	-41,11	0,10
<i>Cloisite</i> 10A	Дисперсный синий п/э (5)+дисперсный желтый 6 З (15)	Этанол	16,1	23,28	-46,16	19,57
<i>Cloisite</i> 20A	Прямой голубой (5)+прямой желтый св 3 X (15)	Этанол, дистиллированная вода	13,4	27,97	-52,43	36,56
<i>Cloisite</i> 20A	Прямой голубой (10)+прямой желтый св 3 X (10)	Этанол, дистиллированная вода	13,3	17,52	-43,47	18,55
<i>Cloisite</i> 10A	Дисперсный желто-коричневый 2 Ж п/э (15) + дисперсный сине-зеленый (15)	Ацетон, дистиллированная вода	30	31,87	-32,91	25,44
<i>Cloisite</i> 10A	Прямой красный 2 С (30)+прямой фиолетовый С (10)	Этанол, дистиллированная вода	24,7	8,50	34,55	11,92
<i>Cloisite</i> 20A	Катионный желтый 6 З (20.4) +прямой желтый св 3 X (10)	Этанол, дистиллированная вода	30,1	58,67	32,10	93,80
<i>Cloisite</i> 10A	Кислотный фиолетовый С (18)+дисперсный синий п/э (18)	Ацетон, дистиллированная вода	20,4	1,96	3,63	-6,62
<i>Cloisite</i> 10A	Катионный красный 5 Ж (30) +кислотный фиолетовый С (3.3)	Этанол, дистиллированная вода	22,9	4,71	15,78	4,70
<i>Cloisite</i> 10A	Кислотный фиолетовый С (20) +кислотный желтый пр Н2КМ (30)	Этанол, дистиллированная вода	35,5	0,73	0,38	0,13
<i>Cloisite</i> 10A	Прямой желтый св 3 X (20) + прямой красный 2 С (20)	Этанол, дистиллированная вода	24,2	35,24	60,67	56,96

\*Цветометрические характеристики ПММА пленок, окрашенных нанопигментами.





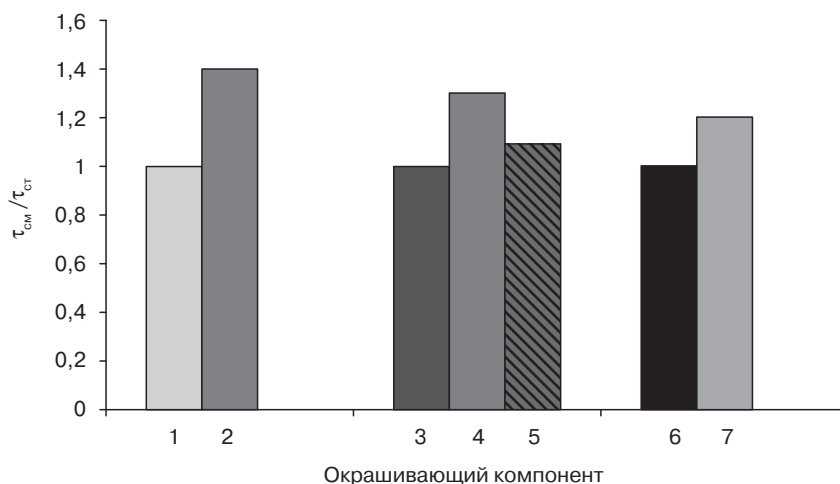
**Рис. 5.22.** Влияние соотношения концентрации красителя на его содержание в нанопигменте: 1 — активный голубой; 2 — активный голубой: кислотный желтый пр H2KM (3:1); 3 — активный голубой: кислотный желтый пр H2KM (1:1); 4 — активный голубой: кислотный желтый пр H2KM (1:3); 5 — кислотный желтый пр H2KM



**Рис. 5.23.** Зависимость общего содержания окрашивающего компонента от природы красителя и его концентрации: 1 — прямой фиолетовый С; 2 — прямой фиолетовый С: прямой красный 2 С (1:1); 3 — прямой фиолетовый С: прямой красный 2 С (1:3); 4 — прямой красный 2 С; 5 — прямой голубой; 6 — прямой голубой: прямой желтый св 3 X (1:1); 7 — прямой голубой: прямой желтый св 3 X (1:3); 8 — прямой желтый св 3 X; 9 — катионный желтый 6 З; 10 — катионный желтый 6 З: прямой желтый св 3 X (2:1); 11 — прямой желтый св 3 X

Светостойкость нанопигментов на основе смесей красителей во многих случаях не является аддитивной функцией светостойкости самих красителей. Обнаружено, что неустойчивые красители могут ускорять выцветание более устойчивых, что приводит к низкой светостойкости композиции в целом. И наоборот, введение устойчивых красителей может приводить к увеличению устойчивости менее светостойкого компонента. Данные эффекты характерны именно для пигментов на основе смесей красителей и не обнаружены или наблюдаются в существенно меньших масштабах для композиций, окрашенных смесью нанопигментов на основе индивидуальных красителей.

Наглядно эффект увеличения светостойкости проиллюстрирован на рис. 5.24. В частности неустойчивый краситель прямой желтый св 3 X (рис. 5.24, 1) стабилизируется в смеси (рис. 5.24, 2) красителем прямым голубым, что приводит к увеличению времени облучения, необходимого для аналогичного изменения оптической плотности в области поглощения желтого красителя, а следовательно, и к повышению устойчивости всей композиции. Аналогичный эффект наблюдается и для смесей красителей дисперсного синего п/э и дисперсного желтого 6 З (рис. 5.24, 6, 7). Отметим, что при окрашивании с использованием механической смеси нанопигментов разного цвета величина эффекта принципиально меньше (рис. 5.24, 4 и 5).

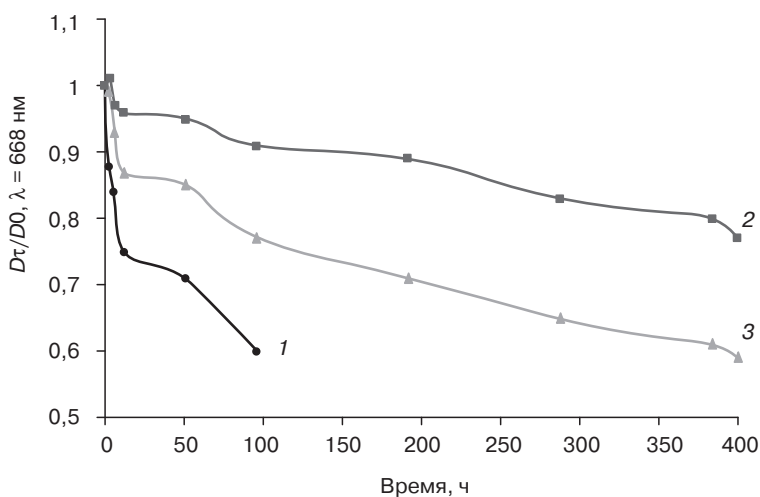


**Рис. 5.24.** Влияние компонентов нанопигмента на увеличение времени облучения пленок ПММА до снижения оптической плотности красителя на 30%, окрашенных нанопигментами на основе: 1 — прямого желтого св 3 X (2 %); 2 — прямого желтого св 3 X + прямой голубой (2 %); 3 — дисперсного сине-зеленого (1%); 4 — дисперсного сине-зеленого + дисперсного желто-коричневого 2 Ж п/э (1,2 %); 5 — механическая смесь нанопигментов; 6 — дисперсного синего п/э (2,4 %); 7 — дисперсного синего п/э+дисперсного желтого 6 З (3,1%)

В некоторых случаях, например, для нанопигмента на основе смеси красителей активного голубого и кислотного желтого пр Н2КМ, данный эффект особенно ярко

выражен (рис. 5.25), и устойчивость одного из красителей возрастает почти на порядок. Важно, что и в этом случае для механической смеси нанопигментов на основе индивидуальных красителей эффект выражен в гораздо меньшей степени (рис. 5.25, ср. 3 и 2). Это позволяет полагать, что наблюдаемый эффект не сводится только к экранированию (поглощению света более устойчивым красителем), а обусловлен непосредственным взаимодействием благодаря высокой локальной концентрации в нанопигменте.

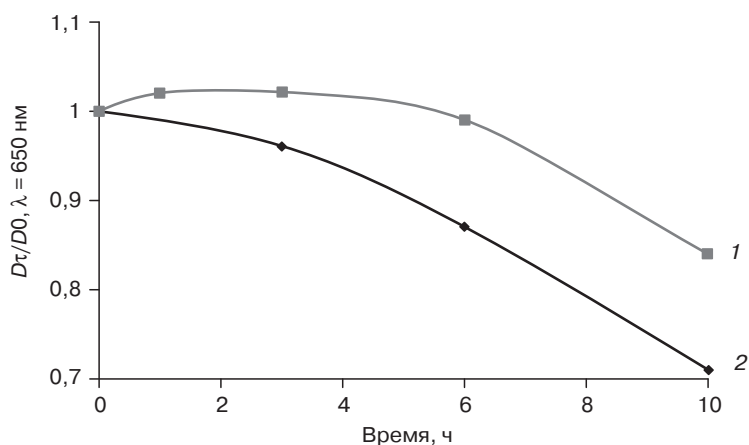
Данные (см. рис. 5.25) свидетельствуют о том, что краситель в смешанном нанопигменте более стабилен, чем в индивидуальном, не только на глубоких, но и на начальных стадиях. Для смеси нанопигментов на основе индивидуальных красителей стабилизирующий эффект выражен в существенно меньшей степени (рис. 5.25, ср. 3 и 1). Наиболее значительные различия для смешанного нанопигмента и механической смеси индивидуальных пигментов наблюдаются на начальной стадии (100–200 ч) облучения, при более продолжительном облучении скорости процесса различаются в меньшей степени, хотя преимущества нанопигмента на основе смесей красителей сохраняются и там.



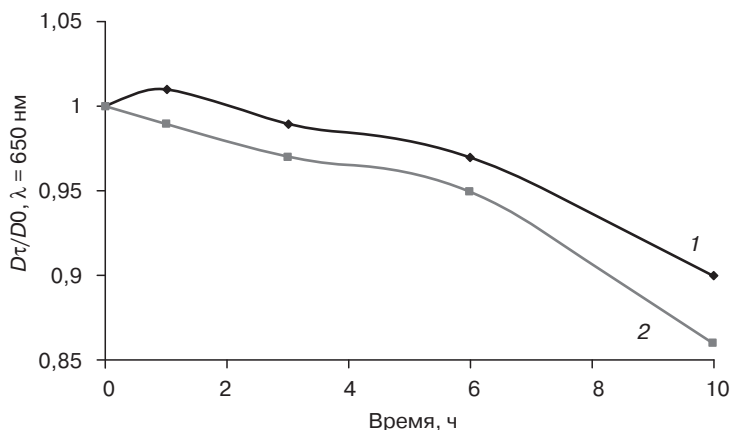
**Рис. 5.25.** Кинетические кривые фотовыцветания красителей в нанопигменте: 1 — активный голубой/*Cloisite* 10A (0,8%); 2 — активный голубой + кислотный желтый пр H2KM /*Cloisite* 10A (1,5%); 3 — механическая смесь нанопигментов

Еще ярче влияние более стойкого красителя на начальную стадию расходования менее стойкого красителя выражено для пигмента на основе смеси светостойкого красителя дисперсного желто-коричневого 2Ж п/э и менее светостойкого дисперсного сине-зеленого (рис. 5.26). При более продолжительном облучении скорость выцветания дисперсного сине-зеленого в нанопигменте на основе смесей красителей становится сравнимой со скоростью выцветания красителя в нанопигменте на основе индивидуально взятого дисперсного сине-зеленого.

Как уже отмечалось выше, в некоторых случаях наблюдается обратный эффект — снижение стабильности устойчивого красителя в присутствии нестабильного (рис. 5.27). Так, для нанопигмента на основе смеси красителей: светостойкого дисперсного синего п/э и менее устойчивого дисперсного желтого 6 З — наблюдается увеличение скорости расходования более стабильного компонента в смеси по сравнению с индивидуальным, и, как следствие, более быстрое выцветание всей окрашенной композиции. Отметим, что эффект наиболее выражен на начальной стадии процесса и обнаруживается для нанопигмента на основе смесей красителей, но не для механической смеси пигментов на основе индивидуальных красителей. В этом отношении он аналогичен рассмотренным выше эффектам стабилизации одного из красителей другим.



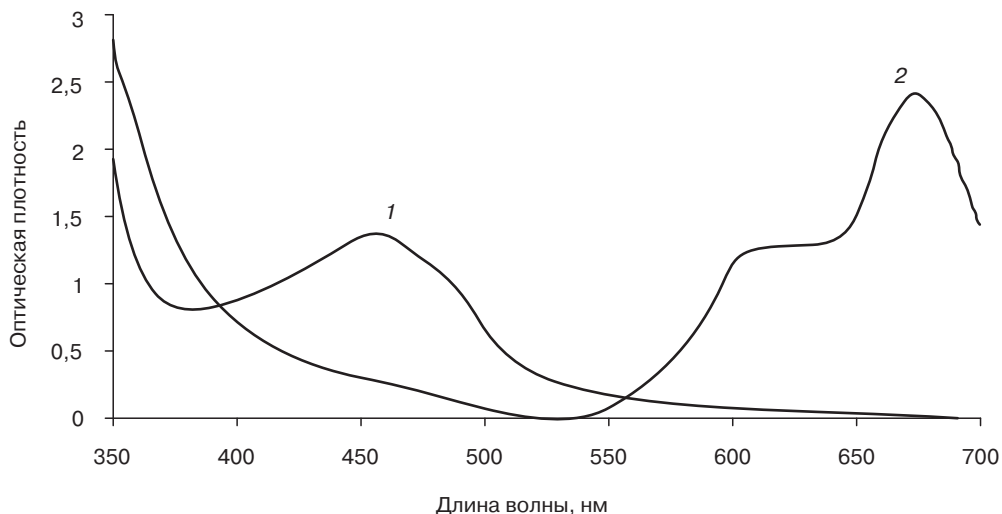
**Рис. 5.26.** Кинетические кривые фотovyцветания красителей в нанопигменте: 1 — дисперсный сине-зеленый + дисперсный желто-коричневый 2 Ж п/э/ Cloisite 10A (1,2%); 2 — дисперсный сине-зеленый / Cloisite 10A (1%)



**Рис. 5.27.** Кинетические кривые фотovyцветания красителей в нанопигменте: 1 — дисперсный синий п/э/ Cloisite 10A (2,4%); 2 — дисперсный синий п/э+дисперсный желтый 6 З/ Cloisite 10A (3,1%)

Полученные результаты свидетельствуют о возможности путем использования смесей красителей не только в широких пределах варьировать цвет нанопигмента, но и увеличивать общее содержание окрашивающего компонента, то есть достигать более темного тона. Оптимизация состава красителей позволяет получать окраску с повышенной по сравнению с одним из индивидуальных компонентов устойчивостью к действию света.

Полученные в работе нанопигменты занимают промежуточное положение между красителями, распределяющимися на волокнах или в связующем на молекулярном уровне, и пигментами не только по размерам, но и по ряду характерных свойств. В частности, тонкие пленки УФ-красок, полученные на основе содержащие ОУМА (66 %масс.), ТАТМП (22 %масс.), 2,6-ди-трет-бутилантрахинона (2,7 %масс.) и нанопигмента кислотный желтый пр Н2КМ/ *Cloisite* 10A (9,3 %масс.), как и пленки из ОУМА (69 %масс.), ТАТМП (23 %масс.), 2,6-ди-трет-бутилантрахинона (2,8 %масс.), нанопигмента активный голубой/ *Cloisite* 10A (5,2 %масс.), прозрачны вне области поглощения красителей — кислотного желтого пр Н2КМ и активного голубого (рис. 5.28). В то же время аналогичная пленка, содержащая 2 %масс. пигмента *Irgalite Blue NGA*, практически непрозрачна во всей видимой области (оптическая плотность  $\geq 3$ ). Это может свидетельствовать о том, что характеристические размеры нанопигментов в печатной композиции (УФ-краске) соответствуют длине волны падающего света (400–700 нм) или меньше этой величины.

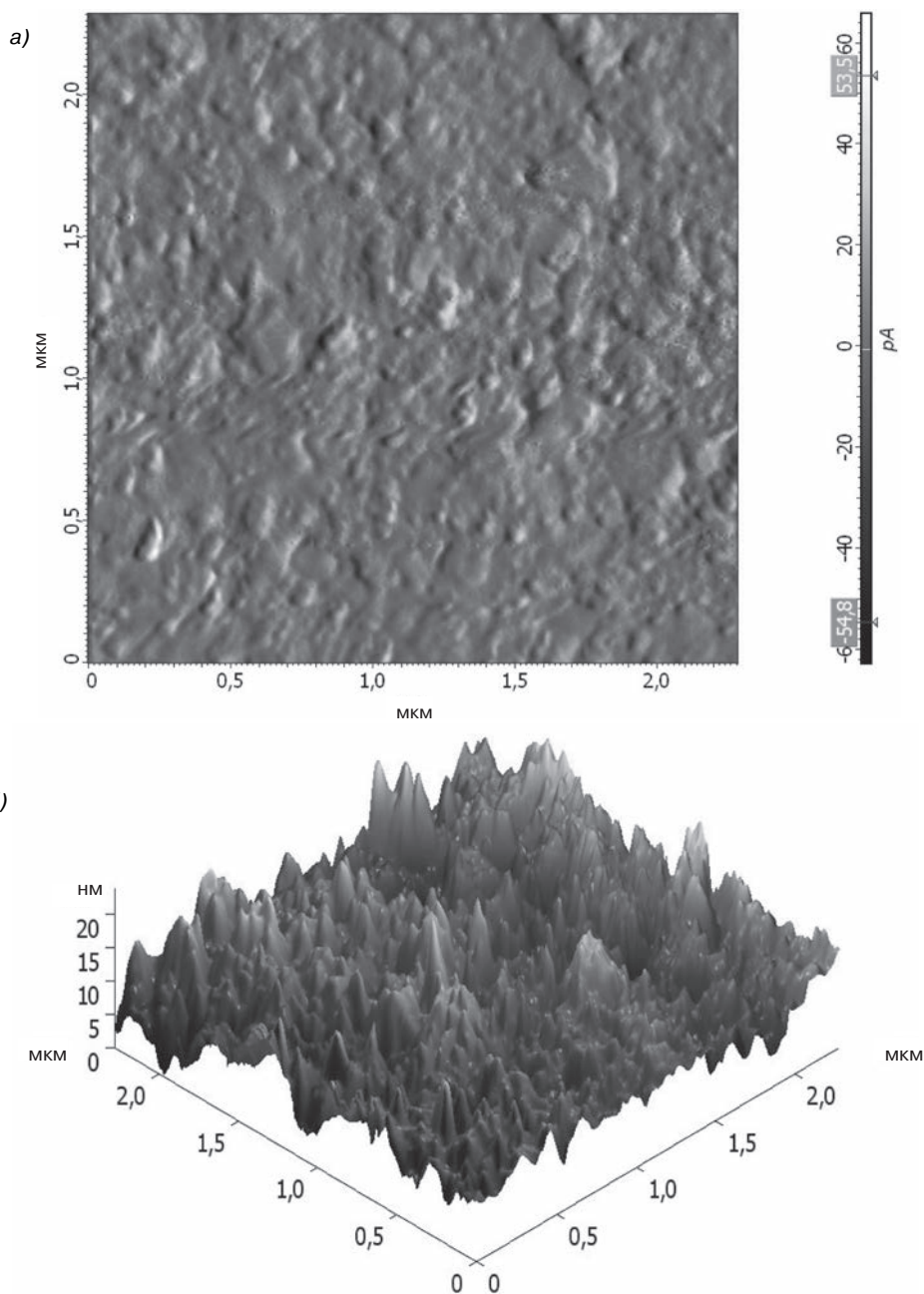


**Рис. 5.28.** Спектры поглощения пленок УФ-красок, содержащих ОУМА, ТАТМП и нанопигменты на основе: 1 — кислотного желтого пр Н2КМ (9,3 %масс.); 2 — активного голубого (5,2 %масс.)

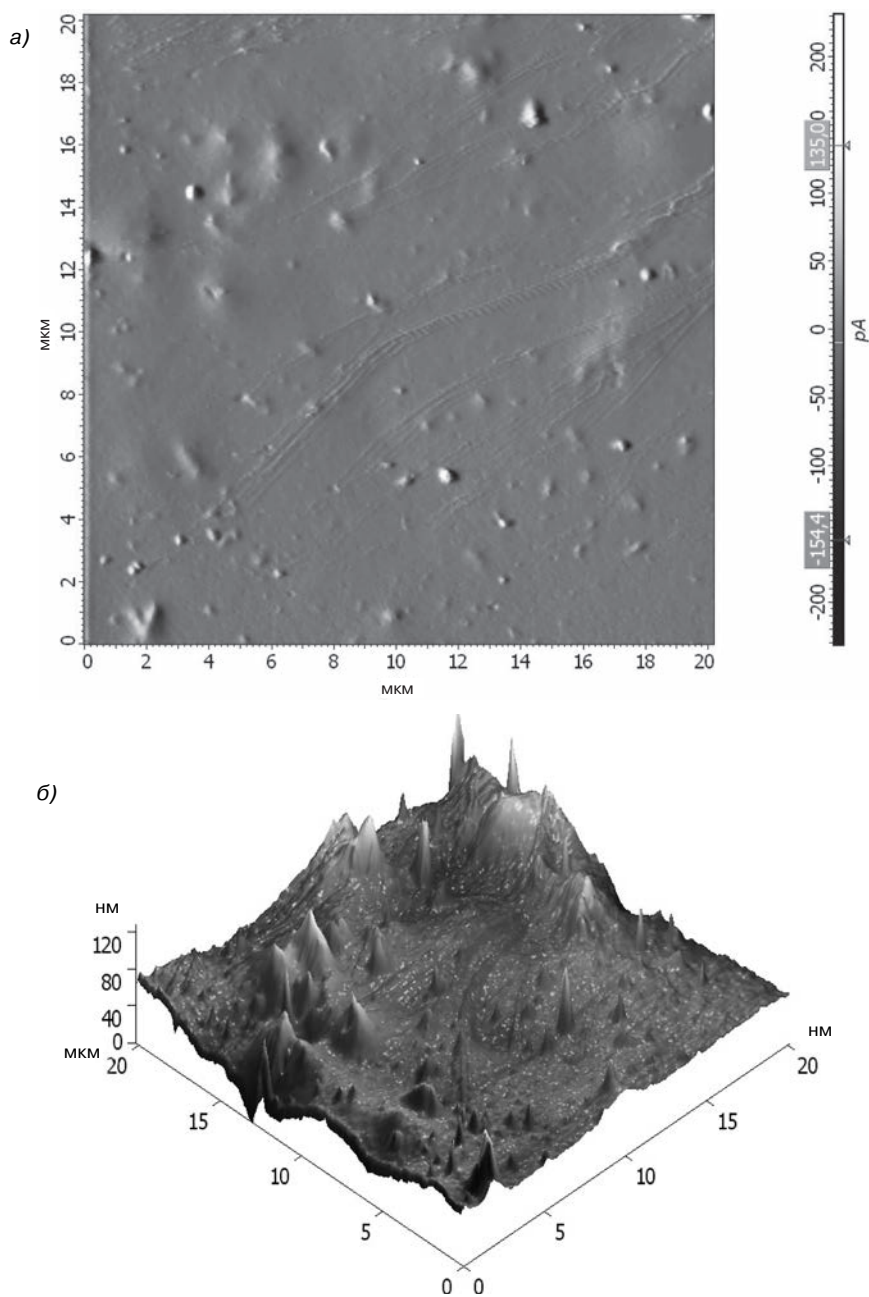
Качественное подтверждение наноразмерной структуры пленок УФ-красок, первоначально содержащих ОУМА (71 и 67 %масс.), ТАТМП (24 и 23 %масс.), 2,6-дигрет-бутилантахион (3 %масс.) и наполнитель (2 и 7 %масс.), после завершения фотополимеризации (УФ-фиксации) получено с помощью метода АСМ. В качестве наполнителя выступали модифицированный монтмориллонит *Cloisite 10A* (7 %масс.), нанопигмент дисперсный желтый 6 З /*Cloisite 10A* (7 %масс.), нанопигмент кислотный фиолетовый С + дисперсный синий п/э/*Cloisite 10A* (7 %масс.), нанопигмент прямой голубой + прямой желтый св 3 X/*Cloisite 10A* (7 %масс.) и пигмент *Irgalite Blue NGA* (2 %масс.).

При сканировании пленок на их поверхности обнаружены наноструктурные образования. Трехмерное АСМ изображение характерного участка поверхности пленки, содержащей *Cloisite 10A*, и топография поверхности приведены на рис. 5.29. Поверхность представляет собой скопление большого количества неоднородностей, имеющих вид холмообразных выступов, средняя высота которых составляет 10–40 нм, а латеральный размер у основания 0,1–0,3 мкм. Поверхность пленки, окрашенной нанопигментом дисперсный желтый 6 З / *Cloisite 10A*, отличается большей однородностью и меньшим количеством выступов, размеры которых составляют по высоте 10–100 нм, а у основания 0,2–1 мкм (рис. 5.30). Пленка, содержащая смесь красителей кислотный фиолетовый С и дисперсный синий п/э, нанесенных на *Cloisite 10A*, отличается от предыдущих относительно гладкой поверхностью и имеет относительно небольшое количество неровностей высотой 20–100 нм с размером у основания 0,2–0,5 мкм (рис. 5.31). На рис. 5.32 представлена топография поверхности пленки, содержащей нанопигмент прямой голубой + прямой желтый св 3 X/*Cloisite 10A*, и профиль ее сечения. Размеры получающихся неоднородностей составляют 70–100 нм и 0,1–0,4 мкм соответственно. Пленка УФ-краски на основе пигмента *Irgalite Blue NGA* характеризуется также неоднородной поверхностью, средние размеры выступов по высоте 0,8–1,2 мкм и у основания 1–2 мкм (рис. 5.33).

В малоугловой области рентгеноструктурного анализа у образцов, содержащих одинаковое количество (7 %масс.) монтмориллонита *Cloisite 10A*, нанопигментов активный голубой / *Cloisite 10A* и активный голубой + кислотный желтый пр Н2КМ / *Cloisite 10A*, появляются ярко выраженные базальные рефлексы, отсутствующие у композиции без наполнителя (рис. 5.34). В соответствии с этими результатами слоистая структура нанопигмента имеет определенный порядок. Большой период составляет для образца, окрашенного нанопигментом активный голубой / *Cloisite 10A*, 3,5 нм, а нанопигментом активный голубой + кислотный желтый пр Н2КМ / *Cloisite 10A* — 3,8 нм; размеры области упорядочения равны 30 и 32 нм соответственно, что коррелирует с аналогичным образцом, содержащим модифицированный монтмориллонит *Cloisite 10A* в отсутствие пигмента (3,9 и 35 нм, соответственно). Межплоскостное расстояние *Cloisite 10A* равно 1,9 нм, что практически в 2 раза меньше, чем у полученных композиций. Это увеличение свидетельствует об интеркаляции олигомер/мономерной композиции в нанопигмент.

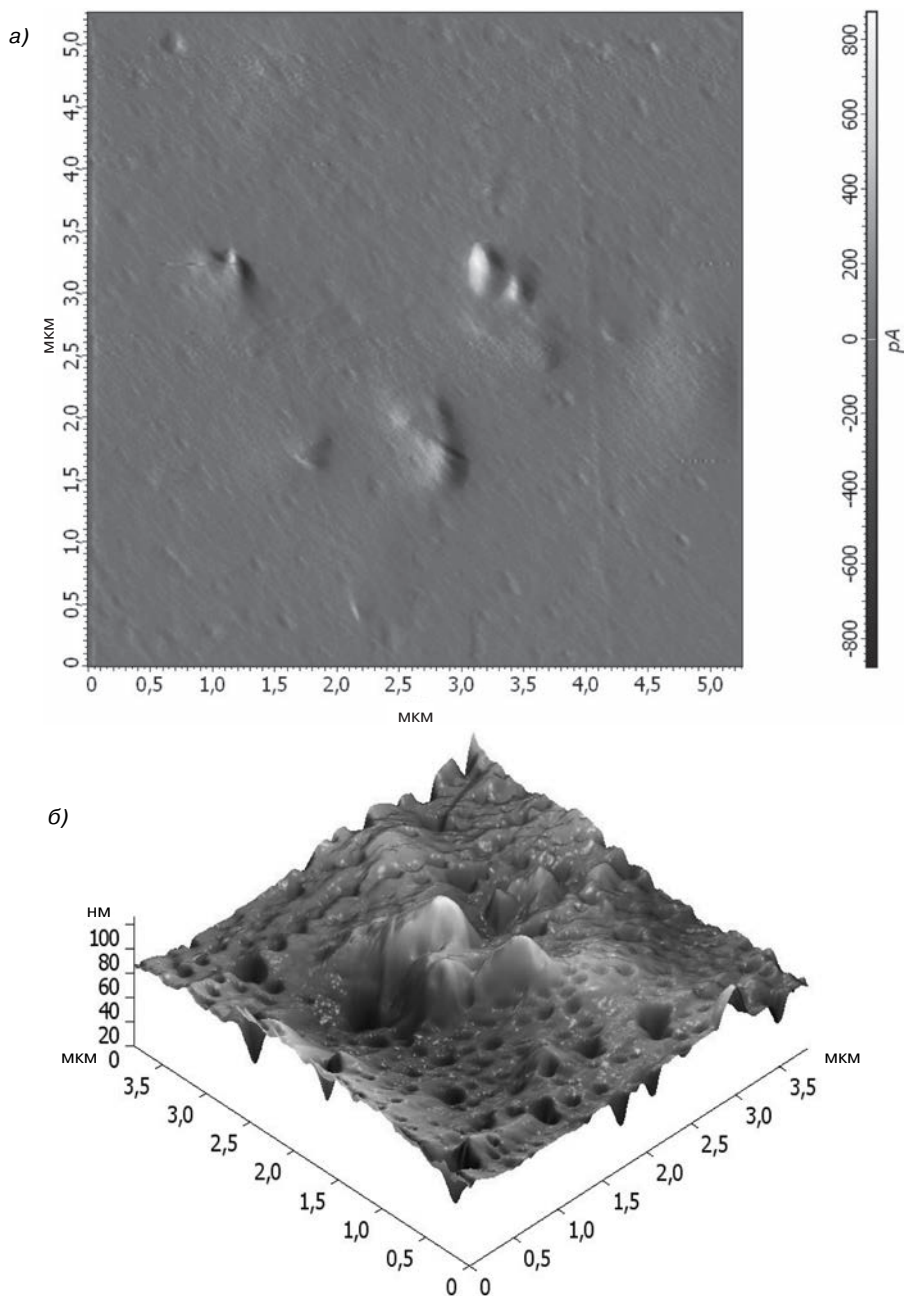


**Рис. 5.29.** АСМ изображение поверхности пленки, содержащей Cloisite 10A (7 %масс.): а — топография поверхности; б — трехмерное изображение (см. цветную вклейку, с. 96)

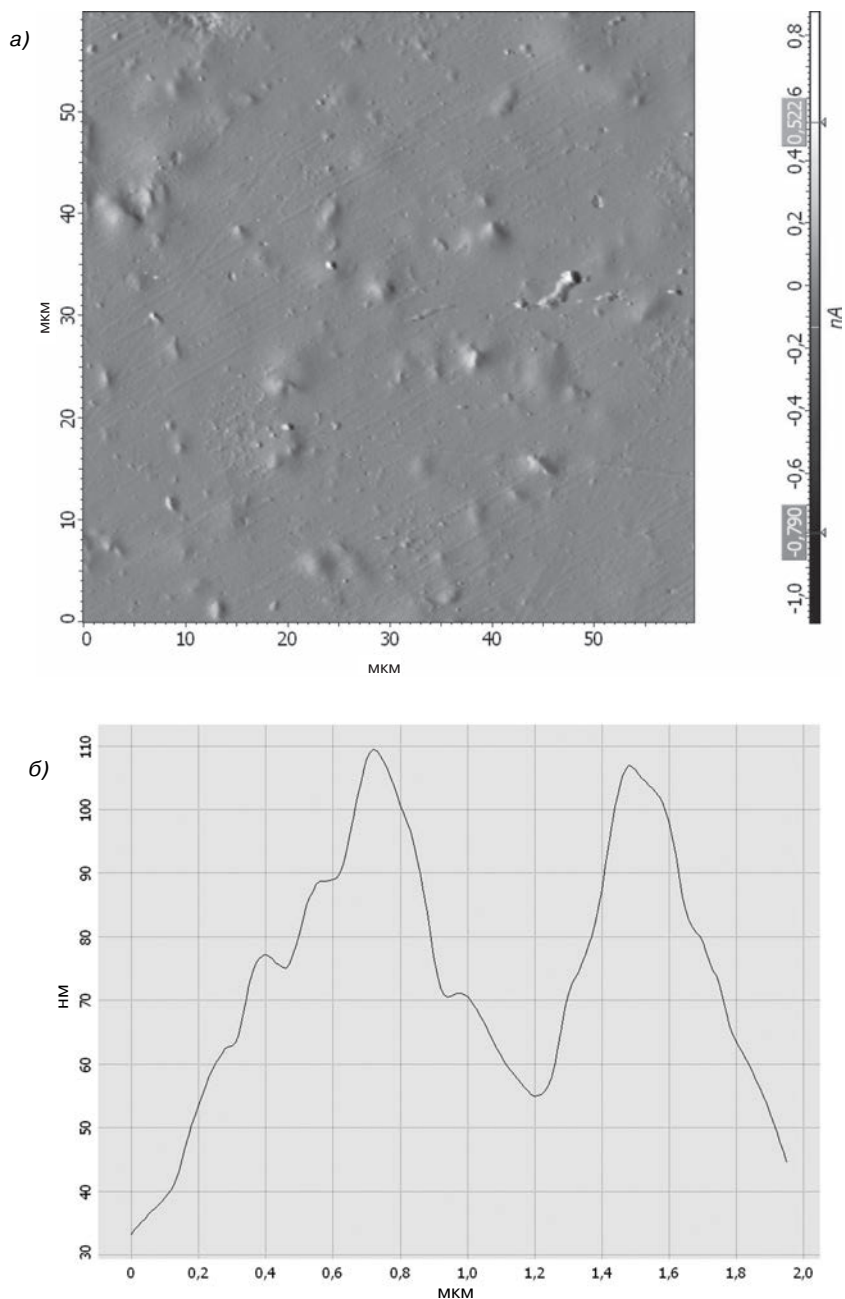


**Рис. 5.30.** АСМ изображение поверхности пленки УФ-краски, содержащей нанопигмент дисперсный желтый 6 З/ Cloisite 10А (7 %масс.): а — топография поверхности, б — трехмерное изображение (см. цветную вклейку, с. 96)

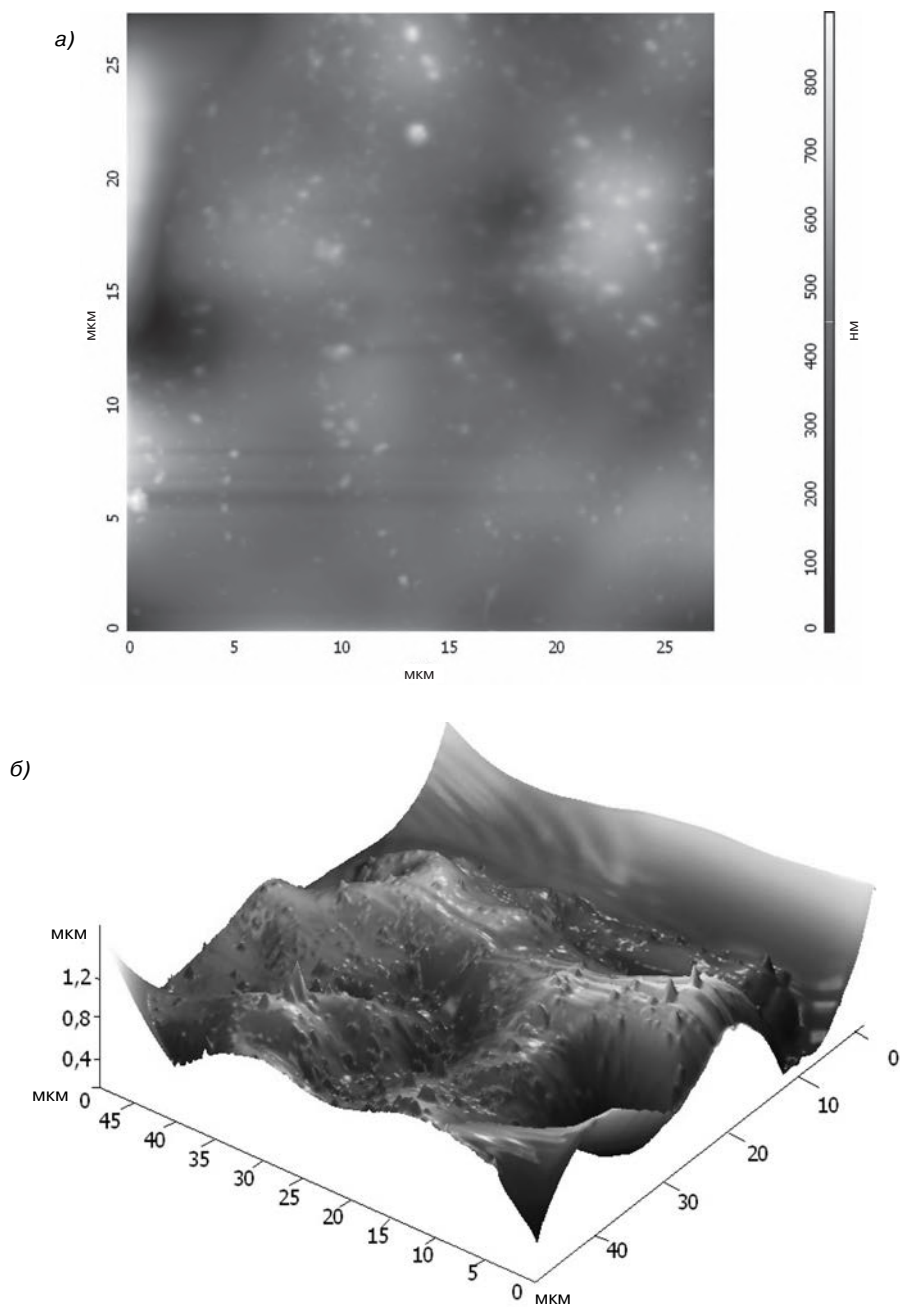




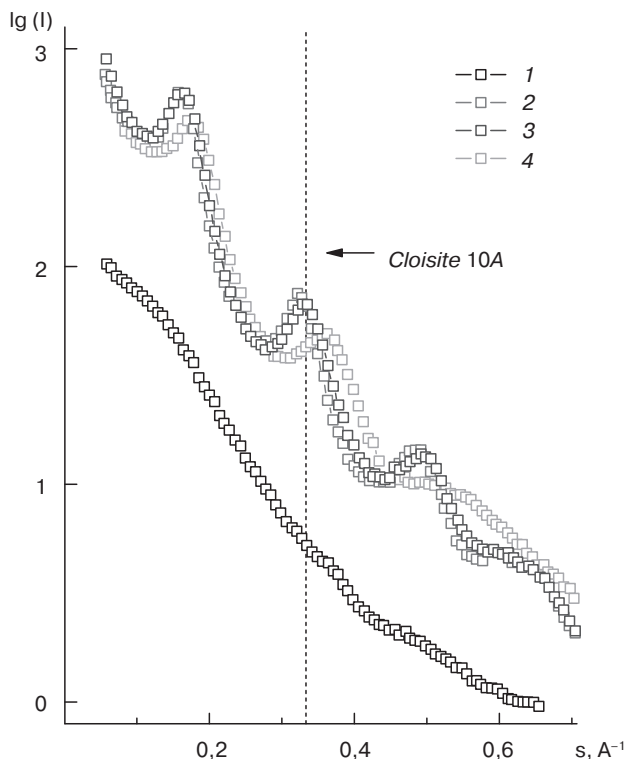
**Рис. 5.31.** АСМ изображение поверхности пленки УФ-краски, содержащей нанопигмент кислотный фиолетовый С+ дисперсный синий п/э/ Cloisite 10А (7 %масс.): а — топография поверхности; б — трехмерное изображение (см. цветную вклейку, с. 96)



**Рис. 5.32.** АСМ изображение поверхности пленки УФ-краски, содержащей нанопигмент прямой голубой + прямой желтый св 3 X/ Cloisite 10A (7% масс.): а — топография поверхности; б — профиль сечения (см. цветную вклейку, с. 96)



**Рис. 5.33.** АСМ изображение поверхности пленки УФ-краски, содержащей пигмент *Irgalite Blue NGA* (2% масс.): а — топография поверхности; б — трехмерное изображение (см. цветную вклейку, с. 96)



**Рис. 5.34.** Кривые рентгеновского малоуглового рассеяния УФ-пленками, содержащими ОУМА (67 %масс.), ТАТМП (23 %масс.), 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (3 %масс.): 1 — в отсутствии пигмента; 2 — с *Cloisite 10A* (7 %масс.); 3 — с нанопигментом активный голубой/*Cloisite 10A* (7 %масс.); 4 — с нанопигментом активный голубой + кислотный желтый пр H2KM/*Cloisite 10A* (7 %масс.)

Составы УФ-красок могут содержать большое количество компонентов, среди которых главными являются олигомер, мономер, фотоиницирующая система и окрашивающий компонент. Первоначально основной задачей являлся анализ зависимости скорости процесса УФ-фиксации и устойчивости окраски к трению от состава УФ-краски, в частности от природы и содержания связующего и фотоиницирующей системы. С этой целью варьировали олигомер, мономер и фотоинициатор, а также их содержание в печатной краске. Результаты исследований представлены в табл. 5.18. Показано, что, как и при печати фотополимеризующимися композициями на основе дисперсных красителей [89, 90], 2,6-ди-трет-бутилантрахинон является более эффективным фотоинициатором, чем фенил-бис-(2,4,6-триметилбензол)-фосфиноксид (*Irgacure 819*), в связи с чем все последующие эксперименты проводили именно с этим фотоинициатором. Из использованных мономеров наиболее подходящим оказался триакрилат триметилпропана (ТАТМП). Тип и содержание окрашивающего компонента меняли в зависимости от желаемого тона окраски.

Анализ данных табл. 5.18 свидетельствует о том, что оптимальными среди изученных систем являются композиции на основе ОУМА и ТАТМП в соотношении 3:1. Эти композиции обеспечивают высокую скорость полимеризации, а следовательно, сокращают время УФ-фиксации, и позволяют получать высокие устойчивости окрасок.

В ряде случаев получающийся нанопигмент представляет собой твердую массу, плохо диспергирующуюся в олигомер/мономерной композиции. Для решения этой проблемы предложено на заключительной стадии, перед сушкой нанопигмента, добавлять неионогенные поверхностно-активные вещества, в частности, полипропиленгликоль или полиоксиэтиленсорбитолмонолаурат.

Таким образом, оптимальный состав УФ-красок включает (%масс.):

Олигоуретанметакрилат	63–72
Триакрилат триметилпропана	21–24
2,6-ди-трет-бутилантрахион	2,6–3,0
Нанопигмент	1,4–8
Полипропиленгликоль	0–7

Существенно, что и для красок на основе нанопигментов наблюдаются те же закономерности влияния состава связующего и фотоиницирующей системы, которые зарегистрированы для УФ-красок на основе обычных пигментов (табл. 5.18). Поэтому имеющиеся в литературе данные по УФ-краскам на основе красителей и обычных пигментов можно в известных пределах использовать для прогнозирования свойств УФ-красок на основе нанопигментов и возможностей технологии с использованием таких красок.

**Таблица 5.18.** Влияние состава олигомер/мономерной композиции на время УФ-фиксации и устойчивости окраски

Состав УФ-краски	Содержание компонентов, %масс.	Устойчивость к трению, балл	Время облучения, мин
ОУМА/Бис ФЭА	47,5/47,5		
2,6-ди-трет-бутилантрахион	3	3	10
<i>Irgalite Blue NGA</i>	2		
ОУМА/Бис ФЭА	71/24		
2,6-ди-трет-бутилантрахион	3	3	10
<i>Irgalite Blue NGA</i>	2		
Бис-ФГА	95		
2,6-ди-трет-бутилантрахион	3	3	10
<i>Irgalite Blue NGA</i>	2		
ОГМ/ТАТМП	71/24		
2,6-ди-трет-бутилантрахион	3	—	Нет фиксации
<i>Irgalite Blue NGA</i>	2		

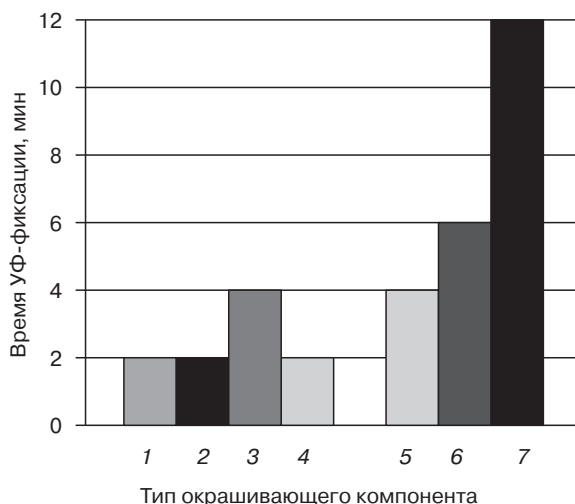
Таблица 5.18, окончание

Состав УФ-краски	Содержание компонентов, %масс.	Устойчивость к трению, балл	Время облучения, мин
ОУМА/ТАТМП	71/24		
<i>Irgacure 819</i>	3	3	10
<i>Irgalite Blue NGA</i>	2		
ОУМА/ТАТМП	71/24		
2,6-ди-трет-бутилантрахинон	3	4	10
<i>Irgalite Blue NGA</i>	2		
ОУМА/ТАТМП	70/23		
2,6-ди-трет-бутилантрахинон	5	3	12
<i>Irgalite Blue NGA</i>	2		
ОУМА/ТАТМП	72/24		
2,6-ди-трет-бутилантрахинон	3	3	12
<i>Irgalite Blue NGA</i>	1		
ОУМА/ТАТМП	69/23		
2,6-ди-трет-бутилантрахинон	3	4	6
<i>Irgalite Blue NGA</i>	1		
Полипропиленгликоль	5		
ОУМА/ТАТМП	67/22		
2,6-ди-трет-бутилантрахинон	3	4-5	2
Дисперсный синий п/э/ <i>Cloisite 20A</i>	8		
ОУМА/ТАТМП	67/22		
2,6-ди-трет-бутилантрахинон	3	5	2
Прямой фиолетовый С + прямой красный 2 С/ <i>Cloisite 10A</i>	8		
ОУМА 2002Т/ТАТМП	67/22		
2,6-ди-трет-бутилантрахинон	3	5	3
Прямой фиолетовый С + прямой красный 2 С/ <i>Cloisite 10A</i>	8		
ОУМА МТМ/ТАТМП	67/22		
2,6-ди-трет-бутилантрахинон	3	—	Нет фиксации
Прямой фиолетовый С + прямой красный 2 С/ <i>Cloisite 10A</i>	8		

## 5.6. Особенности УФ-фиксации окраски в присутствии нанопигментов

В процессе разработки технологии печати УФ-красками с нанопигментами в работе выявлено одно принципиальное преимущество нанопигментов — значительное снижение времени облучения УФ-светом, необходимого для прочной фиксации окраски.

Как и предполагалось, для красок на основе нанопигментов время УФ-фиксации при сопоставимых содержаниях окрашивающего компонента и условиях печатания текстильных материалов, как правило, существенно меньше, чем для красок на основе обычных пигментов (табл. 5.18). Результаты более детальных исследований, представленные на рис. 5.35, свидетельствуют о том, что в присутствии нанопигментов, полученных при нанесении красителей кислотного фиолетового С или дисперсного оранжевого п/э на *Cloisite 20A*, активного голубого или кислотного желтого пр Н2КМ на *Cloisite 10A*, время УФ-отверждения при сопоставимых содержаниях (2 %масс. в расчете на краситель) в 3–6 раз меньше, чем для аналогичного образца, окрашенного с использованием пигмента *Irgalite Blue NGA* (12 мин). При уменьшении содержания последнего до 1 и до 0,25 %масс. время УФ-фиксации снижается и составляет 6 и 4 мин соответственно (рис. 5.35).



**Рис. 5.35.** Влияние нанопигментов (1–4) и обычных пигментов (5–7) на время УФ-фиксации: 1 — кислотный фиолетовый С/ *Pural MG61HT* (4 %масс.); 2 — дисперсный сине-зеленый/ *Cloisite 10A* (5 %масс.); 3 — активный голубой/ *Cloisite 20A* (7 %масс.); 4 — кислотный желтый пр Н2КМ/ *Pural MG61HT* (4 %масс.); 5 — *Irgalite Blue NGA* (0,25 %масс.); 6 — *Irgalite Blue NGA* (1 %масс.); 7 — *Irgalite Blue NGA* (2 %масс.)

Низкая скорость фиксации окраски в присутствии пигмента качественно регистрируется органолептически по наличию липкости. Так как определяющим фактором потери липкости является полимеризация верхнего слоя композиции, можно полагать, что эффект торможения полимеризации данным пигментом связан не с экранирующим, а ингибирующим действием, обусловленным увеличением скорости обрыва цепей на поверхности частиц пигмента.

Причиной отсутствия выраженного тормозящего действия нанопигментов, в том числе и для нанопигментов, полученных с использованием дисперсных красителей, по-видимому, является протекание полимеризации в межслойном наноразмерном

пространстве, где затруднена диффузия радикалов и кислорода, являющегося ингибитором полимеризации.

Это явление носит общий характер, и характерно как для пигментов на основе индивидуальных красителей, так и их смесей.

Особенности влияния включенных в состав нанопигментов красителей на процесс УФ-полимеризации олигомер/мономерной композиции свидетельствуют о том, что краски с их использованием нельзя рассматривать как простые смеси без учета взаимодействия компонентов.

При использовании нанопигментов, особенно с достаточно высоким содержанием нанесенных красителей, удастся получать окраску темных тонов разного цвета.

## 5.7. Устойчивость окраски при УФ-отверждении

Еще одно важное преимущество УФ-красок на основе нанопигментов заключается в высокой устойчивости окрасок к физико-химическим воздействиям. По устойчивости к мокрым обработкам они не уступают УФ-краскам на основе обычных пигментов, но значительно превосходят последние по устойчивости к трению (табл. 5.19). Важно также, что этот эффект достигается при существенно меньших временах УФ-фиксации красок на основе нанопигментов (рис. 5.35).

**Таблица 5.19.** Устойчивость окраски, полученной с использованием нанопигментов (1–8) и пигмента (9), к физико-химическим воздействиям

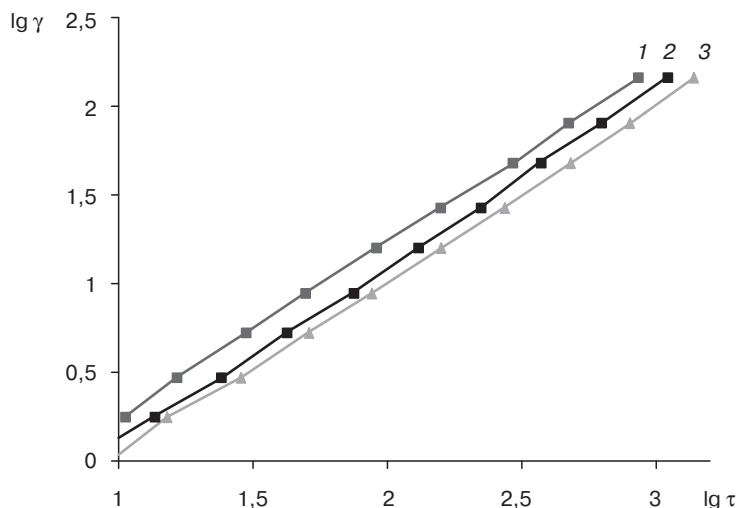
№ п/п	Тип окрашивающего компонента и его количество (%) в печатной краске	Физико-химическое воздействие				Время облучения, мин.
		Трение	Дистиллированная вода	«Пот»	Стирка	
1	Дисперсный синий п/э/ <i>Cloisite</i> 20A (7)	5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	2
2	Дисперсный оранжевый п/э/ <i>Cloisite</i> 20A (7)	5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	4
3	Дисперсный желтый 6 З/ <i>Cloisite</i> 10A (7)	5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	2
4	Кислотный фиолетовый С/ <i>Pural MG61HT</i> (4)	5/4–5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	2
5	Кислотный желтый пр Н2КМ/ <i>Pural MG61HT</i> (4)	5/4–5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	2
6	Активный голубой/ <i>Cloisite</i> 20A (7)	4/4–5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	4
7	Прямой голубой/ <i>Cloisite</i> 20A (7)	5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	2
8	Кислотный желтый пр Н2КМ+ активный голубой (1:1)/ <i>Cloisite</i> 10A (4)	5/4	5/5/5	5/5/5	5/5/5	2
9	Пигмент <i>Irgalite Blue NGA</i> (2)	4/2–3	5/5/5	5/5/5	5/5/5	12



## 5.8. Реология УФ-красок на основе нанопигментов

Одними из важнейших характеристик печатной краски являются вязкостные и упруго-эластические свойства. На рис. 5.36 представлены реологические кривые течения «обычных» УФ-красок, содержащих ОУМА 2002Т (70 %масс.), ТАТМП (23 %масс.), 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (3 %масс.), нанопигменты кислотный желтый пр Н2КМ/*Cloisite* 10А (4 %масс.) и прямой желтый св 3 X + прямой голубой/*Cloisite* 10А (2,6 %масс.), и олигомер/мономерной композиции без окрашивающего компонента.

Кривые течения УФ-красок с нанопигментами практически совпадают с кривой олигомер/мономерной композиции. Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение нанопигментов в фотополимеризующуюся композицию незначительно влияет на ее вязкоупругие свойства. По сравнению с УФ-красками, содержащими пигмент *Irgalite Blue NGA* (2 %масс.), данные краски более эластичны, что подтверждается значениями индексов течения: для олигомер/мономерной композиции он равен 0,97, для УФ-красок с нанопигментом порядка 1, а с пигментом, как известно из литературных данных [91], 0,84. «Обычные» УФ-краски на основе нанопигментов относятся к ньютоновским жидкостям, их скорость течения линейно растет при повышении давления, вязкость таких жидкостей не зависит от напряжения сдвига. Данные реологические кривые подчиняются закону Ньютона, также как и загустки на основе поливинилового спирта [92, 93].



**Рис. 5.36.** Реологические кривые течения фотополимеризующихся композиций, содержащих ОУМА 2002Т (70 %масс.), ТАТМП (23 %масс.), 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (3 %масс.): 1 — в отсутствие окрашивающего компонента; 2 — с нанопигментом кислотный желтый пр Н2КМ/*Cloisite* 10 (4 %масс.); 3 — с нанопигментом прямой желтый св 3 X + прямой голубой/*Cloisite* 10А (2,6 %масс.)

Таким образом, разработанная технология печатания УФ-красками, содержащими нанопигменты, позволяет значительно сократить время фиксации краски на ткани

и увеличить устойчивость окрасок. Оптимальное время УФ-облучения, за которое происходит процесс полимеризации для красок на основе нанопигментов, в 2–6 раз меньше, чем для красок на основе обычных пигментов, и составляет 2–4 мин. Окраски, полученные с использованием разработанной технологии, обладают повышенными физико-химическими и физико-механическими характеристиками.

## 5.9. Эмульсионные УФ-краски

Из изученных печатных красок наиболее эффективной оказалась краска на основе загустки *Alcoprint PT-XN*, так как в этом случае устойчивость полученной окраски к «мокрым» обработкам выше для аналогичных окрасок, полученных с использованием загусток *Tubivis DRL 170* и *Tubivis DL 600*.

**Таблица 5.20.** Составы и характеристики эмульсионных УФ-красок с обычными пигментами (1–2) и нанопигментами (3–7)

№ п/п	Состав эмульсионной УФ-краски	Содержание компонентов, %	Физико-химическое воздействие				Время облучения, мин
			Трение	Дистиллированная вода	«Пот»	Стирка	
1	ОУМА/ТАТМП	7,5/2,5					
	2,6-ди-трет-бутилантрахинон	0,3					
	<i>Irgalite Blue NGA</i>	2	4/3–4	5/4–5/4–5	5/5/5	5/4/4	6
	<i>Alcoprint PT-XN</i>	4					
	Вода	До 100					
2	ОУМА 2002Г/ТАТМП	7,5/2,5					
	2,6-ди-трет-бутилантрахинон	0,3					
	<i>Irgalite Blue NGA</i>	2	4/3–4	5/4–5/4–5	5/4–5/4–5	5/4/4	6
	<i>Alcoprint PT-XN</i>	4					
	Вода	До 100					
3	ОУМА 2002Г/ТАТМП	7,5/2,5					
	2,6-ди-трет-бутилантрахинон	0,3					
	Кислотный желтый пр Н2КМ+ кислотный фиолетовый С/ <i>Pural MG61HT</i>	2	5/5	2/2/2	2/2/2	–	2
	Загустка из поливинилового спирта	86,7					
	Вода	До 100					
4	ОУМА 2002Г/ТАТМП	18,3/6,1					
	2,6-ди-трет-бутилантрахинон	0,3					
	Дисперсный ярко-фиолетовый 4 С/ <i>Cloisite 10A</i>	1,4	4/4–5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	2
	Крахмальная загустка (6%)	72,6					
	Вода	До 100					

Таблица 5.20, окончание

№ п/п	Состав эмульсионной УФ-краски	Содержание компонентов, %	Физико-химическое воздействие				Время облучения, мин
			Трение	Дистиллированная вода	«Пот»	Стирка	
5	ОУМА 2002Т/ТАТМП	15/5	5/5	5/4–5/4–5	5/5/5	5/5/5	2
	2,6-ди-трет-бутилантрахинон	0,3					
	Кислотный желтый пр Н2КМ + активный голубой/ <i>Cloisite 10A</i>	1					
	<i>Alcoprint PT-XN</i>	4					
	Вода	До 100					
6	ОУМА 2002Т/ТАТМП	13,4/13,4	4/3–4/4	5/4–5/4–5	5/4/4	4/5/5	2 4
	2,6-ди-трет-бутилантрахинон	0,3					
	Кислотный желтый пр Н2КМ + активный голубой/ <i>Cloisite 10A</i>	3					
	<i>Alcoprint PT-XN</i>	4					
	Вода	До 100					
7	ОУМА 2002Т/ТАТМП	20/6,7	5/4–5/4–5	5/4–5/4–5	5/4–5/4–5	2–3/4–5/4–5	2 4 6
	2,6-ди-трет-бутилантрахинон	0,3					
	Кислотный желтый пр Н2КМ + активный голубой/ <i>Cloisite 10A</i>	3					
	<i>Alcoprint PT-XN</i>	4					
	Вода	До 100					

Цифры через дробь — показатели устойчивости окраски к физико-химическим воздействиям по ГОСТ 9733.0-23.83. Оценку устойчивости окраски представляют в виде дробной величины 5/5/5, где первое значение — изменение первоначальной окраски, второе значение — закрашивание белого образца из того же материала, что и окрашенный образец, третье значение — закрашивание образца из смежного материала.

Как и «обычные», эмульсионные УФ-краски на основе нанопигментов характеризуются существенно более высокой устойчивостью окраски к физико-химическим воздействиям, особенно к трению, по сравнению с красками на основе традиционных пигментов, и меньшим временем облучения, необходимым для прочной фиксации печатной краски на текстильном материале. Из данных табл. 5.20 видно, что замена пигмента *Irgalite Blue NGA* на полученные в работе нанопигменты позволяет сократить время фиксации с 6 мин до 2–4 мин и при этом сохранить высокие показатели устойчивости окраски к мокрым обработкам и повысить устойчивость к трению на 1–2 балла.

На рис. 5.37, 5.38 представлены реологические кривые течения эмульсионных УФ-красок, содержащих ОУМА 2002Т (20 %масс.), ТАТМП (6,7 %масс.), 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (0,3 %масс.), *Alcoprint PT-XN* (1,4 %масс.) и нанопигменты. Они хорошо описываются уравнением Оствальда-де-Вилла. Реологические кривые двух красок близки по характеру, что свидетельствует об идентичности механизма вязкого течения.

**Таблица 5.21.** Статистические физико-механические характеристики хлопчатобумажной ткани, напечатанной эмульсионной УФ-краской, содержащей ОУМА 2002Т (20 %масс.), ТАТМП (6,7 %масс.), 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (0,3 %масс.), пигмент *Irgalite Blue NGA* (5 %масс.), *Alcoprint PT-XN* (2,7 %масс.)

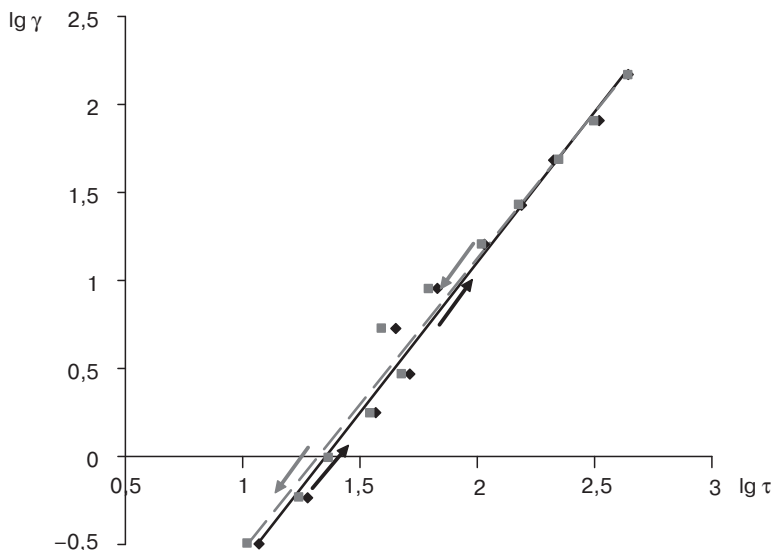
Физико-механические показатели	Выборочное среднее значение	Среднее квадратичное отклонение	Дисперсия	Коэффициент вариации, %
Разрывная нагрузка, Н, основа (уток)	405 (230)	57 (51)	3192 (2550)	14 (22)
Относительное удлинение, %, основа (уток)	6 (18)	0,5 (0,6)	0,2 (0,4)	7 (3)

**Таблица 5.22.** Статистические физико-механические характеристики хлопчатобумажной ткани, напечатанной эмульсионной УФ-краской, содержащей ОУМА 2002Т (20 %масс.), ТАТМП (6,7 %масс.), 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (0,3 %масс.), нанопигмент дисперсный сине-зеленый/ *Cloisite 10A* (5 %масс.), *Alcoprint PT-XN* (2,7 %масс.)

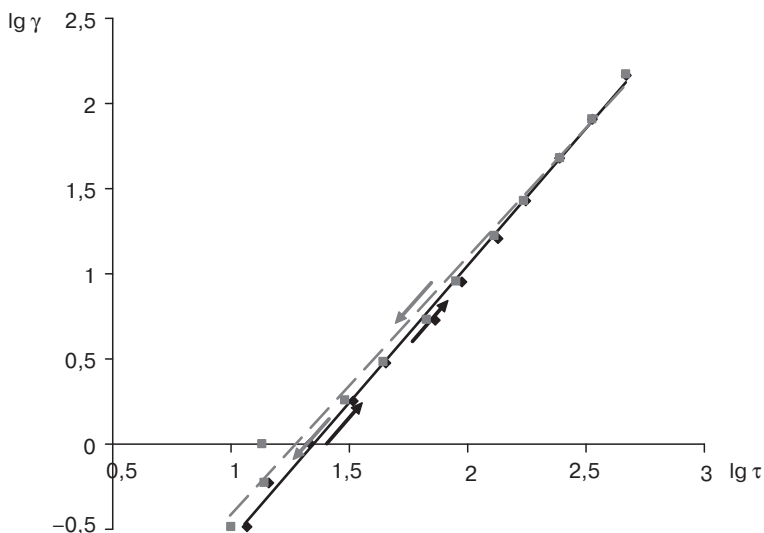
Физико-механические показатели	Выборочное среднее значение	Среднее квадратичное отклонение	Дисперсия	Коэффициент вариации, %
Разрывная нагрузка, Н, основа (уток)	544 (263)	21 (15)	424 (234)	4 (6)
Относительное удлинение, %, основа (уток)	6 (18)	0,3 (1)	0,1 (0,9)	4 (5)

Рассчитанные из наклона прямых зависимостей  $\lg \gamma$  от  $\lg \tau$  индексы течения для красок, содержащих нанопигменты прямой желтый св 3 X+ прямой голубой/ *Cloisite 10A* и кислотный желтый пр H2KM/ *Cloisite 10*, равны 0,63 и 0,58 соответственно. Для традиционно использующихся эмульсионных красок индекс течения составляет порядка 0,26, то есть у полученных эмульсионных УФ-красок больше выражены эластические свойства, они обладают лучшими реологическими характеристиками.

Из представленных данных следует, что эмульсионные фотополимеризующиеся композиции являются аномально-вязкими (неньютоновскими) системами со свойствами псевдопластических жидкостей, для которых характерно снижение вязкости с ростом скорости напряжения сдвига. После снятия механической нагрузки вязкость таких красок самопроизвольно восстанавливается, и это явление происходит очень быстро, о чем свидетельствует отсутствие гистерезисных петель. Таким образом, эмульсионные УФ-краски относятся к тиксотропным системам, восстановление структуры которых происходит мгновенно.



**Рис. 5.37.** Реологические кривые течения эмульсионной УФ-краски, содержащей ОУМА 2002Т (20 %масс.), ТАТМП (6,7 %масс.), 2,6-ди-трет-бутилантрахион (0,3 %масс.), *Alcoprint PT-XN* (1,4 %масс.) и нанопигмент кислотный желтый пр H2KM/*Cloisite* 10 (4 %масс.), при увеличении (сплошная линия) и уменьшении (пунктирная линия) напряжения сдвига. Коэффициенты корреляции равны 0,98



**Рис. 5.38.** Реологические кривые течения эмульсионной УФ-краски, содержащей ОУМА 2002Т(20 %масс.), ТАТМП (6,7 %масс.), 2,6-ди-трет-бутилантрахион (0,3 %масс.), *Alcoprint PT-XN* (1,4 %масс.) и нанопигмент прямой желтый св 3 X+ прямой голубой/*Cloisite* 10A (2,6 %масс.), при увеличении (сплошная линия) и уменьшении (пунктирная линия) напряжения сдвига. Коэффициенты корреляции равны 0,99

## Литература к главе 5

1. *Sudder, M. UV technology grows, Polymers Paint Colour Journal*, 194, 34–36 (2004).
2. *Edwards, N., and Little, R. Curing with ultraviolet light, Polymers Paint Colour Journal*, 195, 35–38 (2005).
3. *Fucks, A. New generation inks, Polymers Paint Colour Journal*, 195, 29–34 (2005).
4. Пат. 98/54399 WO, D06 5/20, 1/44, 1/52. *Process for fixing pigment prints and pigment dyeing with ionizing radiation or UV radiation / Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. # PCT/EP98/02954; Заявлено 20.05.98; Оpubл. 03.12.98; Приоритет 29.05.97, 1270/97 (CH); 30.06.97, 1572/97 (CH).*
5. Пат. 4501588 США, D06P 5/20, 8/444. *Instant thread dyeing method for sewing machine / Ryoichi Suzuki, Yoshio Yamaguchi; Janome Sewing Machine Industry Ltd. # 434147; Заявл. 13.10.82; Оpubл. 26.02.85; Приоритет 13.10.81, 56-1622026 (JP).*
6. Пат. 4507350 США, B32B 3/00, 4218/196. *Method of producing opaque printed textile fabrics with curing by free radical initiation and resulting printed fabrics / James E. Hendrix, John Y. Daniels; Springs Industries, Inc., # 587397; Заявл. 08.03.84; Оpubл. 26.03.85.*
7. *Ivanov, V.B., and Zhuravlev, M.A. Kinetics of sensitized photo-oxidation of polyvinyl chloride, Polym. Photochem., 7, 55–64 (1986).*
8. *Замотаев, П.В., Гранчак, В.М., Лицов, Н.И., Качан А.А. Влияние строения производных бензофенона на эффективность фотоиницированного ими сшивания полиэтилена // Высокомолек. соед. А, 27, 2072-2078. – 1985.*
9. *Monroe, B.M., and Weed, G.C. Photoinitiators for free-radical-initiated photoimaging systems, Chem. Rev., 93, 435–448 (1996).*
10. Пат. 5389108 США, D06P 1/38, 8/444. *Process for fixing dyes / Katharine Fritzsche, Martin Trottmann; Ciba-Geigy Corporation – № 914157; Заяв. 14.07.92; Оpubл. 14.02.95; Приоритет 17.07.91, 2120/91 (Switzerland).*
11. Пат. 5409504 США, D06P 5/20, 8/444. *Process for fixing dyes with UV light / Katharine Fritzsche; Ciba-Geigy Corporation. № 941597; Заяв. 08.09.92; Оpubл. 25.04.95; Приоритет 13.09.91, 2724/91 (Switzerland).*
12. Пат. 94/25665 WO, D06P 5/20, 1/66, 3/66. *Radiation-Induced fixation of dyes / Peter Aeschlimann, Katharine Fritzsche; Ciba-Geigy AG. № PCT/EP94/01260; Заяв. 22.04.94; Оpubл. 10.11.94; Приоритет 04.05.93, 1353/93-0 (CH).*
13. Пат. 4501588 США, D06P 5/20, 8/444. *Instant thread dyeing method for sewing machine / Ryoichi Suzuki, Yoshio Yamaguchi; Janome Sewing Machine Industry Co., Ltd. – № 434147; Заяв. 13.10.82; Оpubл. 26.02.85; Приоритет 13.10.81, 56-1622026 (JP).*
14. *Shlyapintokh, V.Ya. Photochemical conversion and stabilization of polymers, Munich, Hanser, 1984.*
15. *Efremkin, A.F., and Ivanov, V.B. Protective action of azo compounds in polydienes, Polym. Photochem., 4, 179–205 (1984).*
16. *Сенахов, А.В., Коваль, В.В., Садов Ф.И. Загустки, их теория и применение. – М.: Легкая индустрия, 1972.*
17. *Волхонская Н.С. // Скринпринтинг.ru. – 2004. № 4. – С. 18–27.*

18. Edwards N., Little R. // *Polymers Paint Colour Journal*. 2005. Vol. 195. № 4487. P. 35–38.
19. Структура и составные части печатных красок. – URL: <http://www.ukr-print.net/contents/page-853.htm>.
20. АС Медиа типография. Полиграфические материалы. – URL: <http://www.as-media.ru/encyc/polmat04.html>.
21. Токманцев Д. УФ-краски: радикальные или катионные? // *Флексо плюс*. – 2004. – № 1.
22. Eisenlohr R., Giesen V. *Pigment printing and ecology* // *International Dyer*. – 1995. – Vol. 180. – P. 12.
23. Luiken A.H., Marsman M.P., Holweg R.B. *Radiation curable coatings and pigment binders for textile substrates* // *Journal of Coated Fabrics*. – 1992. – Vol. 21. – P. 268.
24. Fouassier J.P., Buat F., Donze J.J., Freytag R. *UV printing on textile fabrics* // *European Coatings Journal*. – 1995. – Vol. 3. – P. 152–160.
25. Fouassier J.P. *Photoinitiation, photopolymerization, and photocuring: fundamentals and applications*. Hanser/Gardner Publications. – 1995.
26. El-Molla M.M. *Synthesis of polyurethane acrylate oligomers as aqueous UV-curable binder for inks of ink jet in textile printing and pigment dyeing* // *Dyes and pigments*. – 2007. – Vol. 74. – P. 371–379.
27. Яклаков М. УФ-краски и лаки: состав, основные характеристики. – URL: <http://labelworld.ru/article.aspx?id=12795&iid=487>.
28. Килбо Дж. Флексографская печать на рукавной термоусадочной пленке. Радикальные УФ-краски: новые стандарты качества. – URL: [http://www.kursiv.ru/kursivnew/flexoplus\\_magazine/archive/39/28.php](http://www.kursiv.ru/kursivnew/flexoplus_magazine/archive/39/28.php).
29. Дашченко Н.В., Киселев А.М. Нанотекстиль: принципы получения, свойства и области применения // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. – 2007. – № 2. – С. 51–57.
30. Питкети М. Дж. Наночастицы как строительные блоки. – URL: [http://www.newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=1362](http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=1362).
31. Андриевский Р.А. Наноструктурированные материалы: учеб. пособие / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Академия. – 2005. – 192 с.
32. Chen K. *Mechanistic differences in degradation of Polystyrene and Polystyrene-Clay Nanocomposites of Polystyrene and Polystyrene-Clay Nanocomposite: Thermal and Thermo-Oxidative degradation* // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2006. – Vol. 207. – P. 587–595.
33. Chen G. *Intercalation of rhodamine 6G and oxazine 4 into oriented clayfilms and their alignment* // *Journal of Materials Research Society*. – 2002. – Vol. 17. – P.1035–1040.
34. Hummel R.E. *Understanding Materials Science / New York*. – 1998. – 426 p.
35. Springer-Verlag., Shichi T. *Clay minerals as photochemical reaction fields* // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry reviews*. – 2000. – Vol. 1. – P. 113–130.
36. Lelu S., Novat C., Graillat C., Guyot A., Bourgeat-Lami E. *Encapsulation of an organic phthalocyanine blue pigment into polystyrene latex particles using a miniemulsion polymerization process* // *Polymer International*. – 2003. – Vol. 52. – P. 542–547.

37. Hakeim O.A., Qinguo F., Kim Y.K. *Encapsulation of Pigment Red 122 into UV-curable resin via a miniemulsion technique* // *Pigment and Resin Technology*. – 2010. – Vol. 39. – № 1. – P. 3–8.
38. Fei X. N., Zhang T. Y., Zhou C. L. *Modification study involving naphthol as red pigment* // *Dyes and Pigments*. – 2000. – Vol. 44. – P. 75–80.
39. Liu P., Zhang L. *Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents* // *Separation and Purification Technology*. – 2007. – Vol. 58. – P. 32–39.
40. Bradl H.B. *Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents* // *Journal Colloid Interface Science*. – 2004. Vol. 277. – P. 1–18.
41. Volzone C. *Removal of metals by natural and modified clays* // *Interface Science and Technology*. – 2004. – Vol. 1. – P. 290–320.
42. De Stefanis A., Toklison A.A.G. *Towards designing pillared clays for catalysts* // *Catalysis Today*. – 2006. – Vol. 114. – P. 126–141.
43. Murray H.H. *Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview* // *Applied Clay Science*. – 2000. – Vol. 17. – P. 207–221.
44. Miyamoto N., Kawai R., Kuroda K., Ogawa M. *Adsorption and aggregation of a cationic cyanine dye on layered clay minerals* // *Applied Clay Science*. – 2000. – Vol. 16. – P. 161–170.
45. Lopez Arbeloa F., Martinez J.M.H., Lopez Arbeloa T., Lopez Arbeloa I. *The hydrophobic effect on the adsorption of Rhodamines in aqueous suspensions of smectite. The rhodamine 3B/laponite B system* // *Langmuir*. – 1998. – Vol.14. – P. 4566–4573.
46. Chaudhuri R., Lopez Arbeloa F., Lopez Arbeloa I. *Spectroscopic characterization of the adsorption of Rhodamine 3B in hectorite* // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16. – P. 1285–1291.
47. Martinez Martinez V., Lopez Arbeloa F., Banuelos Prieto J., Lopez Arbeloa T., Lopez Arbeloa I. *Characterization of Rhodamine 6G aggregates intercalated in solid thin films of laponite clay. 1. Absorption spectroscopy* // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – P. 20030–20037.
48. Rytwo G., Nir S., Crespin M., Margulies L. *Adsorption and interactions of methyl green with montmorillonite and sepiolite* // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2000. – Vol. 222. – P. 12–19.
49. El-Shishtawy R.M., Melegy A.A. *Geochemistry and utilization of montmorillonite soil for cationic dye removal* // *Adsorption Science and Technology*. – 2001. – Vol. 19. – P. 609–620.
50. Gemeay A.H. *Adsorption characteristics and the kinetics of the cation exchange of Rhodamine-6G with Na<sup>+</sup>-montmorillonite* // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – Vol. 251. – P. 235–241.
51. Orthman J., Zhu H.Y., Lu G.Q. *Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions* // *Separation and Purification Technology*. – 2003. – Vol. 31. – P. 53–59.
52. Dantas T.N.D.C., Beltrame L.T.C., Neto A.A.D., Moura C.P.D.A. *Use of microemulsions for removal of color and dyes from textile wastewater* // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2004. – Vol. 79. – P. 645–650.



53. Lee V.K.C., Porter J.F., McKay G. *Fixed-bed modeling for acid dye adsorption onto activated carbon // Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* – 2003. – Vol. 78. – P. 1281–1289.
54. Ozcan A.S., Tetik S., Ozcan A. *Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto sepiolite // Separation and Purification Technology.* – 2005. – Vol. 39. – P. 301–320.
55. Al-Asheh S., Banat F., Abu-Aitah L. *The removal of methylene blue dye from aqueous solutions using activated and non-activated bentonites // Adsorption Science and Technology.* – 2003. – Vol. 21. – P. 451–462.
56. Hu Q.H., Qiao S.Z., Haghseresht F., Wilson M.A., Lu G.Q. *Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite // Industrial and Engineering Chemistry Research.* – 2006. – Vol. 45. – P. 733–738.
57. Won S.W., Choi S.B., Yun Y.-S. *Performance and mechanism in binding of Reactive Orange 16 to various types of sludge // Biochemical Engineering Journal.* 2006. – Vol. 28. – P. 208–214.
58. Ozcan A., Erdogan Y., Omeroglu C. *Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19 // Journal of Hazardous Materials.* – 2007. – Vol. 140. – P. 173–179.
59. Baskaralingam P., Pulikesi M., Ramamurthi V., Sivanesan S. *Adsorption of acid dye onto organobentonite // Journal of Hazardous Materials.* – 2006. – Vol. 128. – P. 138–144.
60. Ozcan A., Oncu E.M., Ozcan A.S. *Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite // Journal of Hazardous Materials.* – 2006. – Vol. 129. – P. 244–252.
61. Ozcan A.S., Erdem B., Ozcan A. *Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite // Journal of Colloid and Interface Science.* – 2004. – Vol. 280. – P. 44–54.
62. Ozcan A.S., Erdem B., Ozcan A. *Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite // Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2005. – Vol. 266. – P. 73–81.
63. Ozcan A., Oncu E.M., Ozcan A.S. *Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite // Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2006. – Vol. 277. – P. 90–97.
64. Wang C.-C., Juang L.-C., Hsu T.-C., Lee C.-K., Lee J.-F., Huang F.-C. *Adsorption of basic dyes onto montmorillonite // Journal of Colloid and Interface Science.* – 2004. – Vol. 273. – P. 80–86.
65. Liu P., Zhang L. X. *Adsorption of Dyes From Aqueous Solutions or Suspensions with Clay Nano-Adsorbents // Separation and Purification Technology.* – 2007. – Vol. 58. – № 1. – P. 32–39.
66. Cavalcante P.M.T., Dondi M., Guarini G., Raimondo M., Baldi G. *Colour performance of ceramic nano-pigments // Dyes and Pigments.* – 2009. – Vol. 80. – P. 226–232.
67. Cain M., Morrell R. *Nanostructured ceramics: a review of their potential // Applied Organometallic Chemistry.* – 2001. – Vol. 15. – P. 321–330.
68. Maile F.J., Pfaff G., Reynders P. *Effect pigments: past, present, and future // Progress in Organic Coatings.* – 2005. – Vol. 54. – P. 150–163.

69. Gardini D., Dondi M., Costa L.A., Matteucci F., Blosi M., Galassi C., Baldi G., Cinotti E. *Nano-Sized Ceramic Inks for Drop-on-Demand Ink-Jet Printing in Quadrichromy // Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 8. – № 4. – P. 1979–1988.
70. Пат. 6,110,266 US, МПК C09/D 11/02, C04B 14/04, C08K 3/10. *Ink-Jet inks containing nanometer-size inorganic pigments*.
71. Hu Z., Xue M., Zhang Q., Sheng Q., Liu Y. *Nanocolorants: A novel class of colorants, the preparation and performance characterization // Dyes and Pigments*. – 2008. – Vol. 76. – P. 173–178.
72. Mikuz M., Sostar Turk S., Tavcer P.F. *Properties of ink-jet printed, ultraviolet-cured pigment prints in comparison with screen-printed, thermo-cured pigment prints // Coloration Technology*. – 2010. – Vol. 126. – P. 249–255.
73. Parys M.V. *Keep your finger at the pulse of hot trends and upcoming innovation in digital textile printing // DPP2005: International Conference on Digital Production Printing and Industrial Applications, Amsterdam, Netherlands*. – 2005. – P. 152–153.
74. Ervine S., Siegel B., Siemensmeyer K. *A simple, universal approach to ink-jet printing textile fabers // Textile Chemist and Colorist and American Dyestuff Reporter*. – 2000. – Vol. 32, № 10. – P. 26–27.
75. Cahill V.J. *A short history and current developments of UV-curing for ink jet printing // RadTech Report*. – 2001. – Vol. 20. – P. 4.
76. Caiger N. *Industrial application of UV-curing jet inks // RadTech Report*. – 2000.
77. Marchante V., Martinez-Verdu F., Chorro E., Otero S. *Nanopigments in Offset Printing Inks // Advances in Printing and Media Technology*. – 2008. – Vol. 36. – P. 458.
78. Venu S.S., Kochupurayil A.M., Swapankumar G. *Rhodamine 6G Intercalated Montmorillonite Nanopigments– Polyethylene Composites: facile synthesis and ultraviolet stability study // American Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 94. – P. 1731–1736.
79. Ogawa M., Ishii T., Miyamoto N., Kuroda K. *Intercalation of a Cationic Azobenzene into Montmorillonite // Applied Clay Science*. – 2003. – Vol. 22. – № 4. – P. 179–185.
80. Raha S., Ivanov I., Bhattacharya S.N. *Photo-stability of rhodamine-B/montmorillonite nanopigments in polypropylene matrix // Applied Clay Science*. – 2009. – Vol. 42. – P. 661–666.
81. Sasai R., Iyi N., Fujita T., Takagi K., Itoh H. *Synthesis of Rhodamine 6G/Cationic Surfactant/clay Hybrid Materials and its Luminescent Characterization // Chemistry Letters*. – 2003. – Vol. 32. – № 6. – P. 550–551.
82. Gemeay A.H. *Adsorption Characteristics and the Kinetics of the Cation Exchange of Rhodamine-6G with Na<sup>+</sup>-Montmorillonite // Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – Vol. 251. – № 2. – P. 235–241.
83. Aloisi G.G., Costantino U., Latterini L., Nocchetti M., Camino G., Frache A. *Preparation and spectroscopic characterisation of intercalation products of clay and of clay–polypropylene composites with rhodamine B // Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2006. – Vol. 67. – P. 909–914.
84. Arbeloa L. F., Martinez M. V., Arbeloa T., Arbeloa T.I. *Photoresponse and anisotropy of rhodamine dye intercalated in ordered clay layered films // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2007. – Vol. 8. – P. 85–108.

85. Bujdak J., Iyi N., Sasai R. *Spectral Properties, Formation of Dye Molecular Aggregates, and Reactions in Rhodamine 6G/Layered Silicate Dispersions* // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – P. 4470–4477.
86. Kohno Y., Kinoshita R., Ikoma S., Yoda K., Shibata M., Matsushima R., Tomita Y., Maeda Y., Kobayashi K. *Stabilization of natural anthocyanin by intercalation into montmorillonite* // *Applied Clay Science*. – 2009. – Vol. 42. – P. 519–523.
87. Klika Z., Weissmannova H., Capkova P., Pospisil M. *The rhodamine B intercalation of montmorillonite* // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – Vol. 275. – P. 243–250.
88. Bujdak J., Iyi N. *Molecular Orientation of Rhodamine Dyes on Surfaces of Layered Silicates* // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109. – P. 4608–4615.
89. Solina E.V., Safonov V.V., Ivanov V.B. // *Textile Research Journal*. – 2011. – Vol. 81. – № 1. – P. 67–80.
90. Солина Е.В., Сафонов В.В., Репина Т.С., Иванов В.Б. // *Журнал прикладной химии*. – 2006. – № 2. – С. 315–321.
91. Солина Е.В. Разработка технологии печатания хлопчатобумажных тканей пигментными красителями с использованием УФ-излучения: дис. канд. техн. наук: 05.19.02. Защищена 15.06.06. – М., 2006. – 130 с.
92. Сенахов А.В., Коваль В.В., Садов Ф.И. *Загустки, их теория и применение*. – М.: Легкая индустрия. – 1972. – 304 с.
93. Сенахов А.В. *Физико-химические основы процесса печатания текстильных материалов*. – М.: Легпромбытиздат. – 1986. – 208 с.

## Глава 6. Люминесцирующие полимерные покрытия

По физической природе люминесценция представляет собой излучательные переходы электронов из возбужденного состояния в основное. Появлению люминесценции непременно предшествует поглощение энергии возбуждения, сообщаемой веществу тем или иным способом. В зависимости от вида возбуждающей энергии различают: фотолюминесценцию, при которой источником возбуждения служат УФ-лучи и лучи коротковолновой части видимой области спектра, радиолюминесценцию (сцинтилляцию), возбуждаемую радиоактивным излучением, катодо- и рентгенолюминесценцию (источник возбуждения — катодные и рентгеновские лучи), хемилюминесценцию и электрохемилюминесценцию, возникающие при некоторых химических и электрохимических реакциях, триболюминесценцию (свечение при трении) и другие [1].

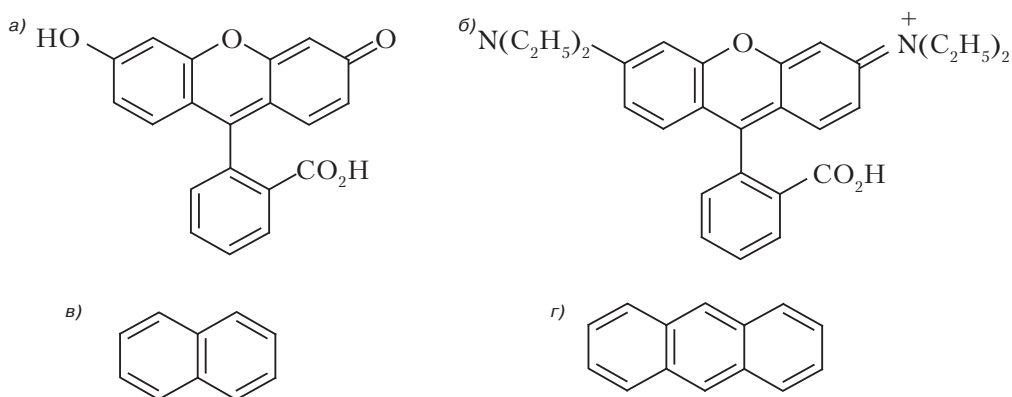
Люминофоры разделяют по химической природе на неорганические, относящиеся большей своей частью к кристаллофосфорам, и органические. Люминесценция кристаллофосфоров определяется особенностями строения их кристаллической решетки, у органических люминофоров за люминесценцию отвечает структура индивидуальной молекулы [2].

Органические люминофоры в современной научно-технической литературе встречаются под названием люмогены (люмоген светло-желтый, люмоген оранжево-красный). Люмогены образуют группу сложных органических соединений разнообразного строения (рис. 6.1), обладающих интенсивной люминесцирующей способностью под действием ультрафиолетовой и коротковолновой части видимого спектра [3, 4].

Применяются люмогены в полиграфии, и при оптическом отбеливании тканей из натуральных, искусственных и синтетических волокон. Особенностью красителей на основе люмогенов является значительно большая, по сравнению с обычными, яркость и чистота получаемых оттенков [3].

Широкое распространение получило отбеливание органическими люминофорами (оптическое отбеливание), осуществляемое при технологических условиях, аналогичных крашению текстильных материалов обычными красителями [5].

Оптическое отбеливание рассматривают как обесцвечивание природной желтизны натуральных волокон флуоресцентными красителями. Эффект белизны достигается за счет оптического наложения флуоресценции на желтые лучи, отраженные отбеливаемым материалом. Однако видимый результат такого отбеливания снижается при свете ламп накаливания, в котором недостаточно УФ-лучей. В связи с этим при отделке натуральных волокон часто комбинируют оптическое и химическое отбеливание.



**Рис. 6.1.** Примеры структур некоторых органических люминофоров: а — флуоресцеин; б — родамин В; в — нафталин; г — антрацен

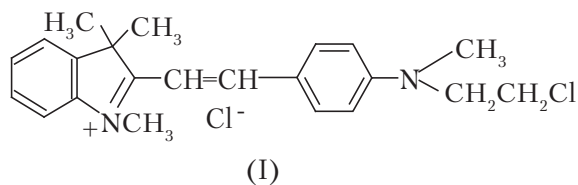
Беление оптическими отбеливателями проводится в массе или погружением в растворы люминофоров. В зависимости от типа и свойств волокна, а также структуры люминофора, в отбеливающие растворы вносят соответствующие добавки и выбирают подходящие оптимальные режимы процесса [6].

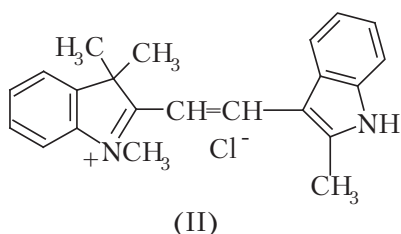
Органические люминофоры широко применяются для крашения синтетических волокон, поскольку известные красители, используемые для крашения текстильных материалов природного происхождения, в большинстве случаев оказываются непригодными для синтетических волокон.

Для крашения полиэфирных и полиамидных волокон в массе большое значение приобрели 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол, его замещенные и производные. При введении в капрон указанных соединений получают желто-зеленые и желтые окраски с высокой прочностью к мокрым обработкам и трению [6].

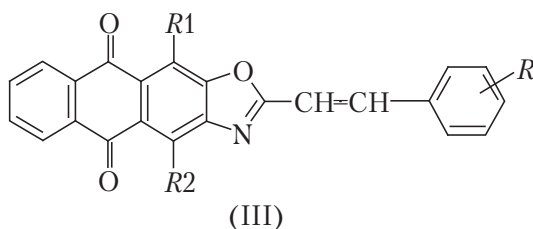
Известны также водорастворимые и дисперсные красители среди производных нафталимида и нафтоиленбензимидазола, дающие возможность получить широкую цветовую гамму флуоресцирующих окрасок, охватывающую зеленую, желтую, оранжевую и красную области спектра [7, 8–10].

Для крашения полиакрилонитрильных волокон используют люминесцентные катионные красители. Примерами данных красителей являются стироловые красители — катионный розовый 2 С (I), катионный оранжевый Ж (II) [5]:





В патенте [11] описаны дисперсные люминесцентные красители антрахиноноксазолового ряда (III):



При введении в бензольное или антрахиноновое кольцо различных заместителей происходит изменение окраски. При введении в положение 1 или 4 антрахиноновой группировки аминогруппы получают желтые красители, а при одновременном введении амино- и гидроксильной групп в положение 1 и 4 — алые. Крашение полиэфирной ткани ведут в водной ванне в присутствии поверхностно-активных веществ [4, 5].

Неорганические люминофоры по типу возбуждения подразделяются на фото-, катодо-, электро-, рентгено-, радио-, хемилюминофоры и др. Наибольшее применение находят фотолюминофоры, применяемые для аварийного освещения, светящихся красок, маркирующих изображений и т. п. В случае фотолюминесценции энергия, необходимая для приведения системы в возбужденное состояние, — световое излучение [3].

Среди индивидуальных неорганических веществ число люминесцирующих в обычных условиях невелико. К ним относятся, например, ураниловые и платиносинеродистые соли, соединения редкоземельных элементов, вольфрамиты. Однако обнаруживается все больше случаев люминесценции чистых неорганических кристаллов (например, щелочных галоидов, сульфидов) при низких температурах. Большинство неорганических люминесцирующих веществ относится к кристаллофосфорам, в которых имеются примеси или активаторы, образующие в основном веществе центры свечения (табл. 6.1) [12].

В настоящее время наибольшее распространение для получения люминесцирующих соединений находят соединения на основе редкоземельных элементов (РЗЭ). В отличие от описанных люминофоры, получаемые на основании редкоземельных металлов, обладают большей светоотдачей и длительным послесвечением [13].

В Периодической системе Д.И. Менделеева редкоземельные элементы располагаются в четной подгруппе элементов третьей группы под общим названием лантаноиды (табл. 6.2).

Таблица 6.1. Некоторые фото- и катодолуминофоры

Вещество-основа	Активатор, сенсibilизатор	Цвет свечения	Применение
$I_2O_2S$	Tb, Gd, Dy	Голубой	Катодолуминофоры, возбуждаемые пучком электронов
$Y_2O_2S$	Eu, Nd, Ca	Красный	
$ZnSiO_4$	Mn	Зеленый	Фотолуминофоры, возбуждаемые световым излучением
$BaMg_2Al_{16}O_{27}$	Eu	Синий (красный)	
$2BaO \cdot TiO_2 \cdot P_2O_5$	Ce	Синий	
$(Zn, Ca)_3(PO_4)_2$	Sn	Красный	
$I_2O_3$	Eu	Красный	

Таблица 6.2. Редкоземельные элементы

Элемент	Название элемента	Атомный номер	Атомный вес	Внешняя электронная конфигурация	
				Нейтральные атомы	Катионы $Ln^{3+}$
La	Лантан	57	138,905	$5f^05d^16s^2$	$4f^05s^25p^6$
Ce	Церий	58	140,12	$5f^15d^16s^2$	$4f^15s^25p^6$
Pr	Празеодим	59	140,908	$5f^25d^16s^2$	$4f^25s^25p^6$
Nd	Неодим	60	144,24	$5f^35d^16s^2$	$4f^35s^25p^6$
Pm	Прометий	61	[145]	$5f^45d^16s^2$	$4f^45s^25p^6$
Sm	Самарий	62	150,4	$5f^55d^16s^2$	$4f^55s^25p^6$
Eu	Европий	63	151,96	$5f^65d^16s^2$	$4f^65s^25p^6$
Gd	Гадолиний	64	157,25	$5f^75d^16s^2$	$4f^75s^25p^6$
Tb	Тербий	65	158,925	$5f^85d^16s^2$	$4f^85s^25p^6$
Dy	Диспрозий	66	162,50	$5f^95d^16s^2$	$4f^95s^25p^6$
Ho	Гольмий	67	164,930	$5f^{10}5d^16s^2$	$4f^{10}5s^25p^6$
Er	Эрбий	68	167,26	$5f^{11}5d^16s^2$	$4f^{11}5s^25p^6$
Tm	Тулий	69	168,934	$5f^{12}5d^16s^2$	$4f^{12}5s^25p^6$
Yb	Иттербий	70	173,04	$5f^{13}5d^16s^2$	$4f^{13}5s^25p^6$
Lu	Лютеций	71	174,967	$5f^{14}5d^16s^2$	$4f^{14}5s^25p^6$

Как видно из данных табл. 6.2, два внешних электронных слоя в атомах лантаноидов построены однотипно, а основное изменение претерпевает  $4f$  – орбиталь третьего слоя, число электронов на которой при переходе от Ce к Lu возрастает от 1 до 14. Так как химические свойства элементов связаны со структурой главным образом внешних электронных слоев, изменение числа электронов в третьем отражается на них довольно слабо. В связи с этим все лантаноиды по свойствам похожи друг на друга.

В природе лантаноиды очень рассеяны и встречаются всегда смешанными друг с другом, лантаном и иттрием.

Применение люминофоров на основе редкоземельных элементов является актуальным направлением, поскольку, как отмечалось выше, они обладают большей светоотдачей и длительным послесвечением.

По данным исследователей [14, 15], при нанесении люминофоров на основании РЗЭ, осуществляемом введением в полимерную шлихту отдельных компонентов люминесцирующего соединения или растворением в органическом растворителе, интенсивность светоотдачи возрастает на 15%.

Разработано несколько технологических решений для нанесения и активации люминесцирующих соединений на основе РЗЭ.

При первом способе активация полимерного материала осуществляется введением в шлихту хотя бы одного люминесцирующего комплексного соединения на основе РЗЭ (Eu, Sm, Dy, Tb). Предварительный синтез соединения — сложный, многоступенчатый, длительный технологический процесс, при завершении которого теряется до 20–30% люминесцирующего металла и комплексообразующего агента. Полученный материал характеризуется малой интенсивностью люминесценции и фотоустойчивостью [14].

В патенте [15] предлагается способ активирования полимерных материалов, обеспечивающий высокую интенсивность люминесценции и фотоустойчивости материалов за счет синтеза активирующего компонента непосредственно в процессе получения полимерного материала при добавлении в шлихту соединения РЗЭ в виде оксида, гидроксида или соли и одного комплексообразователя, сенсibiliзирующего люминесценцию РЗЭ.

В патентах [16–22] описаны составы и некоторые свойства для скрытой маркировки одежды, включающие в себя люминофоры из алюминатов щелочноземельных металлов типа стронция, активированных европием, диспрозием и иттрием для проявления метки в противопожарной огнезащитной композиции в спектре видимых, инфракрасных и ультрафиолетовых лучей. Люминесцентный состав готовится на базе бинарной смеси люминофоров с длительным послесвечением (ЛДП-1-3М) и фотолюминофоров с требуемым цветом светоиспускания (желтый, голубой, красный, белый) в соотношении 70:30 массовой части. Смесь люминофоров вводят в состав полимерного связующего в соотношении от 0,01 до 35 масс. ч. на 100 масс. ч. полимерного связующего и используют для скрытого нанесения меток вручную или методами экспликации и печати.

Таким образом, органические и неорганические люминофоры нашли свое обширное применение для анализа различных веществ, изготовления светящихся приборов, при добыче полезных ископаемых, в биологии и т. п., следовательно, дальнейшее развитие научного направления в поиске принципиально нового применения данных веществ, в том числе и для текстильных материалов, является очень перспективным.

Из большого числа синтезированных мономерных кремнийорганических соединений практическое применение для синтеза различных продуктов и полимеров нашли органохлорсиланы типа  $R_n SiH_m Cl_{4-n-m}$  и органоалкоксиланы типа  $R_n SiH_m (OR')_{4-n-m}$ , где  $n = 1, 2, 3$ ;  $m = 0$  или  $1$ ;  $R$  и  $R'$  — органический радикал. Соединения вышеуказанных



типов могут быть получены несколькими путями [23, 24]. Выбор того или иного метода их синтеза определяется доступностью исходных реагентов, имеющейся аппаратурой, желаемыми количеством, чистотой продукта, экономическими соображениями и т. д.

Кроме того, реакционноспособные кремнийорганические мономеры, имеющие у атома кремния от двух до четырех достаточно легко гидролизующихся заместителей и полученные на их основе олигомеры, содержащие два–шесть атомов кремния в молекуле, широко применяются для отделки текстильных материалов и обладают рядом преимуществ перед кремнийорганическими полимерами:

- индивидуальность, обеспечивающая стандартные характеристики аппретированного материала;
- более высокая реакционная способность и заданная повышенная функциональность приводят к надежному химическому связыванию аппрета с волокном и позволяют регулировать структуру аппретирующего слоя и прочно фиксировать на ткани необходимое количество аппрета;
- широкий ассортимент кремнийорганических мономеров, дающий возможность в значительной степени менять природу поверхности текстильных материалов и благодаря этому придавать им самые разнообразные полезные свойства;
- способность карбофункциональных кремнийорганических мономеров функционировать в качестве сшивающих агентов, обеспечивающих химическое связывание поверхности текстильных материалов с органическими и кремнийорганическими полимерными аппретами, красителями и другими кроющими и импрегнирующими составами.

#### Химическая модификация волокон и тканей послойной сборкой кремнийорганических покрытий на поверхности волокон

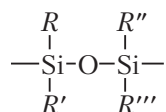
Химия кремнийорганических соединений начала бурно развиваться после Второй мировой войны. В нашей стране большой вклад в разработку и исследование новых кремнийорганических продуктов внес академик К.А. Андрианов. Отличительными свойствами кремнийорганических материалов является стойкость к термическому и окислительному разложению, а также сильная водоотталкивающая способность, низкое поверхностное натяжение и способность образовывать «дышащее» покрытие. Кремнийорганические покрытия могут эксплуатироваться при температурах 200–700 °С в течение длительного времени [25, 26]. Как было выше сказано, кремнийорганические соединения могут быть использованы для ковалентного связывания концевых групп текстильных волокон с реакционноспособными группами силиконов и/или выступать в качестве полимеров-носителей.

Анализ приведенных в обзоре литературных данных показывает, что для придания текстильным материалам электролюминесцентных свойств целесообразно использование конъюгатов редкоземельных металлов и функциональных силиконов, стерически не препятствующих формированию полимерного покрытия непосредственно на текстильном материале.

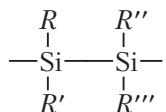
Кремнийорганические полимеры — высокомолекулярные соединения, содержащие атомы кремния и углерода в составе элементарного звена макромолекулы. В зависимости от химического строения главной цепи кремнийорганические полимеры делятся:

– на полимеры с главными неорганическими цепями макромолекул, состоящие из чередующихся атомов кремния и органогенных элементов — кислорода, азота, серы [27, 28].

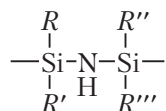
Полиорганосилоксаны [29, 30]



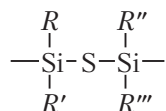
полиорганосиланы



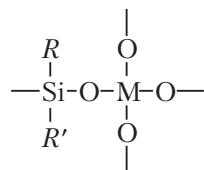
полиорганосилазаны [31–34]



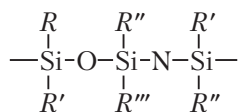
полиорганосилтианы



полиэлементоорганосилоксаны



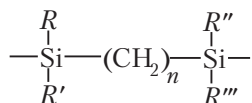
полиорганосилазоксаны



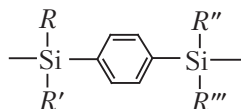
где  $R, R', R'', R'''$  – одинаковые или различные алкильные, арильные, алкенильные радикалы, алкокси-, ароксигруппы, ацилоксигруппы, атомы водорода, галогена и другие;  
 $M$  – титан, бор, алюминий, фосфор, сурьма;

– полимеры с главными органическими цепями макромолекул, состоящие из чередующихся атомов кремния и углерода, и кислорода:

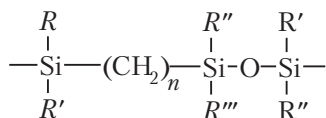
полиорганосилиленсиланы



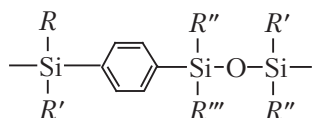
полиорганофениленсиланы



полиорганосилоксаны

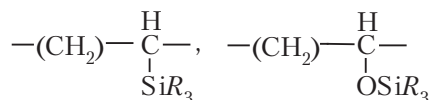


полиорганосилоксаны



– полимеры с главными органическими цепями макромолекул:

полиалкенилсиланы

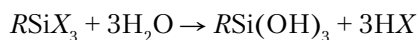
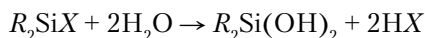
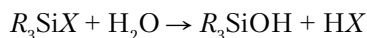


Из всех типов кремнийорганических полимеров наибольшее практическое значение имеют полиорганосилоксаны, полиэлементоорганосилоксаны, полиорганосилазаны.

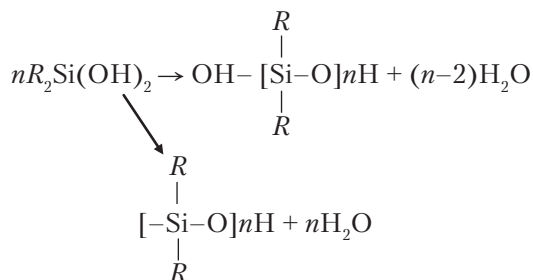
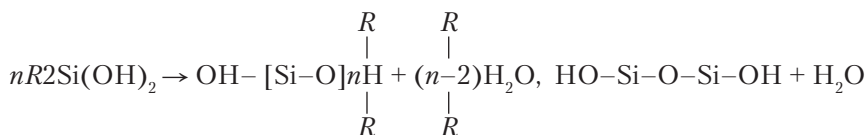
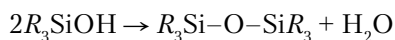
Основными методами получения полиорганосилоксанов являются:

- гидrolитическая поликонденсация;
- каталитическая перегруппировка;
- гетерофункциональная поликонденсация.

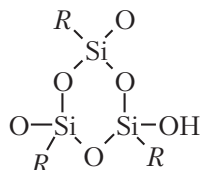
Метод гидролитической конденсации основан на гидролизе мономерных кремнийорганических соединений с последующей поликонденсацией продуктов гидролиза органосилоанов по схеме:



где  $R$  – органический радикал (алкил, арил);  $X$  – галоген, алкокси, арокси-, ацилокси-, аминогруппа.



где  $nR_2Si(OH)_2$  – сложная смесь полимеров структур: циклической –  $[OSi(OH)R]_n$ ; линейной –  $H[OSi(OH)R]_nOH$ , циклолинейной –



На практике для получения полиорганосилоксанов того или иного назначения используют совместный гидролиз (согидролиз) различных органохлорсиланов, отличающихся как функциональностью, так и органическим радикалом, связанным

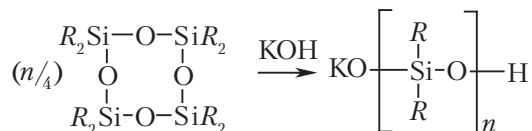
с кремнием. При согидролизе процессы поликонденсации значительно сложнее. При проведении согидролиза необходимо устранить неодинаковую скорость гидролиза и конденсации отдельных компонентов, чтобы получить сополимер, состоящий из звеньев различной функциональности, а не смесь различных полимеров. Получение полиорганосилоксанов методом гидролиза и согидролиза кремнийорганических мономеров имеет существенный недостаток, заключающийся в том, что этим путем трудно практически получить линейные высокомолекулярные полиорганосилоксаны. Применение двух вышеописанных методов получения полиорганосилоксанов (согидролиза и каталитической перегруппировки) не дает возможности получать полимеры с определенным чередованием органических радикалов. Это вызвано тем, что образование дисилоксановых связей происходит за счет межмолекулярной дегидроконденсации силанольных групп  $-\text{Si}-\text{OH}$ , в результате которой происходят статистически неупорядоченные связывания неодинаковых фрагментов, составляющих полимер. Почти всегда при гидролизе дифункциональных и трифункциональных мономеров образуются в значительных количествах циклические низкомолекулярные соединения, которые существенно снижают технические свойства полимера в целом [35].

Последние исследования, посвященные получению полиорганосилоксанов методом гидролитической поликонденсации (ГПК) [36, 37], показали, что этот процесс следует рассматривать как гетерофазный реакционно-массообменный процесс.

Гетерофазность процесса является основным фактором, определяющим условия образования реакционных центров и способов дальнейшего формирования олигоорганосилоксанов. Основной зоной реакций образования олигоорганосилоксанов является органическая фаза реакционной системы, характеризующаяся недостатком воды по отношению к оргонохлорсилану, что обуславливает протекание частичного гидролиза с последующими реакциями гомоконденсации силанолов (ГМК) и их гетероконденсации (ГТК) с оргонохлорсиланами. Данные комплексного исследования частичного гидролиза, ГМК и ГТК показали, что химическая сборка олигомерных молекул на начальных стадиях ГПК протекает по механизму ГТК силанолов с оргонохлорсиланами. Приоритетная роль ГТК в сравнении с ГМК обусловлена, очевидно, наличием реагента ( $R_n\text{SiCl}_{4-n}$ ) с хорошей уходящей группой (Cl). Получены также данные, позволяющие предположить значительную роль в этом процессе обменных реакций между оргоносиланолами и оргонохлорсиланами.

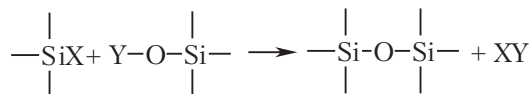
Выявлена возможность управления составом продуктов ГПК оргонохлорсиланов (силанолов, оргоноциклоксиланов, олигоорганосилоксанов, оргоносилсесквиоксанов). Установлено также, что при получении КОС гидролизом оргонохлорсиланов, гидролизующий агент следует вводить в минимальном количестве, обеспечивающем требуемую молекулярную массу и структуру [38].

Для улучшения эксплуатационных свойств полимеров в промышленности пользуются методом каталитической перегруппировки [7], позволяющей получать линейные полиорганосилоксаны и избавиться от низкомолекулярных циклосилоксанов. В качестве катализаторов процесса каталитической перегруппировки используют минеральные кислоты, щелочи, алкогольаторы и силанолы щелочных металлов. Реакция каталитической перегруппировки под действием щелочи может быть представлена схемой



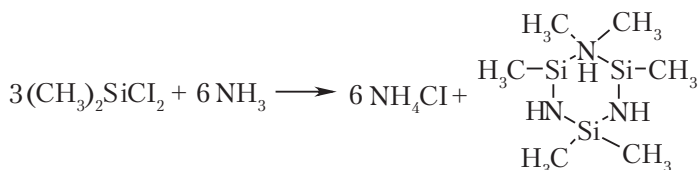
Совершенно иной принцип лежит в основе метода гетерофункциональной конденсации [39]. По этому методу силоксановая связь образуется в результате взаимодействия двух различных функциональных групп, принадлежащих различным мономерам. Как правило, одинаковые группы в условиях реакции не реагируют между собой.

В общем виде реакция может быть представлена схемой

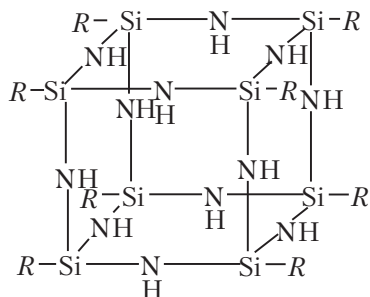


где  $X = Cl, -OR, -NH_2, -OH$ ;  $Y$  – водород, щелочной металл, алкильная или ацильная группа.

При этом в значительном количестве также образуются циклические соединения [40]:



Известны полиорганосилазановые жидкости с высшими алкильными радикалами у атомов кремния, получаемые аммонолизом высших алкилтрихлорсиланов ( $RSiCl_3$ ), где  $R$  – от  $C_4H_{19}$  до  $C_{19}H_{25}$  [41]. Структура таких соединений может быть представлена следующим образом:



Синтез может быть закончен как с образованием закрытого, так и раскрытого цикла.

В настоящее время высокая стоимость большинства кремнийорганических соединений обуславливает необходимость использования для синтеза более дешевого сырья. Особый интерес в этой связи представляют кремнийорганические соединения, полученные на основе поли(алкокси)силесквioxанов (метил- и этилсиликата) [42, 43]. Метил- и этилсиликаты [43] представляют собой сложные смеси эфира ортокремневой кислоты и продуктов его гидролиза с различной степенью конденсации. Силесквioxаны — соединения, в которых каждый атом кремния связан с тремя атомами кислорода и каким-либо органическим заместителем  $[RSiO_{1,5}]_{2n}$ . Силесквioxаны вносятся к лестничным полимерам, которые благодаря особенностям их структуры обладают рядом ценных свойств: растворимостью, повышенной термостойкостью, прочностью, инертностью к агрессивным средам [44, 45]. Указанные соединения обладают уникальной способностью к изменению валентного угла  $-Si-O-Si-$ , что приводит к большой гибкости цепи и способности образовывать циклы различной структуры. Основным фактором, обуславливающим структуру цикла, является природа заместителя у атома кремния и условия синтеза [45, 46].

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

– кремнийорганические полимеры обладают рядом ценных свойств: высокой термической стойкостью, хорошими диэлектрическими показателями, морозостойкостью, а также повышенными бензо- и маслостойкостью;

– дипольное строение силоксановой группы вызывает и поляризацию связи кремния с углеродом, индуцируя в ней дипольный момент, что повышает прочность связи C-Si и придает ей большую устойчивость к тепловым воздействиям и окислительной деструкции;

– данные полимеры обладают высокой гибкостью цепей, что способствует повышенной механической прочности по сравнению с иными полимерными аналогами.

– благодаря реакционноспособным концевым группам олигоорганосилоксаны могут выступать в качестве полимеров-носителей в целях функционализации различных поверхностей: стекла, волокна, кожи, меха, дерева и т. д. [41, 40].

Целлюлозное волокно является наиболее пригодным для воздействия люминофорами, поскольку по УФ-спектру наиболее эффективно отражает лучи видимого спектра волн [47–53].

К настоящему времени синтезировано много органических люминофоров. Тем не менее, непрерывно ведется поиск новых соединений — для решения различных практических задач с помощью люминофоров нужны текстильные и полимерные материалы, обладающие не только высоким коэффициентом преобразования энергии возбуждения в видимый свет, но и комплексом других свойств (термо- и светостойкостью, определенным цветом люминесценции, химической активностью или, наоборот, инертностью). В литературе существует лишь несколько патентов, посвященных получению и применению таких материалов [21, 54–59].

Существенный интерес представляют люминесцентные комплексы, содержащие ациклические, карбоциклические и гетероциклические лиганды со свободной или включенной в гетероцикл связью C=N (основания Шиффа, β-аминовинилкетоны, β-аминовинилтионы, β-аминовинилимины, азолы, азины, краун-эфирные макроциклы) [60–62].

Хелатные комплексы металлов, способные, в зависимости от структуры лигандов и природы координирующего центра, в широких пределах изменять спектральные характеристики излучения, представляются весьма перспективными люминофорами, благодаря относительной легкости их получения, способности к формированию тонких слоев и транспорту электронов в них [63, 64].

Достаточно эффективными люминесцирующими соединениями также являются координационные соединения редкоземельных элементов. Такие соединения обладают высокой интенсивностью фотолюминесценции, термической стабильностью и способностью к образованию пленочных покрытий [65, 66].

Как видно из представленных немногочисленных данных, люминесцентный целлюлозный материал представляет собой значительный практический интерес, так как обеспечивает повышенную видимость в темноте не только при действии источника света, но и без такового за счет эффекта фосфоресценции.

## 6.1. Технология колорирования полимерных материалов с помощью люминесцирующих кремнийорганических покрытий

Разработанная технология колорирования полимерных материалов с применением олиговинилэтоксисилоксанов и люминесцирующих соединений включает следующие стадии:

– плюсование тканей суспензией в органическом растворителе, содержащей в массовом соотношении:

олиговинилэтоксисилоксан	2
бутилацетат	10
конъюгат РЗЭ	1

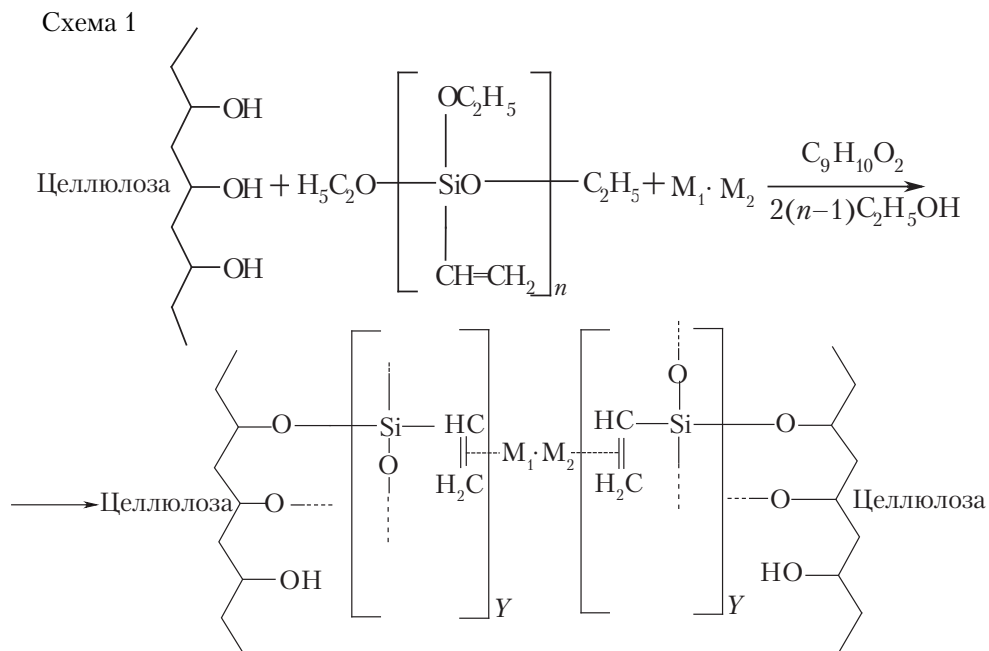
Конъюгат РЗЭ в виде мелкодисперсного порошка тщательно перемешивали с заданным количеством бутилацетата и добавляли в полученную смесь спиртовой раствор олиговинилэтоксисилоксана (I–III):

- отжим 90%;
- сушка на воздухе;
- термообработка при температуре 140 °С в течение 5 мин.

Плюсование, сушку и термообработку проводили многократно до получения привеса на ткани в 1, 5, 10, 15 %масс.

В литературе имеется достаточное количество сведений о том, что в результате указанной обработки олигосилоксаны (I–III) ковалентно закрепляются на поверхности волокон текстильного материала вследствие конденсации этоксигрупп олигосилоксана с функциональными группами полимера волокон [31–34, 41]. На поверхности образуется паро-, газопроницаемая пленка с включениями конъюгата РЗЭ. Химически активные винильные группы у атомов кремния олигосилоксана при термообработке образуют с молекулами РЗЭ координационные связи по схеме 1.





где  $n = 5, 10, 15$ ;  $y = 3$ ;  $\text{M}_1 = \text{Eu}^{3+}$ ;  $\text{M}_2 = \text{Dy}^{3+}$

В целях сокращения затрат на энергоресурсы было предложено использовать в качестве кремнийорганического модификатора поливинилдиметилсилазан, использование которого исключает стадию высокотемпературной обработки.

Таким образом, аналогично вышеописанной технологии получали люминесцирующие силизановые покрытия на поверхности полимеров, которая включает в себя следующие стадии:

– обработка полимера суспензией в органическом растворителе, содержащей в массовом соотношении:

поливинилдиметилсилазан	2
бутилацетат	10
конъюгат РЗЭ	1

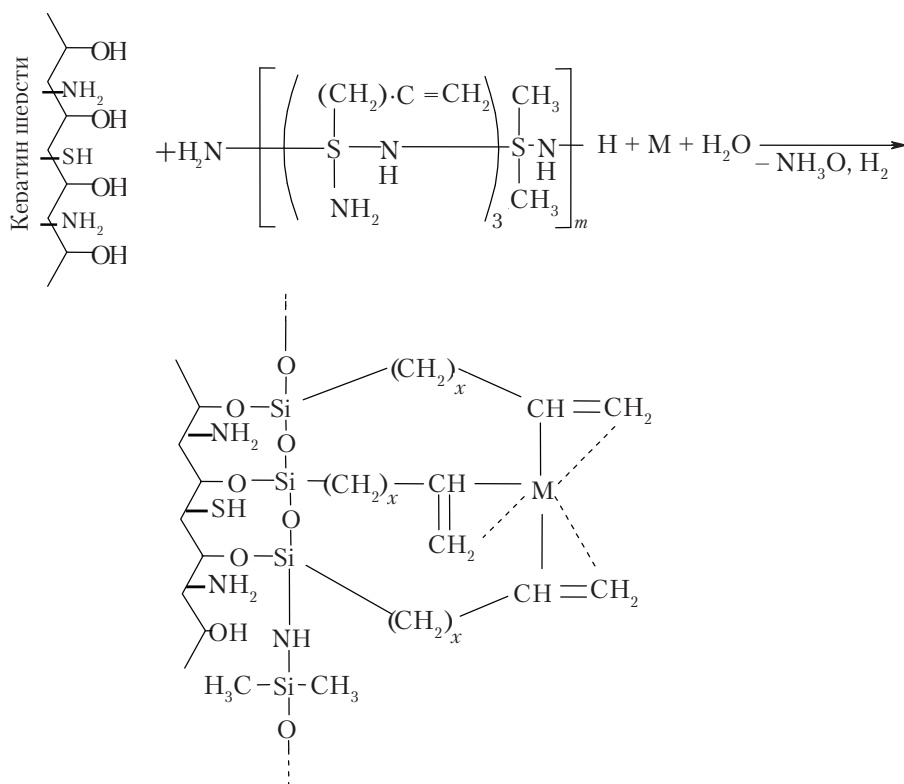
Конъюгат РЗЭ в виде мелкодисперсного порошка тщательно перемешивали с заданным количеством бутилацетата и добавляли в полученную смесь толуольный раствор поливинилдиметилсилазана (V):

- отжим 90%;
- сушка в течение суток на воздухе при комнатной температуре;
- термообработка при температуре 30–50 °С в течение 10 мин.

Плюсование, сушку и термообработку проводили многократно до получения привеса на ткани в 1, 5, 10, 15 % масс.

В результате указанной обработки на поверхности полимера образуется паро-, газопроницаемая поливинилдиметилсилазановая пленка, ковалентно связанная с поверхностью волокна [31–33, 41], вследствие конденсации аминосилильных групп силазана с функциональными группами полимера волокон с включениями люминесцирующего порошка. Химически активные винильные группы у атомов кремния силазана при выдержке на воздухе образуют с ионами РЗЭ координационные связи (схема 2), где  $m = 20$ ;  $x = 0, 1$ ;  $M_1 = \text{Eu}^{3+}$ ;  $M_2 = \text{Dy}^{3+}$ .

Схема 2

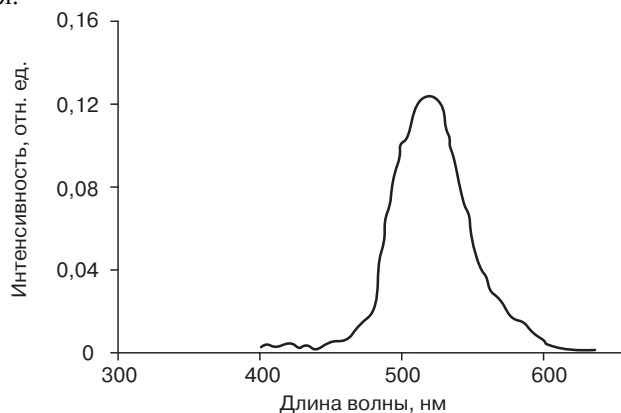


Спектры флуоресценции органосилоксановых и органосилазановых покрытий с включениями конъюгатов РЗЭ на стеклянных подложках измеряли с помощью спектрофлуориметрического анализатора «Флюорат-02-Панорама» («Люмекс», Россия). Измерения проводили вне кюветного отделения с использованием приставки, соединенной с анализатором волоконно-оптической линией связи. Источником возбуждающего излучения служила лампа накаливания мощностью 150 Вт. Расстояние от источника возбуждения до исследуемого объекта 5 см.

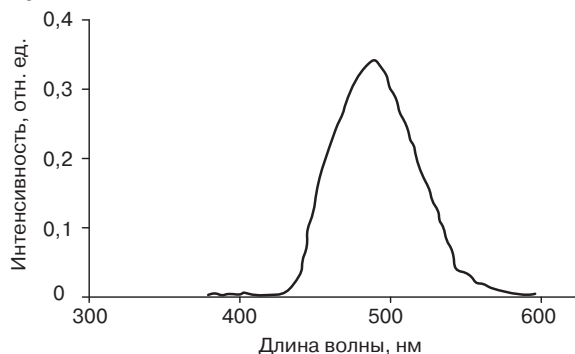
На рис. 6.1–6.4 приведены спектры флуоресценции образцов суспензий РЗЭ нанесенных на целлюлозную пленку.

В спектре образцов, содержащих конъюгат ЛДП-2МА и ЛДП-3МА (рис. 6.1, 6.2), присутствуют зеленая и сине-зеленая полосы свечения, что соответствует максимуму

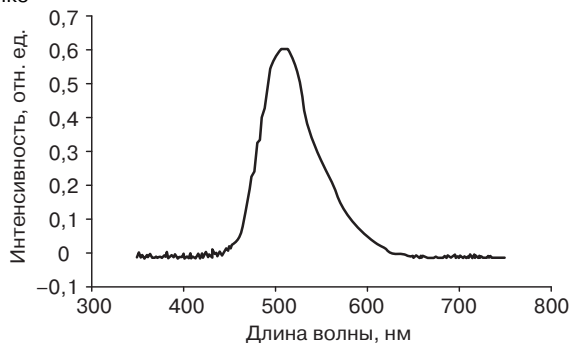
интенсивности свечения при длине волны  $\sim 525$  и  $\sim 490$  нм соответственно. На спектрах фосфоресценции образцов, содержащих конъюгат ПЛ-1 и ПЛ-2 (рис. 6.3, 6.4), высокие квантовые выходы наблюдаются в зеленой ( $\sim 520$  нм) и синей ( $\sim 475$  нм) полосе свечения.



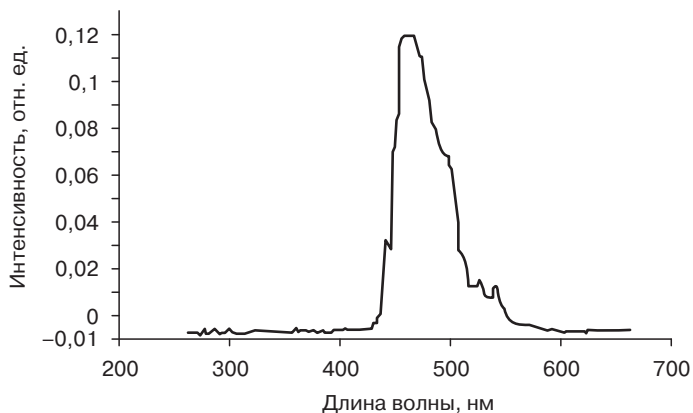
**Рис. 6.1.** Спектр фосфоресценции суспензии зеленого конъюгата ЛДП-2МА и органосилоксана (II) на целлюлозной пленке



**Рис. 6.2.** Спектр фосфоресценции суспензии голубого конъюгата ЛДП-3МА и органосилоксана (II) на целлюлозной пленке



**Рис. 6.3.** Спектр фосфоресценции суспензии желто-зеленого конъюгата ПЛ-1 и органосилоксана (II) на целлюлозной пленке



**Рис. 6.4.** Спектр фосфоресценции суспензии синего конъюгата ПЛ-2 и органосилоксана (II) на целлюлозной пленке

В табл. 6.3 приведены результаты испытаний длительности послесвечения образцов ткани модифицированных олигоэтоксид(алкенил)силоксаном (I–III) и конъюгатами редкоземельных элементов ЛДП-2МА и ЛДП-3МА.

**Таблица 6.3.** Длительность послесвечения модифицированных образцов тканей

№ п/п	Ткань	$S^*$ , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Олиго-мер	Конъю-гат РЗЭ**	$\Delta M^{***}$ , %масс.	Содержание РЗЭ в покры-тии, ммоль	$T^{****}$ , ч
1	ХБ	4,5	I	К1	1	1,74	5,0
2	ХБ	4,5	I	К1	5	8,7	6,5
3	ХБ	4,5	I	К1	10	17,4	8,0
4	ХБ	4,5	I	К1	15	26,1	8,0
5	ПЭ	0,5	II	К1	1	1,74	5,0
6	ПЭ	0,5	II	К1	5	8,7	6,5
7	ПЭ	0,5	II	К1	10	17,4	8,0
8	ПЭ	0,5	II	К1	15	26,1	8,0
9	Ш	0,8	III	К2	1	0,39	4,5
10	Ш	0,8	III	К2	5	1,95	6,0
11	Ш	0,8	III	К2	10	3,9	7,5
12	Ш	0,8	III	К2	15	5,85	8,0

\* Удельная поверхность ткани; \*\* К1 – конъюгат РЗЭ  $\text{SeAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{EuDyB}$ ; К2 – конъюгат РЗЭ  $\text{Se}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{25} \cdot \text{EuDyB}$ ; \*\*\* привес люминесцирующего покрытия; \*\*\*\* длительность послесвечения.

Из данных табл. 6.3 видно, что тип текстильных волокон в тканях не оказывает существенного влияния на длительность послесвечения органосилоксановых покрытий. Однако природа конъюгата и содержание в них РЗЭ оказывает существенное влияние на длительность послесвечения. Так, при содержании в покрытии РЗЭ от 0,39 до 1,74 ммоль длительность послесвечения составляет 5 часов.

При увеличении содержания РЗЭ в покрытии в 5 раз длительность послесвечения увеличивается в 1,3 раза, а увеличении в 10–15 раз — в 1,6–1,8 раза.

При содержании в покрытии РЗЭ от 5,85 до 26,0 ммоль длительность послесвечения достигает 8 ч.

В табл. 6.4 приведены результаты испытаний длительности послесвечения образцов ткани модифицированных олигоэтокси(алкенил)силоксаном (I–III) и конъюгатами редкоземельных элементов ПЛ-1 и ПЛ-2.

Из данных табл. 6.4 видно, что тип текстильных волокон в тканях не оказывает существенного влияния на длительность послесвечения органосилоксановых покрытий. Однако природа конъюгата и привес покрытия на ткани оказывает существенное влияние на характер и длительность послесвечения. Так, при привесе на ткани покрытия от 1 до 5 %масс. длительность послесвечения составляет от 4 до 5 ч. При увеличении привеса покрытия на ткани до 10 и 15 %масс. длительность послесвечения увеличивается до 6 и 7 ч соответственно, и характер свечения изменяется незначительно от яркого до менее яркого.

## 6.2. Влияние конъюгатов РЗЭ на поверхность целлюлозной пленки

Для изучения поверхности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) была использована целлюлозная пленка, аналогичная по строению с целлюлозным волокном, и полиэфирное волокно.

При обработке олигоэтокси(алкенил)силоксаном II и конъюгатом РЗЭ ПЛ-1 целлюлозной пленки на поверхности полимера обнаруживаются соединения кристаллической формы (рис. 6.5, 6.6). На поверхности пленки кристаллы имеют четкие контуры.

При обработке полиэфирного волокна силизаном и конъюгатами РЗЭ на поверхности волокна также обнаруживаются соединения кристаллической формы, которых нет на поверхности исходного волокна (рис. 6.7, 6.8).

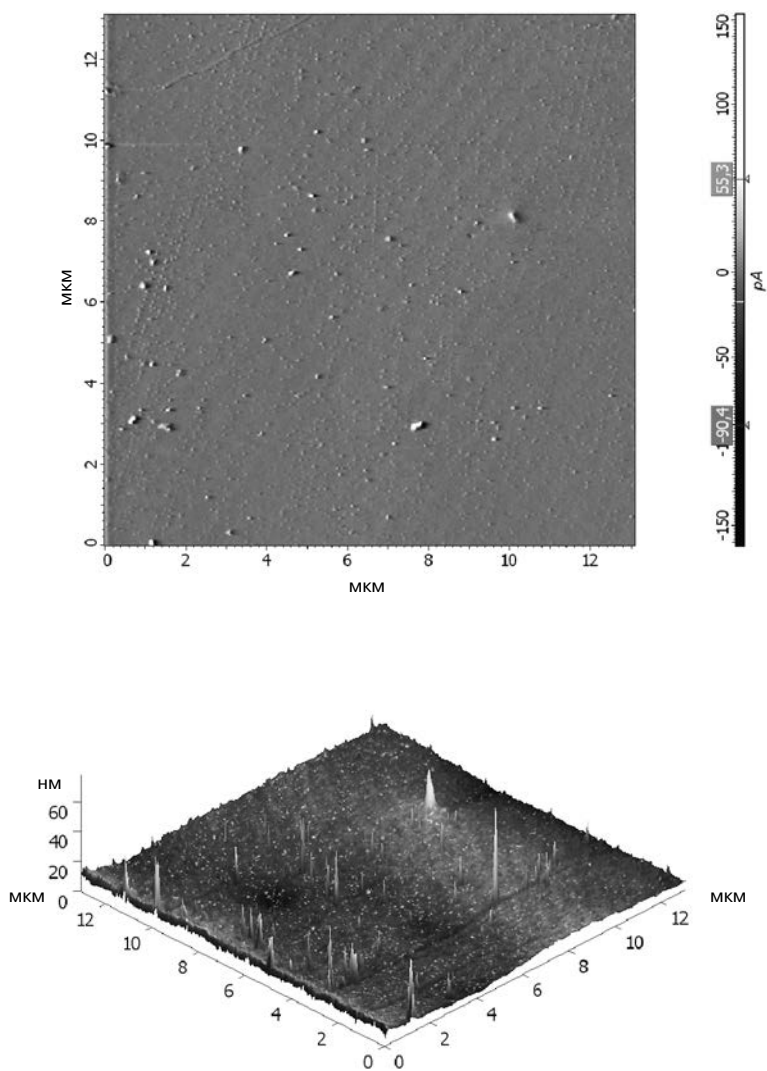
Из литературы известно [100, 106], что метод электронной растровой микроскопии позволяет получить данные об изменении поверхности текстильных волокон. Для исследования измерений были рассмотрены отдельные волокна, а также поверхности тканей. Полученные фотографии представлены на рис. 6.9–6.11.

На рис. 6.10 представлены микрофотографии модифицированного хлопкового волокна поливинилдиметилсилизаном и конъюгатом ЛДП-2мА до и после стирки. Из полученных фотографий можно заключить, что обработка хлопчатобумажной ткани кремнийорганическим препаратом и конъюгатом РЗЭ не приводит к склеиванию элементарных волокон ткани и конъюгат РЗЭ закрепляется на поверхности волокон и не вымывается после стирки.

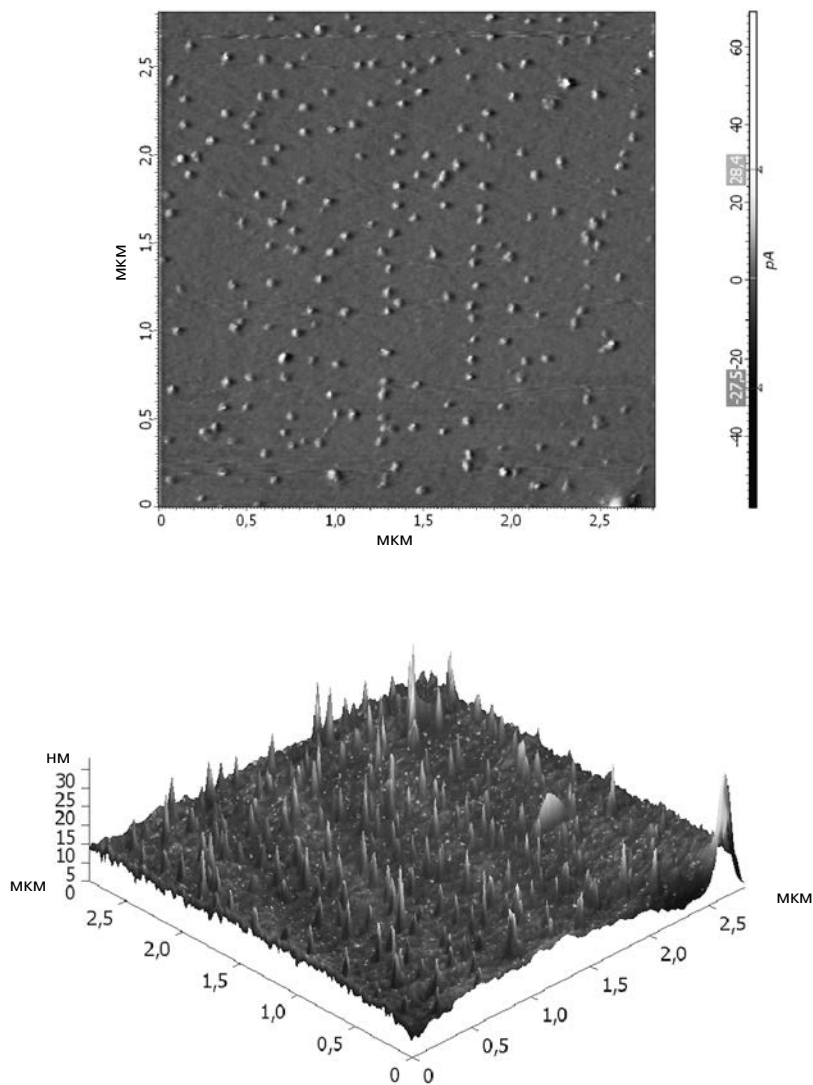
Таблица 6.4. Длительность послесвечения модифицированных образцов тканей

№ п/п	Ткань	Олигомер	Конъюгат РЗЭ	Цвет послесвечения	$\Delta M^*$ , %масс.	Характер послесвечения				$T^{**}$ , ч
						10 мин	30 мин	60 мин	120 мин	
1	ХБ	I	ПЛ1	Желто-зеленый	1	Яркое	Яркое	Яркое	Менее яркое	4,5
2	ХБ	I	ПЛ1		5	Яркое	Яркое	Яркое	Менее яркое	5,0
3	ХБ	I	ПЛ1		10	Яркое	Яркое	Яркое	Менее яркое	5,5
4	ХБ	I	ПЛ1		15	Яркое	Яркое	Яркое	Яркое	6,5
5	ПЭ	II	ПЛ1	Желто-зеленый	1	Яркое	Яркое	Яркое	Менее яркое	4,5
6	ПЭ	II	ПЛ1		5	Яркое	Яркое	Яркое	Менее яркое	5,0
7	ПЭ	II	ПЛ1		10	Яркое	Яркое	Яркое	Менее яркое	5,5
8	ПЭ	II	ПЛ1		15	Яркое	Яркое	Яркое	Яркое	7,0
9	Ш	III	ПЛ2	Синий	1	Яркое	Яркое	Менее яркое	Слабое	4,0
10	Ш	III	ПЛ2		5	Яркое	Яркое	Менее яркое	Слабое	4,0
11	Ш	III	ПЛ2		10	Яркое	Яркое	Менее яркое	Слабое	4,5
12	Ш	III	ПЛ2		15	Яркое	Яркое	Яркое	Яркое	6,0

\* Привес покрытия, \*\* длительность послесвечения.

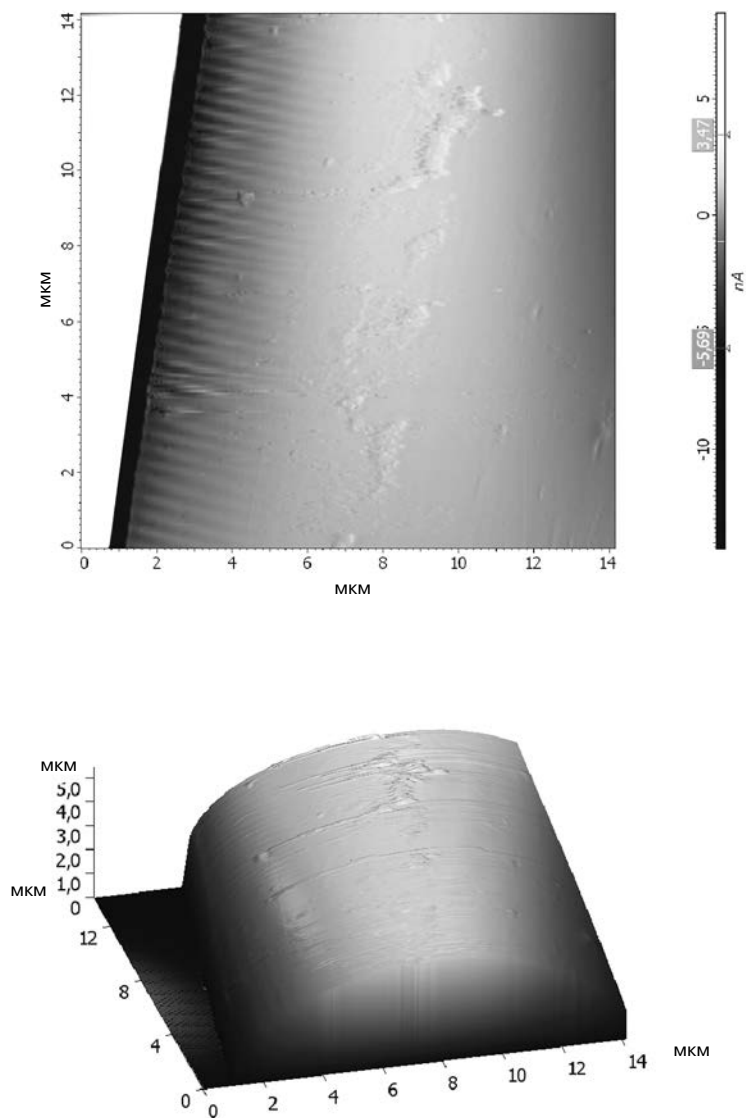


**Рис. 6.5.** Микрофотографии поверхности исходной целлюлозной пленки (см. цветную вклейку, с. 96)

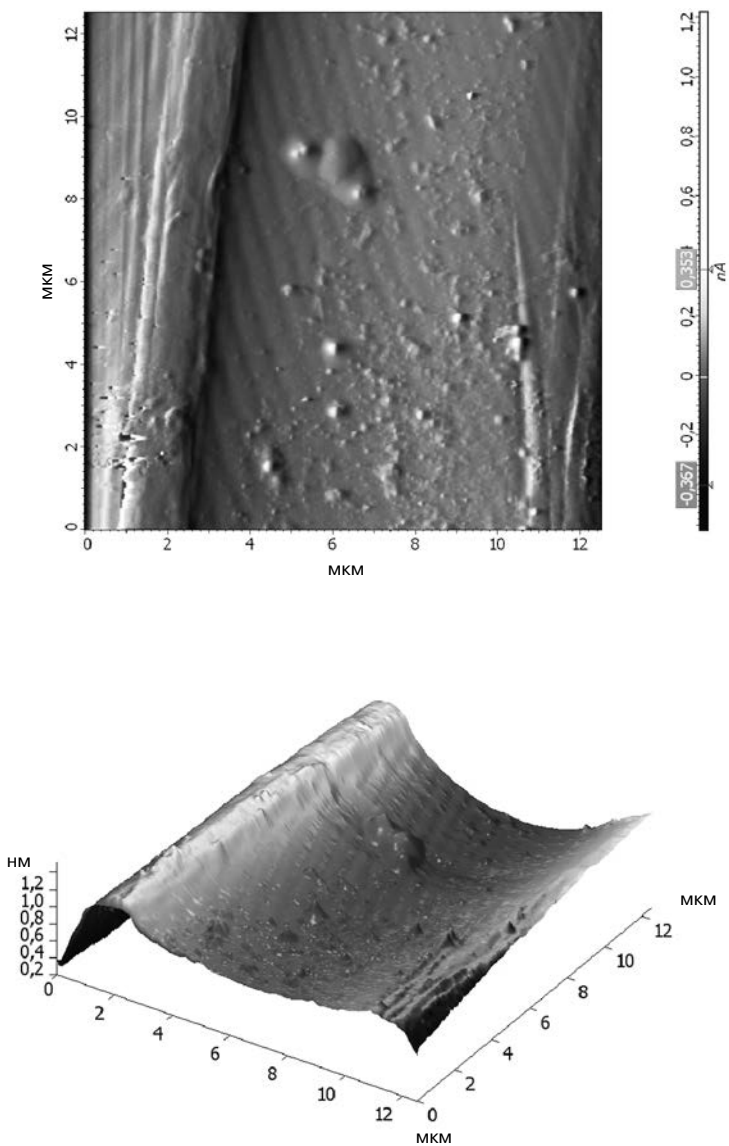


**Рис. 6.6.** Микрофотографии поверхности целлюлозной пленки, обработанной олигоэтоксид(алкенил)-силосаном II и конъюгатом желто-зеленым ПЛ-1 (см. цветную вклейку, с. 96)

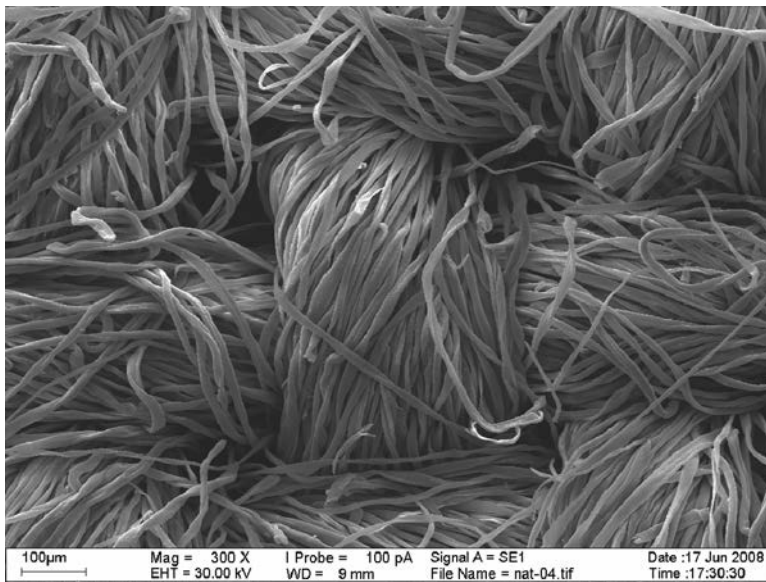
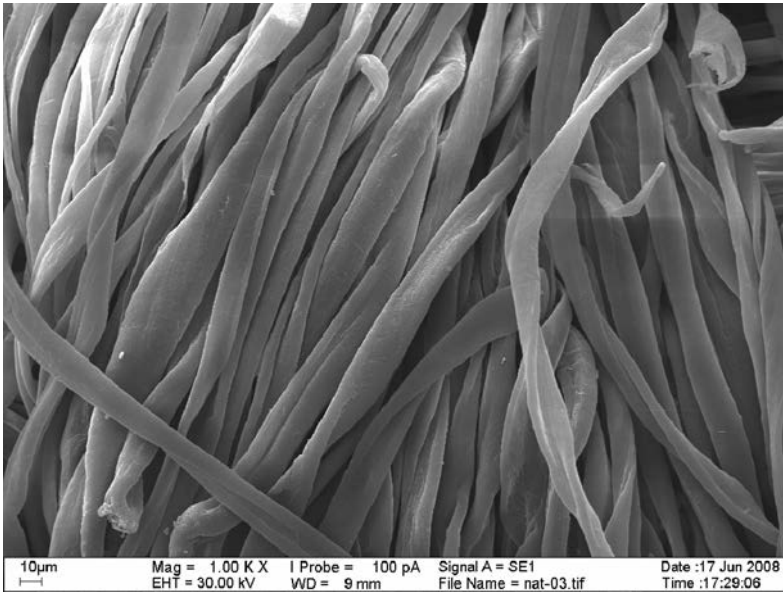




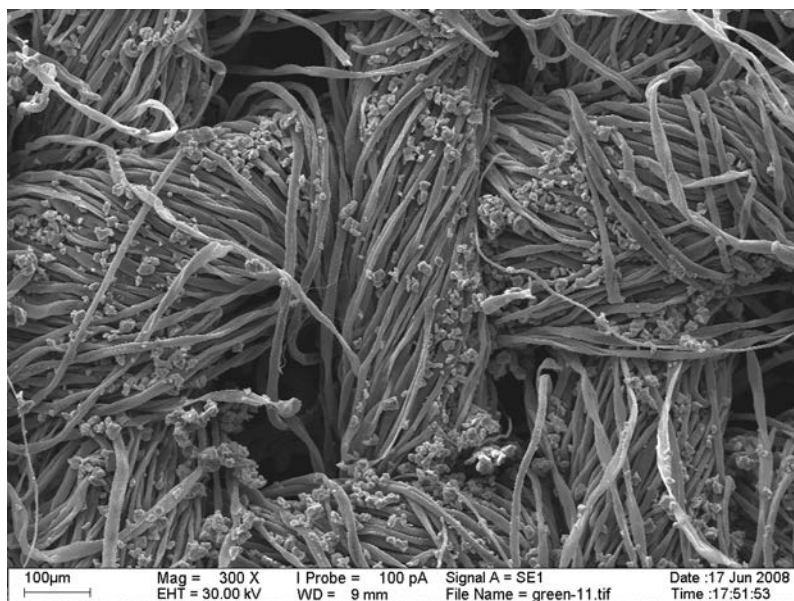
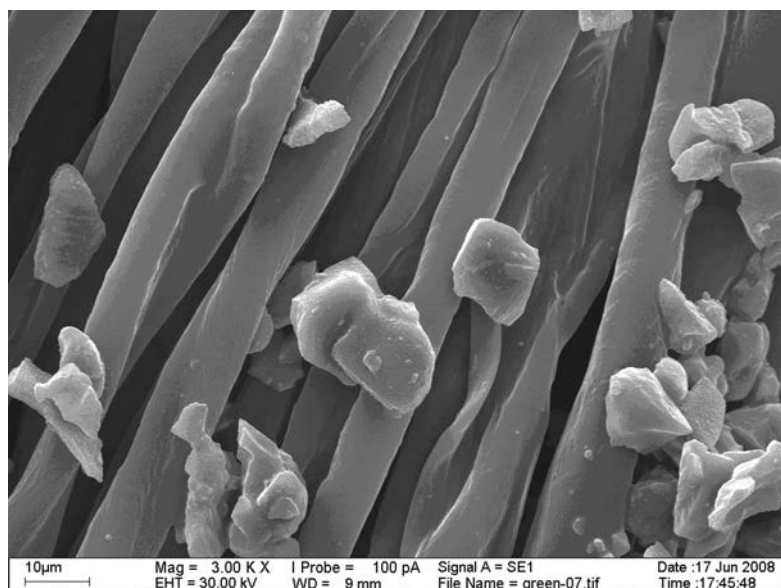
**Рис. 6.7.** Микрофотографии поверхности исходного полиэфирного волокна (см. цветную вклейку, с. 96)



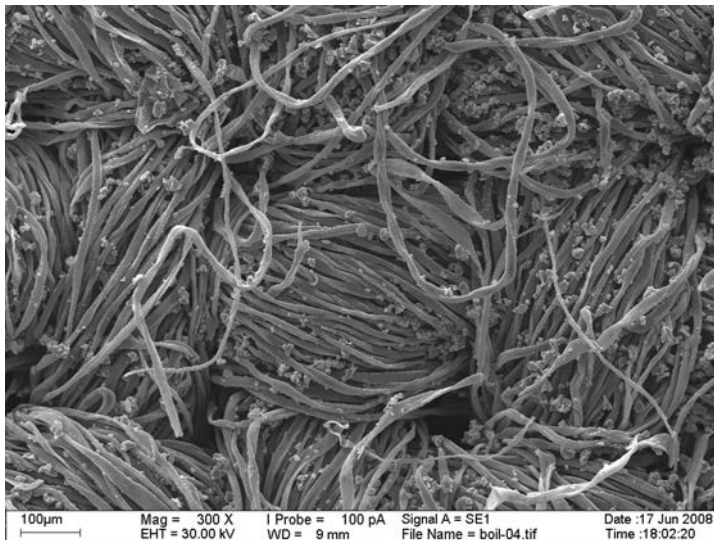
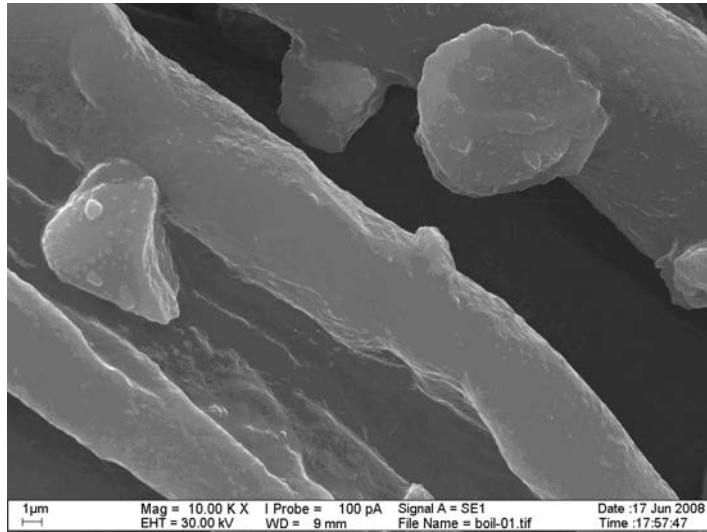
**Рис. 6.8.** Микрофотографии поверхности полиэфирного волокна, обработанного олигоэтоксид-(алкенил)-силоксаном II и конъюгатом голубым ЛДП-ЗМА (см. цветную вклейку, с. 96)



**Рис. 6.9.** Микрофотографии исходного хлопкового волокна



**Рис. 6.10.** Микрофотографии хлопкового волокна, модифицированного конъюгатом ЛДП-2МА

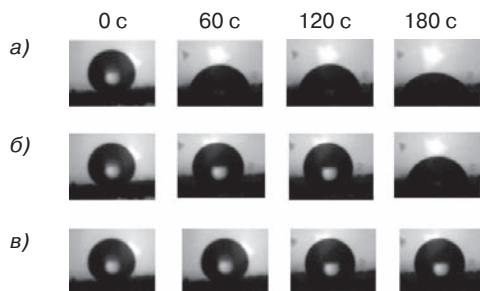


**Рис. 6.11.** Микрофотографии модифицированного конъюгатом ЛДП-2МА хлопкового волокна после стирки

Известно, что КОС способны гидрофобизировать гидрофильные поверхности, поэтому представляло интерес исследование гидрофобных свойств модифицированных образцов ткани. Гидрофобность образцов оценивали по контактному углу смачивания на полифункциональном приборе «Тракер» фирмы *IT Concept* (Франция).

Образцы ткани, модифицированные силоксанами на основе декавинилдодекаметоксида силилоксана, помещали в камеру тензиометра, после нанесения капли воды с помощью цифровой видеокамеры фиксировали ее изображение через каждые 30 с. Результаты экспериментальных измерений приведены ниже.

Привес люминесцирующего покрытия на хлопчатобумажной ткани, %масс.	Краевой угол смачивания, °
0,0	38–40
5,0	50–54
10,0	71–75
15,0	95–100



**Рис. 6.12.** Взаимодействие капли жидкости с поверхностью хлопчатобумажной ткани, модифицированной олиговинилсилоксаном II с привесом: а — 5,0 %масс.; б — 10,0 %масс.; в — 15,0 %масс.

Из данных, представленных выше и на рис. 6.12, видно, что с увеличением концентрации привеса олигомера на ткани происходит увеличение краевого угла смачивания. При содержании покрытия 15,0 %масс. поверхность ткани становится гидрофобной, величина краевого угла смачивания составляет 95–100° и капля жидкости остается и не растекается на поверхности текстильного материала. Аналогичные исследования были проведены на шерстяной и полиэфирной ткани, которые подтвердили, что природа волокна не оказывает существенного влияния на гидрофобизацию.

### 6.3. Физико-механические свойства окрашенных образцов

Представляло интерес изучение физико-механических и физико-химических свойств хлопчатобумажной, шерстяной и полиэфирной ткани, модифицированных кремний-органическими соединениями и фотолуминофорами различного спектра.

Исследуемые ткани обрабатывали синтезированными кремнийорганическими олигомерами и фотолуминофорами и подвергали физико-механическим испытаниям. Перед проведением испытаний все образцы выдерживались в климатической камере при относительной влажности  $\phi = 65 \pm 2\%$  и температуре  $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Результаты испытаний представлены в табл. 6.5–6.7.

**Таблица 6.5.** Физико-механические свойства хлопчатобумажной ткани, обработанной олиговинилэтоксисилоксаном II и фотолуминофором зеленым ЛДП-2МА

Привес покрытия, %масс.	Разрывная нагрузка, Н		Удлинение, %		Жесткость, мкН·см <sup>2</sup>		Устойчивость к истиранию, циклы
	основа	уток	основа	уток	основа	уток	
0,0	379	294	8,8	13,3	755	413	2990
1,0	385	324	9,3	13,8	755	415	4120
5,0	405	327	10,6	14,5	850	530	4618
10,0	427	343	10,5	15,0	1698	657	4660
15,0	441	365	11,3	15,3	2218	730	4856

**Таблица 6.6.** Физико-механические свойства шерстяной ткани, обработанной олиговинилэтоксисилоксаном III и фотолуминофором зеленым ЛДП-2МА

Привес покрытия, %масс.	Разрывная нагрузка, Н		Удлинение, %		Жесткость, мкН·см <sup>2</sup>		Устойчивость к истиранию, циклы
	основа	уток	основа	уток	основа	уток	
0,0	147	214	8,5	12,4	528	586	2325
1,0	155	228	9,2	13,3	550	596	2540
5,0	268	243	11,8	15,6	684	691	2680
10,0	281	264	12,7	17,6	812	827	2720
15,0	205	295	13,7	17,4	850	869	2768

**Таблица 6.7.** Физико-механические свойства ткани из полиэфирных волокон, обработанной поливинилдиметилсилазаном и фотолуминофором зеленым ЛДП-2МА

Привес покрытия, %масс.	Разрывная нагрузка, Н		Удлинение, %		Жесткость, мкН·см <sup>2</sup>		Устойчивость к истиранию по х/б системе, циклы
	основа	уток	основа	уток	основа	уток	
0,0	429	449	25,8	26,1	690	755	9300
1,0	437	464	26,3	27,7	710	770	9360
5,0	458	483	27,5	26,8	788	842	9368
10,0	470	506	28,3	28,8	875	912	9384
15,0	492	524	29,6	29,4	969	1004	9403

Из данных, приведенных в табл. 6.5–6.7 следует, что обработка кремнийорганическими олигомерами и фотолуминофором приводит к улучшению физико-механических свойств хлопчатобумажных, шерстяных и полиэфирных тканей, обеспечивая хорошие эксплуатационные свойства тканей. С увеличением содержания (%масс.) покрытия на ткани наблюдается увеличение прочности ткани на разрыв. При содержании покрытия в 5,0 %масс. разрывная нагрузка увеличивается у хлопчатобумажной ткани на 7% по основе и на 11% по утку, у шерстяной ткани — на 14% по основе и на 13% по утку, у полиэфирной ткани — на 7% по основе и на 8% по утку. Разрывное удлинение с повышением содержания покрытия на ткани изменяется незначительно. Заметно повышается устойчивость хлопчатобумажных и шерстяных тканей к истиранию, что, по-видимому, связано с образованием прочной полимерной пленки на поверхности волокна, об этом же свидетельствуют данные о повышении жесткости образцов ткани.

Необходимо также отметить, что повышение содержания покрытия на ткани приводит к увеличению жесткости тканей. При содержании покрытия 1,0 %масс. увеличение жесткости не наблюдается. В наименьшей степени изменение жесткости наблюдалось у хлопчатобумажной ткани.

Важным показателем физико-химических свойств окрашенных тканей является устойчивость полученных окрасок.

Полученные данные для хлопчатобумажной, шерстяной и полиэфирной тканей представлены в табл. 6.8 и 6.9.

**Таблица 6.8.** Устойчивость окрасок тканей, обработанных олиговинилэтоксисилоксаном II и фотолуминофорами различного цветового спектра

Методы испытаний	Хлопчатобумажная ткань				Шерстяная ткань				Ткань из полиэфирных волокон				
	Желто-зеленый ПЛ-1 привес покрытия, %масс.				Синий ПЛ-2 привес покрытия, %масс.				Зеленый ЛДП-2МА привес покрытия, %масс.				
	1,0	5,0	10,0	15,0	1,0	5,0	10,0	15,0	1,0	5,0	10,0	15,0	
Устойчивость к стирке:													
40 °С	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/4/5	5/4/5	5/4/5	5/4/4	4/4/4	5/4/4	5/4/4	5/4/4	4/4/3	
60 °С	5/5/4	5/4/5	5/4/5	5/4/4	5/4/4	5/4/5	5/4/4	4/4/3	5/4/4	4/4/4	4/4/3	4/3/3	
Устойчивость к поту	5/5/5	5/4/5	5/4/5	5/4/4	5/4/4	5/4/5	5/4/4	4/4/4	5/4/4	5/4/4	4/4/4	4/3/3	
Устойчивость к трению:													
сухому	5/4/5	5/4/4	5/4/5	5/4/4	5/4/4	5/4/4	5/4/4	5/4/4	4/4/4	4/4/4	4/3/4	4/3/4	
мокрому	5/4/5	5/4/4	5/4/5	4/4/4	5/4/4	4/4/4	5/4/4	4/4/4	4/4/4	4/3/4	4/3/4	4/3/4	

*Примечание.* Цифры через дробь — показатели устойчивости окраски к физико-химическим воздействиям по ГОСТ 9733.0-23.83. Оценку устойчивости окраски представляют в виде дробной величины 5/5/5, где первое значение — изменение первоначальной окраски, второе значение — закрашивание белого образца из того же материала, что и окрашенный образец, третье значение — закрашивание образца из смежного материала.



**Таблица 6.9.** Устойчивость полученных окрасок тканей, обработанных поливинилдиметилсилазаном и фотолюминофорами различного спектра

Методы испытаний	Хлопчатобумажная ткань				Шерстяная ткань				Ткань из полиэфирных волокон			
	Желто-зеленый ПЛ-1 привес покрытия, %масс.				Синий ПЛ-2 привес покрытия %масс.				Зеленый ЛДП-2мА привес покрытия, %масс.			
	1,0	5,0	10,0	15,0	1,0	5,0	10,0	15,0	1,0	5,0	10,0	15,0
Устойчивость к стирке:												
40 °С	5/5/5	5/5/5	5/4/4	5/4/4	5/5/5	5/5/5	5/4/4	4/4/4	5/4/5	5/4/4	5/4/4	4/3/4
60 °С	5/4/5	5/4/5	5/4/4	4/4/4	5/5/4	5/4/4	4/4/4	4/4/4	5/4/4	4/4/4	5/4/4	4/3/4
Устойчивость к поту	5/4/5	5/4/5	5/4/4	4/4/4	5/4/4	5/4/4	5/4/5	4/4/3	4/4/4	5/4/4	4/3/4	4/3/4
Устойчивость к трению:												
сухому	5/5/4	5/4/5	4/4/4	4/4/4	5/4/4	5/4/4	4/4/4	4/4/4	4/4/4	5/4/4	4/3/3	4/3/3
мокрому	5/4/5	5/4/5	4/4/4	4/3/4	5/4/5	5/4/5	4/4/4	4/3/4	4/4/4	5/4/4	4/3/3	4/3/3

*Примечание.* Цифры через дробь — показатели устойчивости окраски к физико-химическим воздействиям по ГОСТ 9733.0-23.83. Оценку устойчивости окраски представляют в виде дробной величины 5/5/5, где первое значение — изменение первоначальной окраски, второе значение — закрашивание белого образца из того же материала, что и окрашенный образец, третье значение — закрашивание образца из смежного материала.

Проведенные исследования на устойчивость окрасок к физико-химическим воздействиям показали, что наилучшие результаты получены для хлопчатобумажной и шерстяной ткани при содержании покрытия 1,0 и 5,0 %масс. При увеличении концентрации покрытия до 10,0 и 15,0 %масс. устойчивость окрасок уменьшается, после стирки происходит частичное вымывание фотолюминофора и длительность послесвечения составляет 4–5 ч вместо 7–8 ч.

## Литература к главе 6

1. Борачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. Фотохромизм и его применение. — М.: Химия, 1977. — 280 с.
2. *Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy.* — New York: Kluwer Academic, 1999. — 725 p.
3. Марковский Л.Я., Пекерман Ф.М., Петошина Л.Н. Люминофоры. — Л.: Химия, 1966. — 232 с.
4. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. — 2-е изд. — М.: Химия, 1984. — 336 с.

5. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Т. 6. — Л.: Химия, 1977. — 419 с.
6. Емельянов А.Г. Оптически отбеливающие вещества и их применение в текстильной промышленности. — М.: Легкая индустрия, 1971. — 272 с.
7. Патент № 2007113042 РФ. Одежда специальная сигнальная, люминесцентный сигнальный элемент и материал для его изготовления / Андриевский А.М.
8. Дистанов В.Б., Ромоданова Э.А., Рошаль А.Д., Гуркаленко Ю.А., Дюбко Т.С., Тиманюк В.А., Окладной Ю.Г. Перспективы использования производных нафталевой кислоты в научных исследованиях и промышленных технологиях // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2004. — Т. 5, № 11. — С. 43.
9. *Stolarski R. Fluorescent Naphtalimide Dyes for Polyester Fibres. // FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe. — 2009. — Vol. 17, № 2(73). — P. 91.*
10. *Patent № 2008043834. WO. 2008. Process for producing safety textiles in one of the colours fluorescent yellow, fluorescent orange-red or fluorescent red. / Hendel R.*
11. *Patent № 0229121. EP. 1987. Method for obtaining luminescent effects on textile materials / Zappe J.*
12. Химическая энциклопедия // Большая Российская энциклопедия. Т. 3. — М.: Советская энциклопедия, 1992. — 1226 с.
13. *Aitasalo T., Deren P., Hölsä J., Jungen H. Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions // Solid State Chemistry. — 2003. — Vol. 171. — P. 114.*
14. *Patent № 1448553 CN. 2003. Manufacture of long persistence luminescent polypropylene textile fiber / Chunlei S.*
15. Патент № 20770567. РФ. 1996. Способ активирования полимерных материалов люминофорами. / Карасев В.Е.; Карасева Э.Т.; Калиновская И.В.
16. *Patent № 20010076458. KR. 2001. Method for manufacturing innocuous luminescent pigment and product using the same / Suck Y.I.*
17. *Patent № 1190682. CN. 1998. Artificial fibre with luminous and color changeable effect and making method thereof / Li Z.*
18. Патент № 2365318. РФ. 2009. Одежда специальная сигнальная, люминесцентный сигнальный элемент и материал для его изготовления / Андриевский А.М.
19. Патент № 2118785. РФ. 1998. Маскирующий материал (варианты) / Воронин Н.Г., Молохина Л.А., Филин С.А., Белкин Н.Д., Билибин С.В., Шафран К.Д., Шиловост Ю.П., Алексеев В.А.
20. Патент № 2243985. РФ. 2002. Светонакопительный полимерный слой / Артамонова Э.В., Комиссаров А.Б., Леонов А.Ф., Социн Н.П., Федоровский П.Ю., Федоровский Ю.П., Чебышов С.Б.
21. *Patent № 723789. GB. 1955. Improvements in relating to luminescent material and indicators which include such material / Friday J.*
22. *Patent № 202004001060. DE. 2004. Crash helmet cover with flashing LED lamps for motor cycle and scooter drivers for providing warning of hazardous situation made of luminescent textile material colored green/yellow / Koenig M.*

23. Петров А.Д, Миронов В.Ф., Пономаренко В.А., Чернышев Е.А. Синтез кремнийорганических мономеров. — М.: Изд. АН СССР, 1961. — 552 с.
24. Борисов С.Н., Воронков М.Г., Лукевиц Э.Я. Кремнеэлементоорганические соединения. Производные неорганогенов. — Л.: Химия, 1966. — 542 с.
25. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Силиконы. — М.: ГХИ, 1960. — 710 с.
26. Хананашвили К.А., Андрианов Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. — М.: Химия, 1983. — 416 с.
27. Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — 327 с.
28. Андрианов К.А. Некоторые современные проблемы полимерной науки. Синтез и модифицирование полимеров. — М.: Наука, 1976. — 522 с.
29. Орлов Н.Ф., Андреева М.В., Введенский Н.В. Кремнийорганические соединения в текстильной и легкой промышленности. — М.: Легкая индустрия, 1966. — 239 с.
30. Abe Y., Gunji T. *Oligo- and polysiloxanes // Prog. Polym. Sci.* — 2004. — Vol. 29, № 3. — P. 149–182.
31. Нессонова Г.Д., Гриневиц К.П. Применение кремнийорганических препаратов в текстильной промышленности. — М.: Легкая индустрия, 1972. — 51 с.
32. Мельников Б.Н., Губина С.М., Музовская О.А. Применение силиконов для отделки тканей. — М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1973. — 40 с.
33. Волкова Л.М. Применение силиконов в текстильной и легкой промышленности. — М.: ЦНИИТЭИ, 1970. — 51 с.
34. Алюшин М.Т. Силиконы в фармации. — М.: Медицина, 1970. — 124 с.
35. Гришаева Т.И. Методы люминесцентного анализа. — СПб.: Професионал, 2003. — 225 с.
36. Иванов П.В., Голубых Д.Н. и др. // ЖРХО им. Д.И. Менделеева. — 1998. — № 6. — С. 87.
37. Иванов П.В., Голубых Д.Н., Маслова В.И., Бондарева Н.Г., Юрьева О.А., Козлова Н.В., Чернышев Е.А., Зыкунова Е.А. Концентрационные колебания в конденсации органосиланолов // Изв. АН. — 1997. — № 12. — С. 2256.
38. Измайлов Б.А., Калинин В.Н., Жданов А.А., Захаркин Л.И. Синтез и свойства полиорганосилоксанов с 1,7-бис(диметилсилилметил)-м-карборановыми звеньями // Высокомолекулярные соединения. — 1983. — С. 1253.
39. Сафонов В.В. Облагораживание текстильных материалов. — М.: Легпромбытиздат, 1991. — 288 с.
40. Журавлева Н.В. Корзинкина Т.Ф., Маркова Г.Б., Нессонова Г.Л. Тематический сборник научных трудов. Вып. 1. — М.: МТИ, 1973. — С. 49.
41. Андрианов К.А., Измайлов Б.А., Нессонова Г.Д., Хрисоекуни Н.А. Применение силиконов в текстильной промышленности. — М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1971. — С. 35
42. Патент № 2034867 РФ. 2005. Поли(алкокси)(ацилокси)-силсесквиоксаны в качестве жирующе-гидрофобизирующего средства для мехового и кожевенного полуфабриката и способ их получения / Романов Ю.А., Измайлов Б.А., Комиссаров С.А., Князев Г.Н.

43. Клытина Р.В., Антипин Л.М., Борисенко А.И. Количественный анализ некоторых силоксановых олигомеров // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1977. — Т. 12, № 10. — С. 1924.
44. Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В. Октаэдральные силсесквиоксаны и их применение для синтеза органо-неорганических нанокомпозитов // Полимерный журнал. — 2005. — Т. 27. — № 1. — С. 3.
45. Schumacher M., Ruppel M., Yuan J., Schmalz H., Colombani O., Drechsler M., Muller A.H.E. *Smart organic-inorganic nanohybrids based on amphiphilic block copolymer micelles and functional silsesquioxane nanoparticles* // *Langmuir*. — 2009. — Vol. 25, № 6. — P. 3409.
46. Schumacher M., Ruppel M., Burkhardt M., Drechsler M., Colombani O., Schweins R., Muller, A.H.E. *Novel class of organic-inorganic nanohybrids from functionalized silsesquioxane-based nanoparticles and micelles of poly(n-butyl acrylate)-block-poly(acrylic acid)* // *Polym. Mater. Sci. Eng.* — 2007. — № 96. — P. 374.
47. Волокно хлопковое. Базовая номенклатура показателей качества. Стандарт: СТ. СЭВ 2039-79.
48. Волокна искусственные. Общие наименования. Стандарт: Группа Л00 ИСО 2070-73(A).
49. Материаловедение швейного производства: учеб. пособие / Савостицкий Н.А., Амирова Э.К. и др. — М.: Высшая школа, 2000. — 240 с.
50. Садов Ф.И., Корчагин М.В., Матецкий А.И. Химическая технология волокнистых материалов. — М.: Легкая индустрия, 1968. — 783 с.
51. Кукин Г.Н., Соловьёв А.Н. Текстильное материаловедение. Ч. 1. Исходные текстильные материалы. — М.: Легпромиздат, 1985. — 128 с.
52. Справочник бумажника. В 3-х т. — М.: Лесная промышленность, 1965. — 260 с.
53. Садыкова Д.М., Садыкова Н.И. Текстильное материаловедение и базы текстильных производств. — М., Химия, 2008. — 412 с.
54. Patent № 20050084907. KR. 2005. *Process for incorporation of UV-luminescent compounds in polymeric materials* / Hall G.V., Koller S., Nueffer L.
55. Patent № 101139743. CN. 2008. *False-proof special-purpose rare earth luminescent fiber* / Ge M., Zhao J., Li Y.
56. Patent № 102007001368. DE. 2008. *Tool e. g. for needle processing textile materials, can manually change and or process textile materials with elongated elements is provided having luminous decorative end having sections with coating layer* / Graf E.-M.
57. Patent № 202004008097. DE. 2004. *Reflecting muzzle for dogs, luminescent in dark, with one or more textile surfaces suspended between muzzle belts, coated with luminescent pigments* / Rivero G.
58. Patent № 1274452. GB. 1972. *Luminescent coated detonating fuse-cord.* / Sheeran H.W.
59. Patent № 201097942. CN. 2008. *Ground cushion* / Dai Y.
60. Воробьев С.С. Синтез бензannelированных гетероциклов на основе 1,3,5-тринитробензола: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03. — М., 2006.

61. Ушаков Е.Н., Алфимов М.В., Громов С.П. Оптические молекулярные сенсоры и фотоуправляемые рецепторы на основе краун-эфиров // *Обзоры. Российские нанотехнологии.* — Т. 3. — № 1–2. — С. 42.
62. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. Рациональный дизайн координационных соединений металлов с азометиновыми лигандами // *Успехи химии.* — 2002. — Т. 71, № 11. — С. 1064.
63. Скопенко В.В., Гарновский А.Д., Козкозей В.Н., Кужаров А.С., Гохон-Зорилла Г., Бурлов А.С., Васильева О.Ю., Павленко В.А, Харисов Б.И., Херец Б.М., Бланко М.Л., Гарновский Д.А. Прямой синтез координационных соединений / Под ред. академика НАН Украины В.В. Скопенко. — Киев: Вентури, 1997. — 176 с.
64. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. Таутомерия и различные виды металлокоординации типичных хелатирующих лигандов // *Успехи химии.* — 2005. — Т. 74, № 3. — С. 211.
65. Патент № 2179469. РФ. 2002. Материал с люминесцентным покрытием / Смирнова Е.Л., Лукашевский А.В., Шемаков А.В.
66. *Patent* № 202004003433. DE. 2004. *Multicolor color-phase strongly luminescent adhesive decorative ribbon and designs useful in textile applications / Seidenbusch R.*
67. Преч Э., Бюльманн Ф., Афвольтер К. Определение строения органических соединений. — М.: Мир, 2006. — 439 с.
68. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. Серия: Мир материалов и технологий. — М.: Техносфера, 2006. — 256 с.

## Заключение

Ограниченный объем книги, к сожалению, не позволяет более детально изложить методику экспериментальных исследований по фотохимическим процессам и не претендует на исчерпывающее изложение всех направлений применения фотохимии для технологических практических результатов.

Но изложение, на взгляд автора, достаточно обоснованно свидетельствует о больших возможностях использования различных явлений, протекающих под действием света в полимерах и красителях, и их синергических эффектов, как для изучения весьма тонких явлений в химии, физике, биологии, так и для практических целей в автомобильной, аэрокосмической, полиграфической, электронной и электротехнической, медицинской, строительной отраслях, в производстве полимерных материалов и др.

Ряд таких применений описан в тексте, но охватить все направления применения фотохимии не представляется возможным, тем более что они расширяются — это и аналитические методы, и оценка гидропроцессов, информационные цифровые технологии, оптические затворы и т. д.

Символично, что в ряде случаев новые технологии являются эволюцией более ранних технологий в других отраслях. Так, перспективным направлением развития электроники, фотоники, сенсорики являются печатные технологии, пришедшие из полиграфии и отделки текстиля (*Roll-to-Roll* и *Ink-Jet* технологии). В их основе лежат принципы работы струйных принтеров в полиграфии и плоттеров в текстильной отрасли, когда под компьютерным контролем в электрическое поле попадают капельки, содержащие низкомолекулярные или высокомолекулярные вещества, что позволяет получать миниатюрные наноразмерные функциональные трех-, двух- и одномерные структуры сложнейшей технологии.

Так, уже активно разрабатываются полимерные светоизлучательные устройства и фотовольтаические батареи, созданные с помощью печатных технологий. Вспомним также, что и электронные печатные схемы пришли из текстиля и полиграфии.

Основной целью автора было вызвать интерес у исследователей, особенно молодых. В вузах курсы фотохимии читаются весьма редко, хотя ее перспективы на многие годы вполне реальны, как в отношении до недавнего времени не совсем понятных явлений (развитие новых аспектов представлений о структуре материалов, их функционировании), так и в создании наукоемкой техники и технологий в различных областях.

# Приложение

## Основные соотношения

Эйнштейн =  $6,023 \cdot 10^{23}$  фотонов

$E = hc/\lambda$ , где  $h = 6,6256 \cdot 10^{-27}$  эрг·с/квант;  $c = 2,9979 \cdot 10^{10}$  см/с.

$E = 11,962 \cdot 10^4/\lambda$ , кДж/Эйнш., где  $\lambda$  — в нанометрах.

$\lambda$  (нм) =  $E = 11,95 \cdot 10^4/\lambda$  (нм), в кДж/моль

Удельная вязкость раствора полимера

$\eta_{уд} = (\eta - \eta_0)/\eta$ , где  $\eta$  — вязкость,  $\eta_0$  — вязкость растворителя.

${}^1\tau_0 = 10^{-4}/\epsilon_{\max}$  — уравнение Нашима, где  ${}^1\tau_0$  — излучательное время жизни, с;  $\epsilon_{\max}$  — максимальный коэффициент экстинкции в л/моль·см.

Тушение люминесценции

$\Phi_0/\Phi = 1 + k_q\tau[A]$  — уравнение Штерна–Фольмера, где  $[A]$  — концентрация тушителя.

Поляризация люминесценции  $P$

$P = J_{\parallel} - J_{\perp}/J_{\parallel} + J_{\perp}$ , где  $J_{\parallel}$  и  $J_{\perp}$  — интенсивности параллельно и перпендикулярно направленно.

Длина сегмента Куна полимерной цепи  $l$

$l = \langle R^2 \rangle / L$ , где  $R$  — среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи.

Упругость полимерных сеток

$\sigma = kTv(\lambda - 1/\lambda^2)$ , где  $\sigma$  — напряжение;  $\lambda$  — деформация;  $v$  — объем мономерного звена,  $v = 1/Nv$ .

Вязкость растворов полимеров:

$[\eta] = 2,5 \cdot 4/3\pi R^3/N \approx \alpha^3 N^{1/2} a^3$ , где  $[\eta]$  — вязкость;  $N$  — количество мономерных звеньев;  $\alpha$  — коэффициент набухания;  $a$  — размер мономерного звена.

В общем случае характеристическая вязкость

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{c}$$

$[\eta] = KM^a J_{\parallel} - J_{\perp}$  уравнение Марка–Куна Хоувинка, где  $K$  и  $a$  – постоянные, зависящие от природы полимера и растворителя.

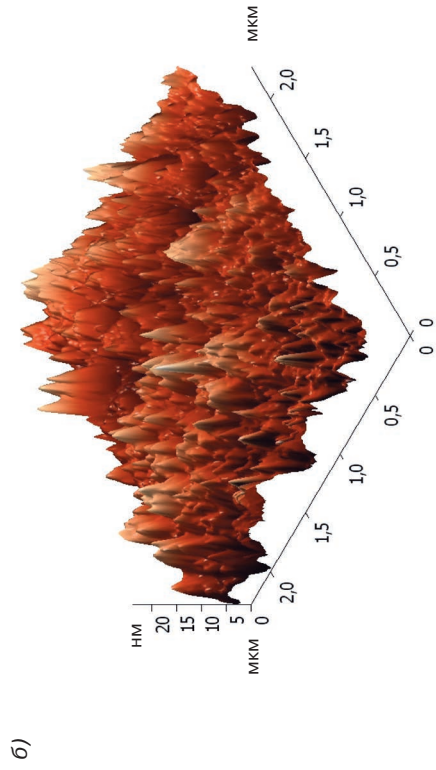
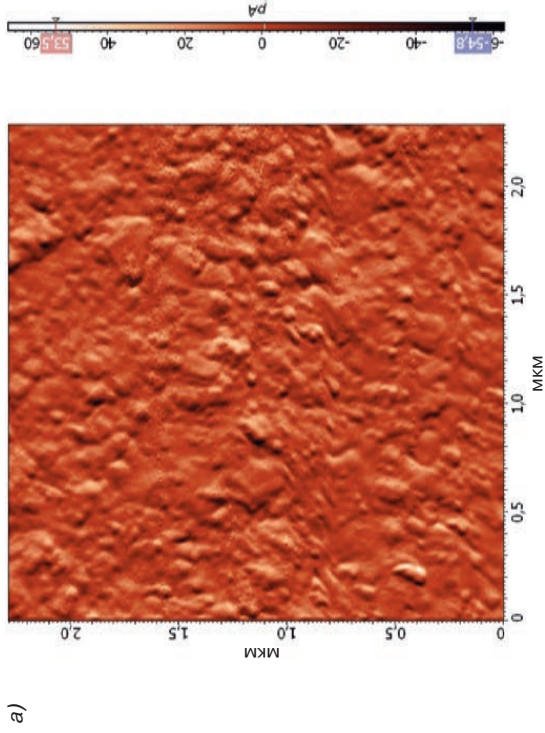
Потенциал Дебая–Хюккеля (взаимодействие между зарядами  $e$ , разделенными расстоянием  $r$ )

$$V_{(r)} = e^2/\epsilon r \exp(-r/r_D),$$

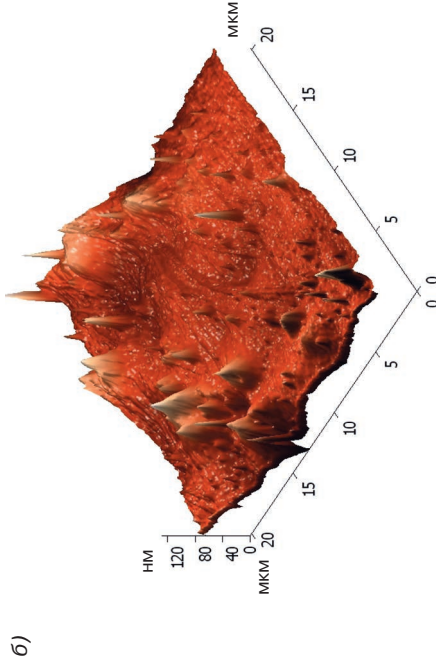
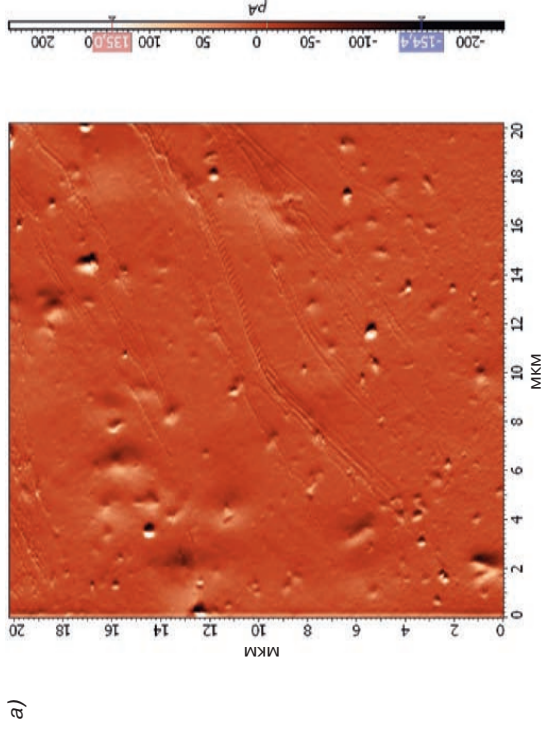
где  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная растворителя;  $r_D$  – радиус Дебая–Хюккеля  $r_D = (\epsilon RT/4\pi n e^2)^{1/2}$ , где  $n$  – полная концентрация контрионов полимера – электролита + ионы добавленной низкомолекулярной соли.

Интенсивность солнечного света у поверхности Земли –  $10^{15}$ – $10^{16}$  квант/см<sup>2</sup>·с в зависимости от области спектра.

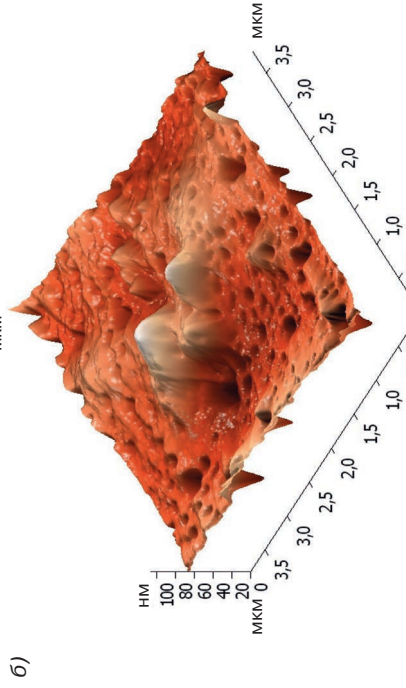
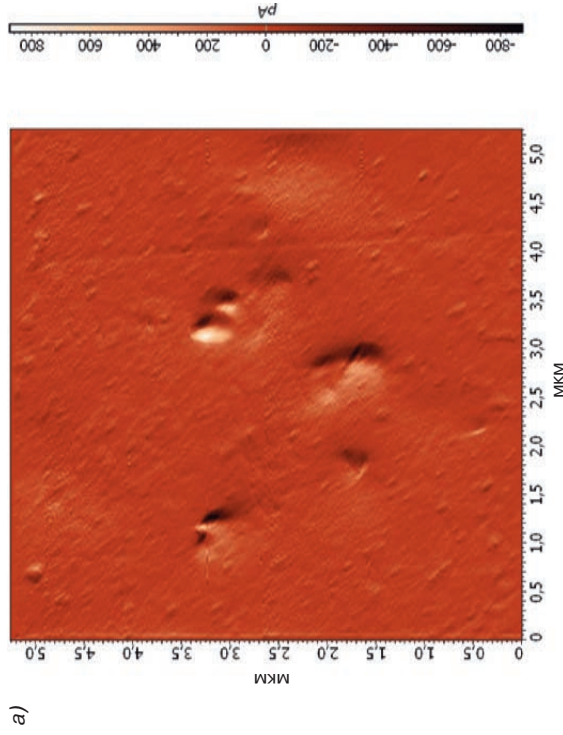




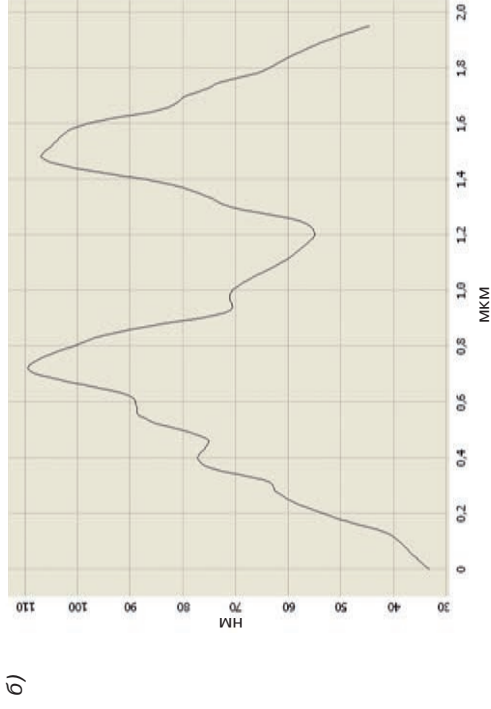
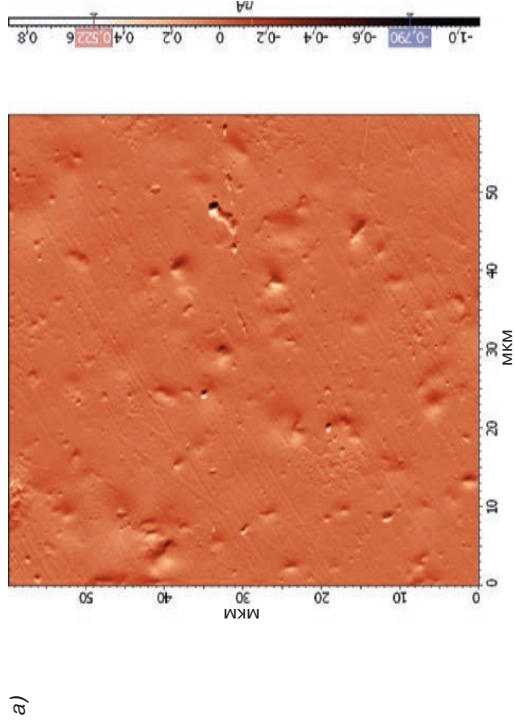
**Рис. 5.29.** АСМ изображение поверхности пленки, содержащей Cloisite 10A (7 %масс.); а — топография поверхности; б — трехмерное изображение



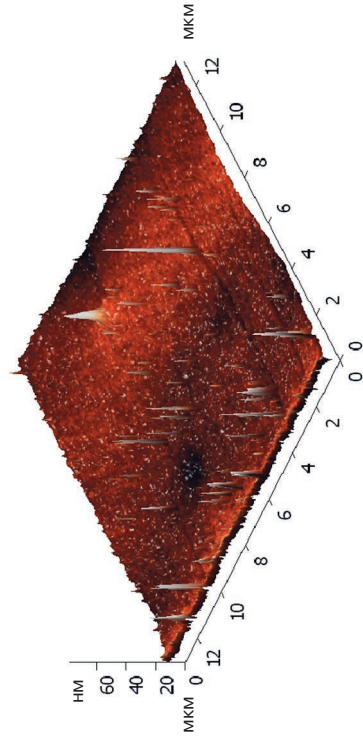
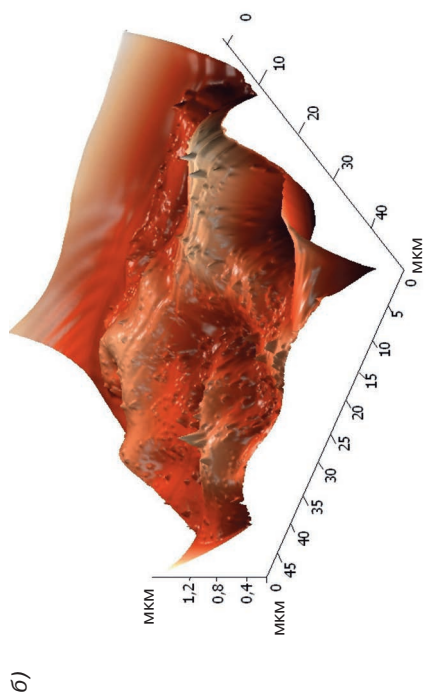
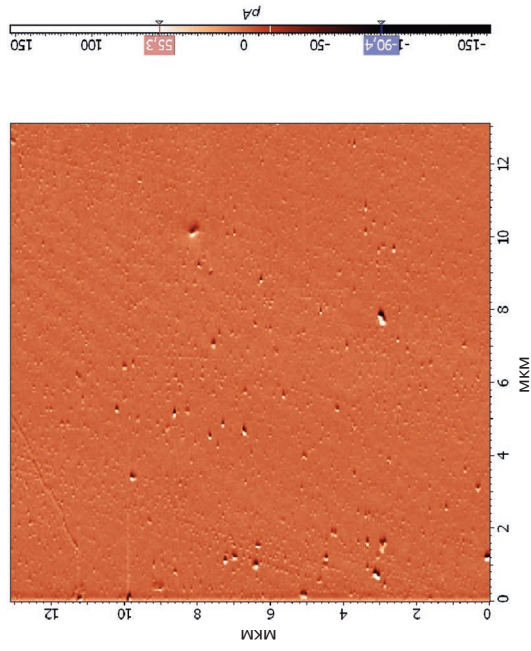
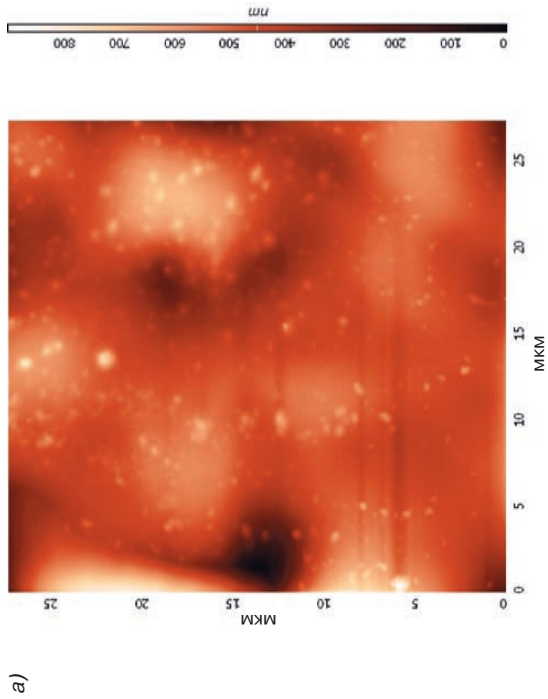
**Рис. 5.30.** АСМ изображение поверхности пленки УФ-краски, содержащей нанопигмент дисперсный желтый 63 / Cloisite 10A (7 %масс.); а — топография поверхности; б — трехмерное изображение



**Рис. 5.31.** АСМ изображение поверхности пленки УФ-краски, содержащей нанопигмент кислотный фиолетовый С+ дисперсный синий п/э/ Cloisite 10А (7 %масс.): а — топография поверхности; б — трехмерное изображение



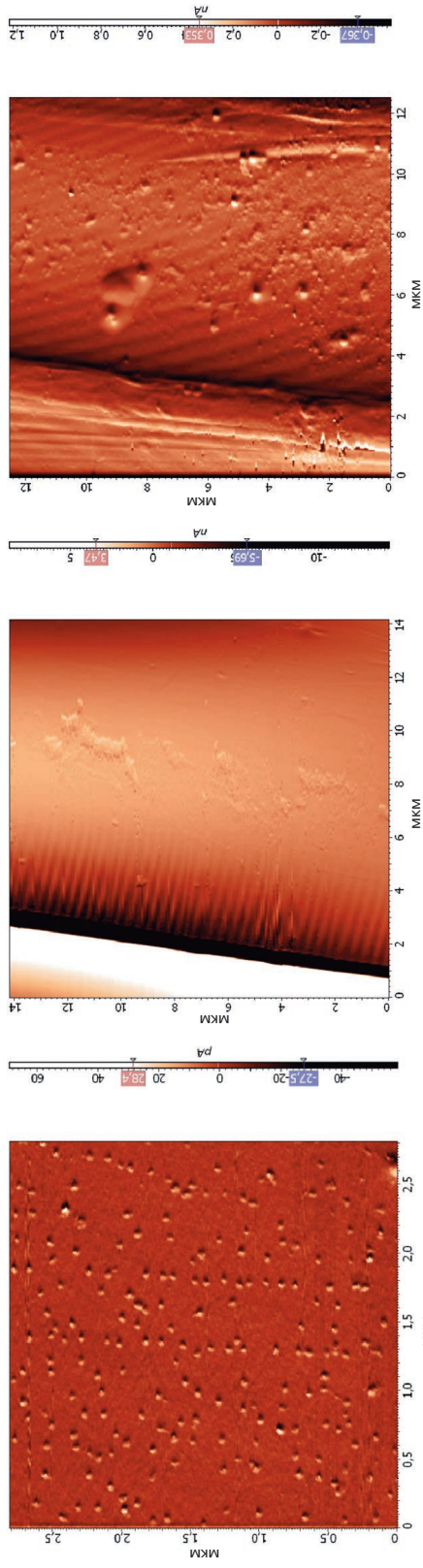
**Рис. 5.32.** АСМ изображение поверхности пленки УФ-краски, содержащей нанопигмент прямой голубой + прямой желтый св 3Х/ Cloisite 10А (7 %масс.): а — топография поверхности; б — профиль сечения



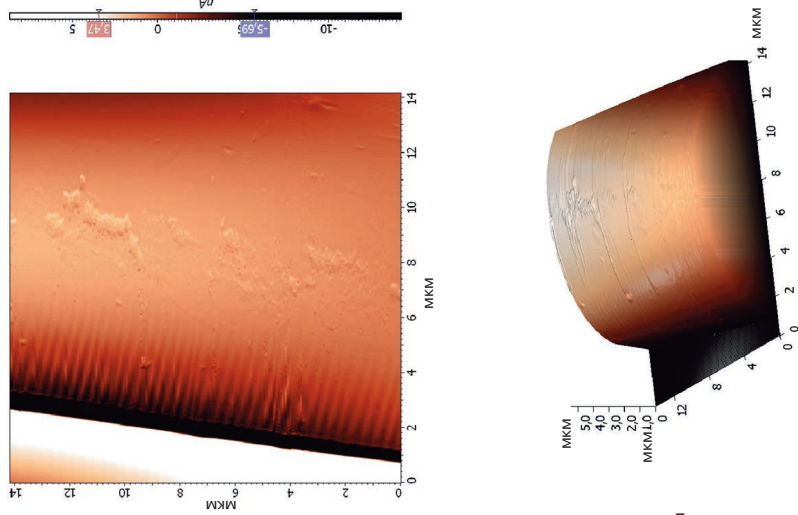
**Рис. 5.33.** АСМ изображение поверхности пленки УФ-краски, содержащей пигмент *Irgalite Blue NGA* (2 %масс.); а — топография поверхности; б — трехмерное изображение

**Рис. 6.5.** Микрофотографии поверхности исходной целлюлозной пленки

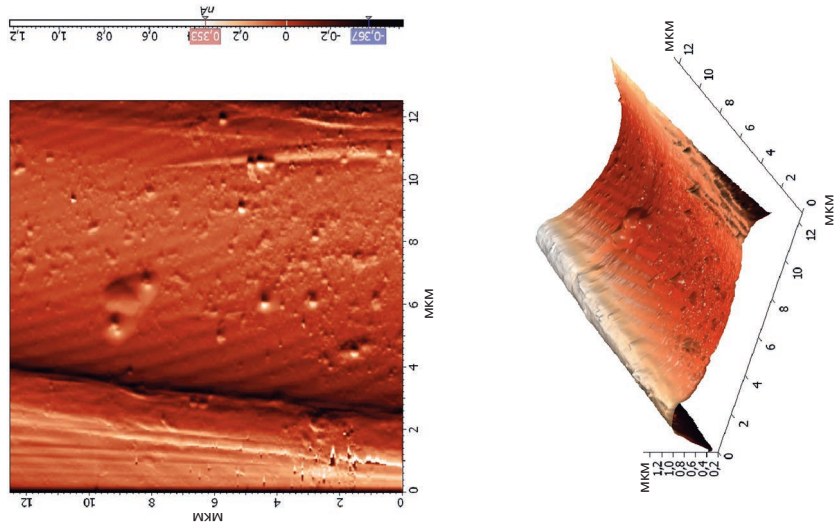




**Рис. 6.6.** Микрофотографии поверхности целлюлозной пленки, обработанной олигоэтоксид(алкенил)-силоксаном II и конъюгатом желто-зеленым ПЛ-1



**Рис. 6.7.** Микрофотографии поверхности исходного полиакрилонитрильного волокна



**Рис. 6.8.** Микрофотографии поверхности полиакрилонитрильного волокна, обработанного олигоэтоксид(алкенил)-силоксаном II и конъюгатом голубым ЛДП-3МА