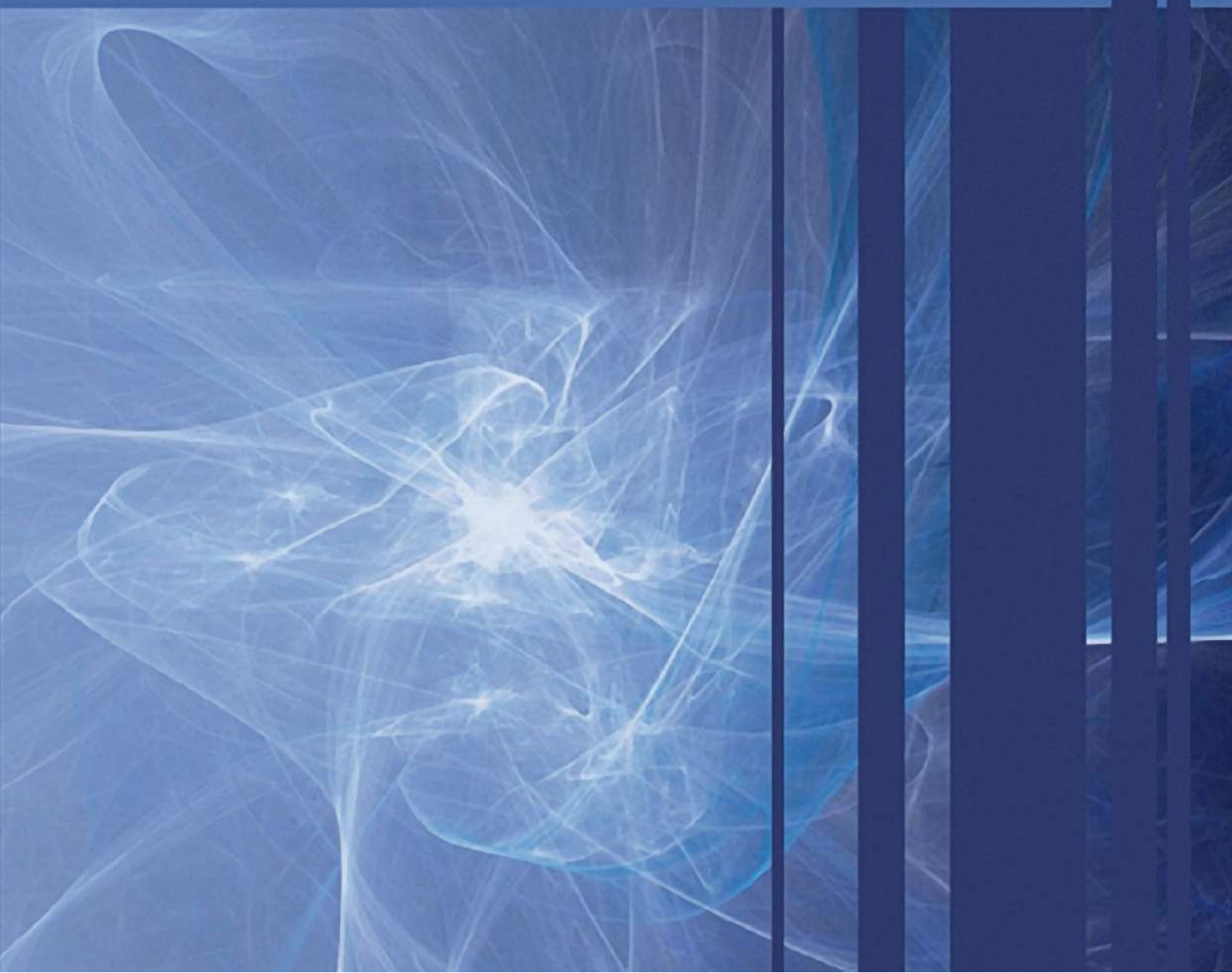


# ЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ И МАТЕРИАЛЫ

Защита полимеров и  
красителей от фотоизлучения

**САФОНОВ В.В.**

**ЧАСТЬ 3**



В.В. Сафонов

**ЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ  
И МАТЕРИАЛЫ**

Часть 3. Защита полимеров и красителей  
от фотоизлучения

Москва – 2015

УДК 677.027  
С12

Сафонов В.В. Защитные полимерные покрытия и материалы. Часть 3. Защита полимеров и красителей от фотоизлучения. – М.: МГУДТ, 2015. – 217 с.

В книге рассмотрены свойства окрашенных полимерных материалов и современные способы их защиты от действия света, а также основные современные фототехнологии: полимерные полупроводники, полимерные преобразователи энергии света, солнечные батареи, сенсоры, жидкокристаллические экраны, фотолитография, ксерокопирование, фотокатализ красителей. Во второй части представлены нанотехнологии фотополимеризующих цветных покрытий текстильных материалов.

Книга предназначена для научных, инженерно-технических работников, химических, текстильных, полиграфических, электронных отраслей, а также для преподавателей, аспирантов, студентов соответствующих вузов и факультетов

#### Рецензенты:

- д.х.н., проф. В.Ф. Третьяков (МИТХТ им. М.В. Ломоносова)
- д.х.н., проф. Г.В. Авраменко (РХТУ им. Менделеева)
- д.х.н., проф. С.А. Еремин (МГУ им. М.В. Ломоносова)
- д.х.н., проф. Б.А. Измайлов (ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова)
- д.х.н., проф. Т.В. Дружинина (МГУДТ)

ISBN 978-5-87055-240-8

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологии», 2015

© Сафонов В.В., 2015

© Обложка. Дизайн. Целикова Г.А., 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Глава 1. Действие света на полимеры и красители и защита материалов от фотоизлучения.....</b>	<b>4</b>
1.1. Действие квантов света на органические соединения.....	4
1.2. Теория цветности органических соединений.....	8
1.3. Поглощение света органическими красителями.....	10
1.4. Возбужденное состояние молекул и пути их дезактивации....	12
1.5. Квантовый выход фотохимических реакций.....	16
1.6. Особенности строения полимеров.....	17
1.7. Фотостарение полимеров.....	22
1.8. Светостабилизация полимеров.....	32
1.9. Полимерные полупроводники и транзисторы .....	48
1.10. Фотопроцессы в жидких кристаллических полимерах.....	59
1.11. Солнечные батареи, сенсоры.....	71
1.12. Сенсибилизация полимеров красителями .....	80
1.13. Ускорение фоторазрушения полимеров.....	81
1.14. Фотолитография .....	83
1.15. Фоторазрушение красителей .....	96
1.16. Методы оценки светостойкости .....	115
1.17. Способы светостабилизации красителей.....	120
1.18. Фотокатализ красителей.....	127
Литература к главе 1.....	134
<b>Глава 2. УФ – полимеризующиеся цветные покрытия.....</b>	<b>139</b>
2.1. Отвержденные олигомерные композиции.....	139
2.2. Влияние дисперсных красителей на скорость фотоотверждения олигомерных композиций.....	143
2.3. Влияние пигментных красителей на скорость фотоотверждения олигомерных композиций.....	153
2.4. УФ – краски.....	160
2.5. Механизмы действия УФ - красок.....	166
2.6. Нанотехнологии и наноматериалы для УФ – полимерных покрытий.....	169
2.7. Влияние природы связующего на устойчивость окраски к свету.....	185
2.8. Нанопигменты на основе смесей красителей.....	186
2.9. Особенности УФ – фиксации окраски в присутствии нанопигментов.....	202
2.10. Эмульсионные УФ – краски.....	205
Литература к главе 2.....	210

# ГЛАВА 1. ДЕЙСТВИЕ СВЕТА НА ПОЛИМЕРЫ И КРАСИТЕЛИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ ОТ ФОТОИЗЛУЧЕНИЯ

## 1.1. Действие квантов света на органические соединения

Среди всех видов электромагнитного излучения наиболее значимым представляется действие света от Солнца как основного источника энергии на Земле. До поверхности Земли доходят кванты света с минимальной длиной волны примерно 290 нм, т.е. свет охватывает диапазоны: невидимый диапазон – ультрафиолетовый и видимый и «тепловой» диапазон – инфракрасный. Для защиты материалов от света необходимо понять физико-химический механизм действия света на полимерные материалы и красители, электронные переходы и на этой основе разработать технологии защиты таких материалов, а также использовать для создания новых ценных материалов.

Фотохимические реакции вызваны первичным актом поглощения квантов света в видимой и УФ-области внешними электронами. Схема поглощения и вторичные эффекты представлены на схеме Яблонского (рис.1.1) [1].

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

*Метод молекулярных орбиталей.* Метод молекулярных орбиталей является приближенным квантовохимическим методом рассмотрения молекул. Электроны, обладая волновыми свойствами, могут быть описаны волновыми функциями согласно Шредингеру [2]:

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

где  $\Psi$  – волновая функция;  $\hat{H}$  – оператор Гамильтона;  $E$  – полная энергия всех электронов.

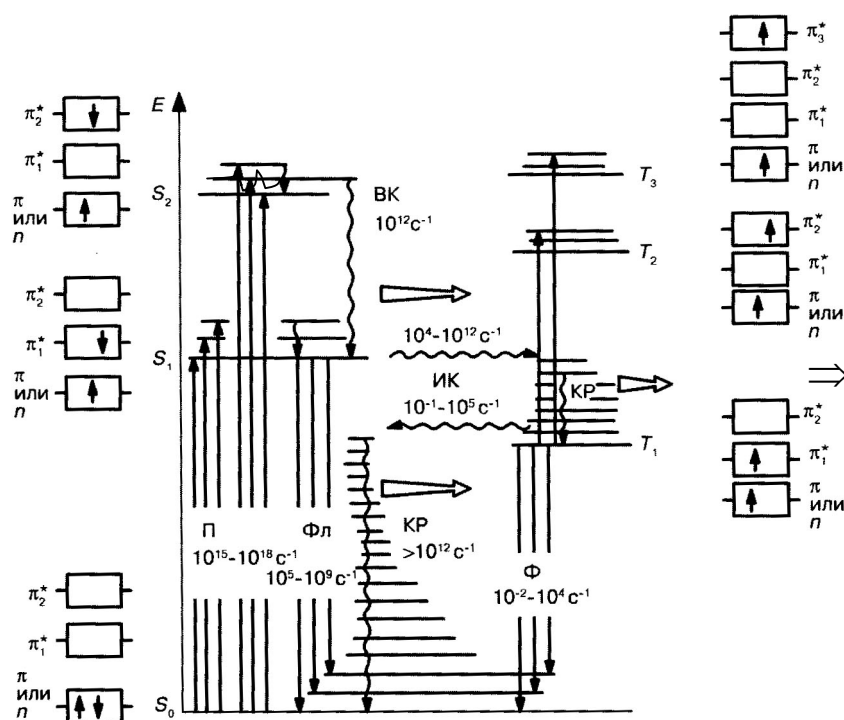
Так как решение уравнения Шредингера для молекул практически невозможно, то используют простейшее приближение, состоящее в том, что искомая многоэлектронная функция представляется в виде произведения одноэлектронных функций, каждая из которых зависит от координат только одного электрона:

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

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 (МОЛКАО):

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

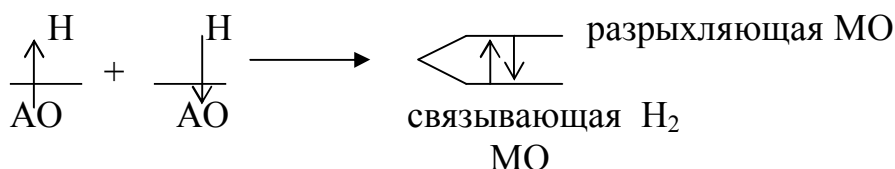
где  $\phi_i$  – атомная орбиталь;  $C_{ik}$  – коэффициент при ней в МО  $\Psi_k$ .



**Рис. 1.1. 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 → излучательные процессы; → – безызлучательные процессы; ⇒ – фотохимические реакции; — колебательные уровни; (цифрами указаны ориентировочные значения констант скоростей соответствующих процессов))

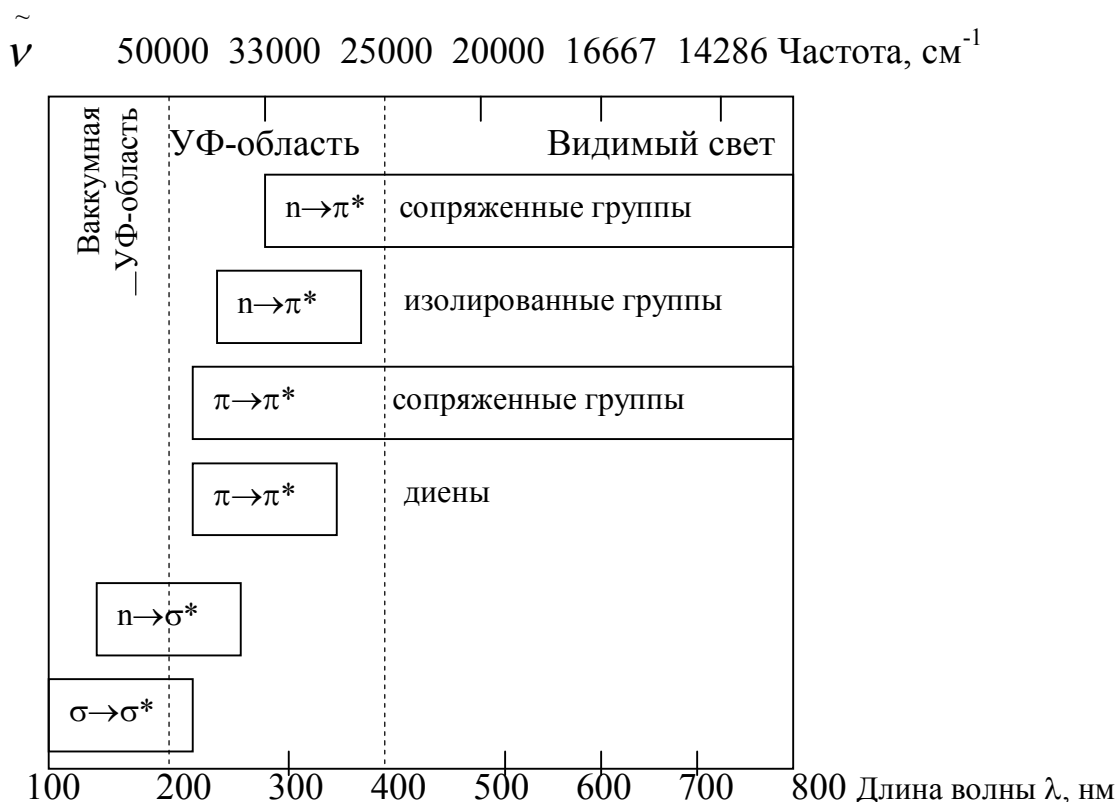
Согласно этой теории при образовании химической связи количество атомных орбиталей (электронных волновых функций) соответствует количеству образующихся молекулярных орбиталей (МО) как линейные комбинации атомных орбиталей (ЛКАО), но при этом электронная плотность может либо усиливаться с понижением энергии, образуя связывающие орбитали, либо, наоборот, ослабевать, образуя разрыхляющие орбитали (рис.1.2).

Это можно увидеть на примере образования молекулы водорода:



При этом могут образовываться  $\sigma$ -связи, где максимально электронная плотность находится на линии, соединяющей ядро атомов,  $\pi$ -связи, у которых максимальная электронная плотность находится не на линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, а также свободные, несвя-

занные электронные пары, которые в первом приближении не вносят вклада в устойчивость молекулы.



**Рис.1.2. Области поглощения, вызываемые электронными переходами различных типов**

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.1.3.

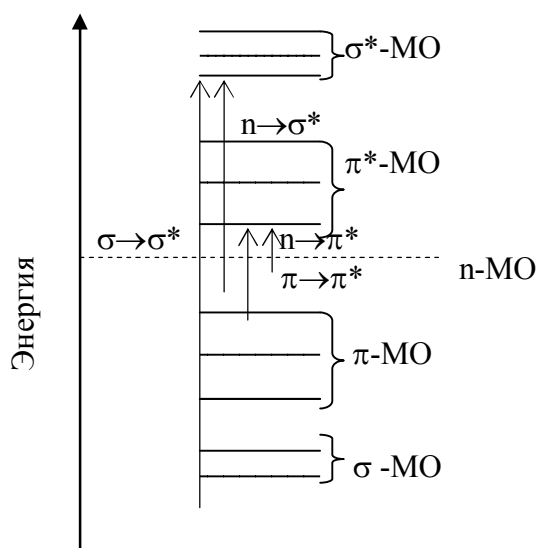
Значения энергии, а значит, длины волны переходов зависит от уровня энергии возбужденного и основного состояний. Помимо длины волны перехода полоса поглощения характеризуется и интенсивностью поглощения, а точнее, коэффициентом молекулярного поглощения (экстинцией).

Под влиянием среды, а также заместителей в молекуле полоса поглощения может сдвигаться в сторону длинных волн – батохромный сдвиг; возможны в сторону коротких волн – гипсохромный сдвиг, гиперхромия – усиление интенсивности; гипохромия – 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 не-связывающей  $n$  – 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.



**Рис.1.3. Типы молекулярных орбиталей и электронных переходов**

Этот же переход характерен и для хромофорных групп:



$\pi - \pi^*$  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.

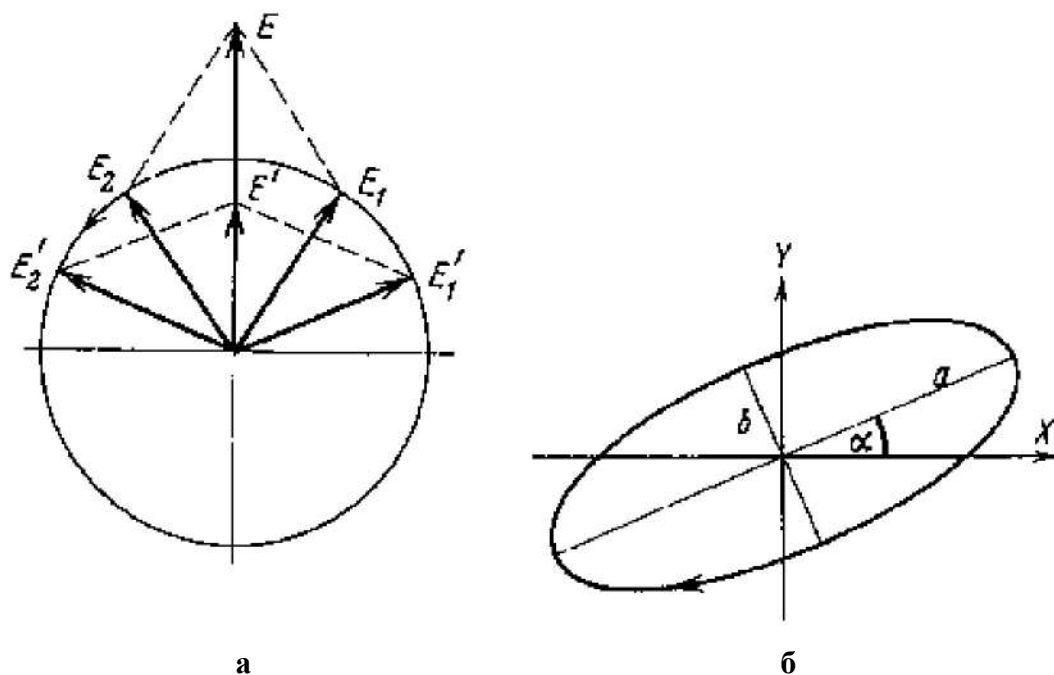
Если при распространении световой волны направление колебаний электрического вектора хаотически изменяется и, следовательно, любые его направления в плоскости, перпендикулярной направлению волны, равновероятны, то такой свет называют естественным или неполяризованным. Если колебания электрического фактора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

Многие люминесцирующие органические молекулы имеющие сопряженные связи, могут излучать поляризованный свет (рис.1.4). К источникам с собственной анизотропией относят кристаллы всех сингоний, кроме кубической, а такие пленки и волокна. Кроме собственной, поляри-



зацию люминесценции обнаруживают механически растянутые полимерные пленки, окрашенные люминесцирующими красителями.

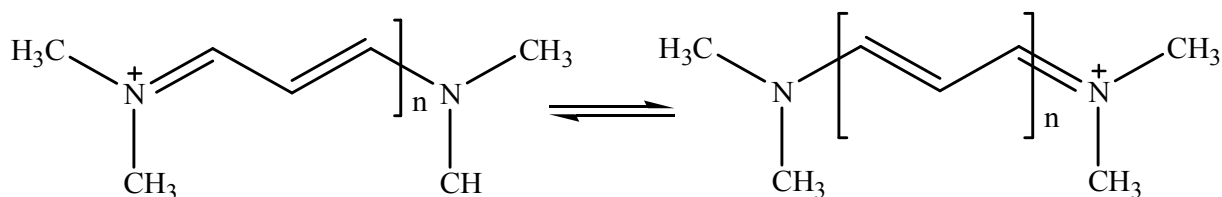
Интересным случаем систем с поляризацией люминесценции являются мезофазы или жидкие кристаллы, окрашенные флуоресцирующими красителями. Существуют такие среды, обладающие циркулярным дихроизмом, т.е. по-разному поглощающие право- и левоциркулярно поляризованный свет. В результате это тождественно вращению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



**Рис.1.4 Разложение линейно –поляризованного света  $E$  на две компоненты:**  
**а) с правой  $E_1$  и левой  $E_2$  круговыми поляризациями; б) проекционная картина эллиптически-поляризованного света**

## 1.2. Теория цветности органических соединений

Цвет предмета зависит от его спектра поглощения в видимой области (рис.1.5). Глаз воспринимает цвет, дополнительный к тому, что поглощается из падающего света. Цветность органических соединений, в первую очередь, обусловлена системой конъюгированных связей, т.е. делокализованных  $\pi$ -электронов (рис.1.6).



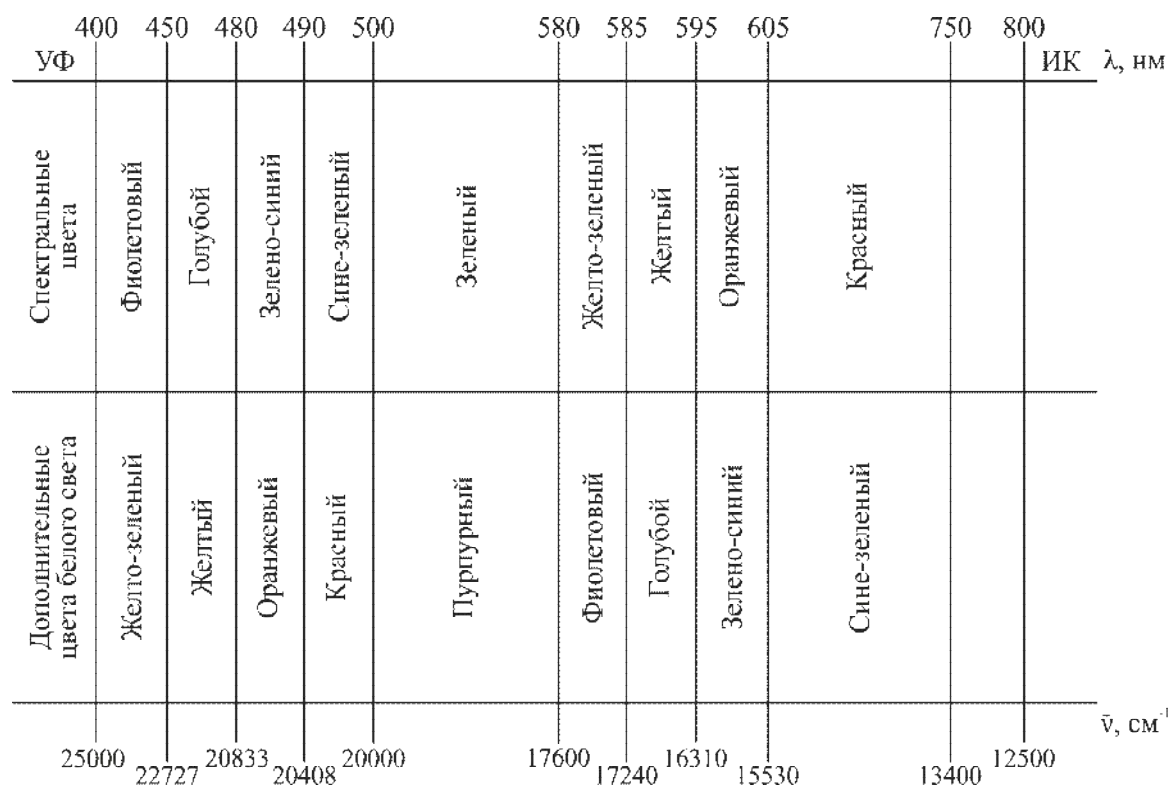


Рис.1.5. Спектр поглощения в видимой области

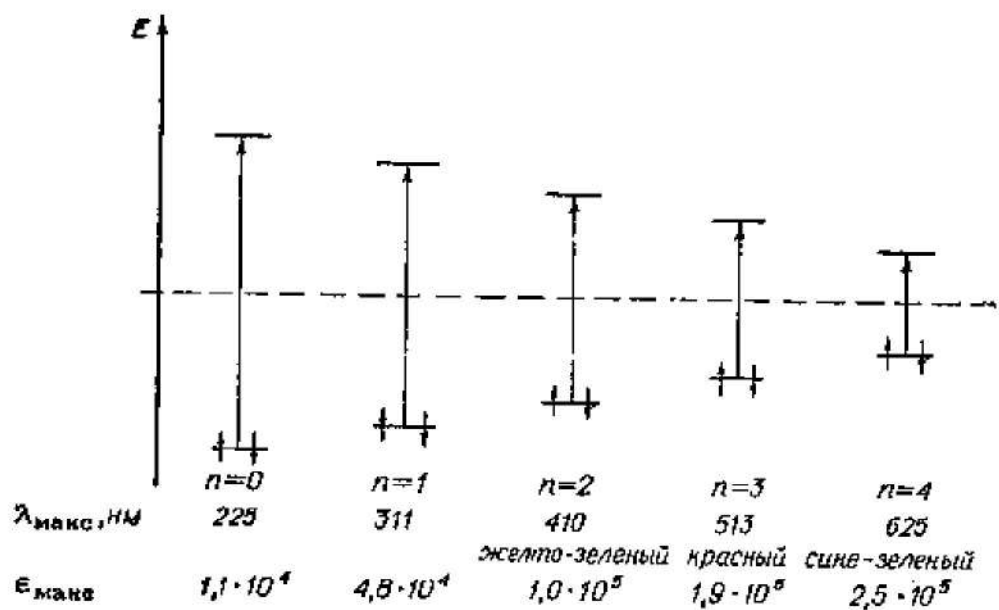
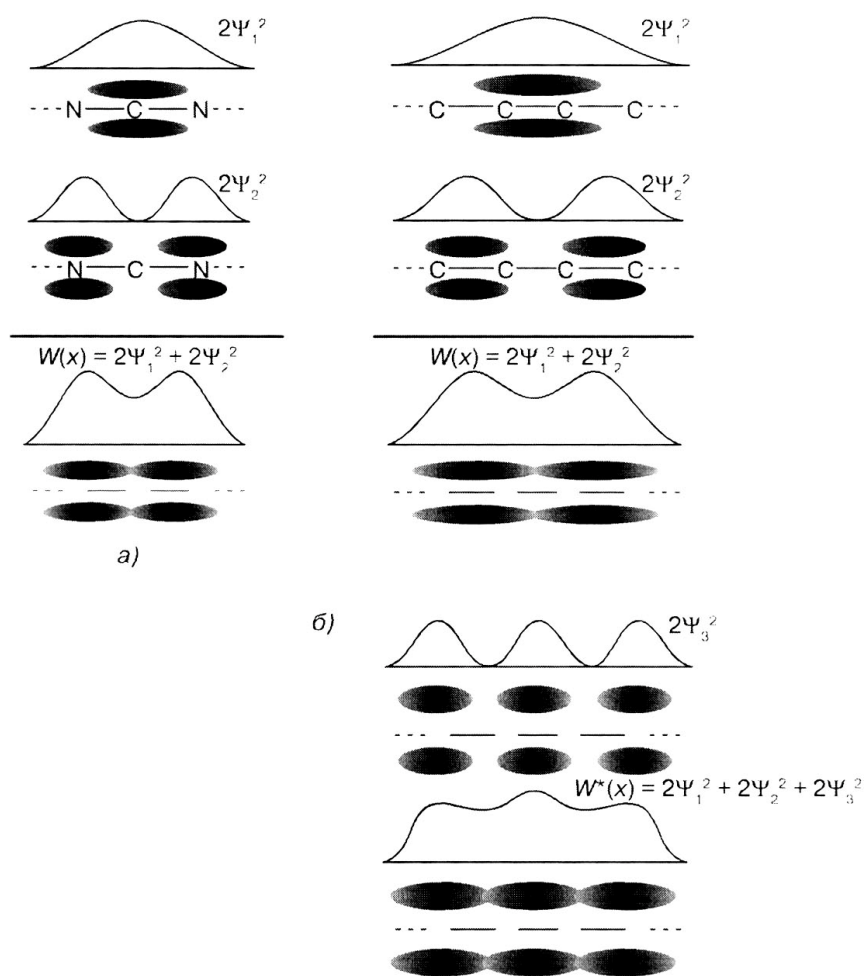


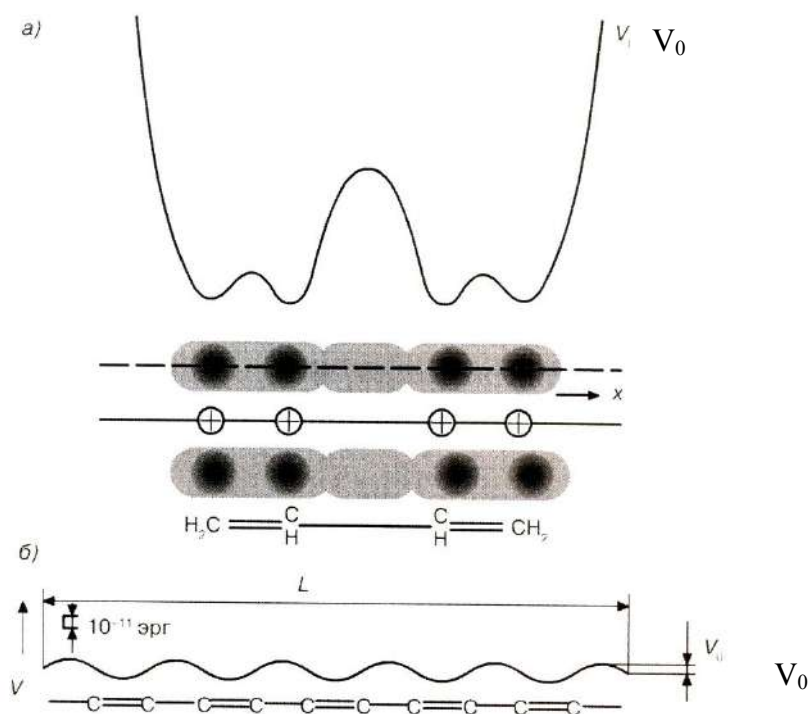
Рис.1.6. Длинноволновые электронные переходы простых цианиновых красителей

### 1.3. Поглощение света органическими красителями

Полуколичественно поглощение света красителями можно описать квантовомеханической моделью газа свободных электронов. Эта модель основывается на том, что конфигурация молекулы красителя плоскостная или, говорят, копланарная, где 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.1.7, 1.8).



**Рис.1.7. 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**



**Рис.1.8. Изменение потенциальной энергии  $\pi$  – электронов вдоль сопряженной цепи (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  $V$ )**

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

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2},$$

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 состояния не заселены.

Поглощение одного кванта с энергией

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

или

$$\lambda_{\max} = \frac{8mC_0}{h} \frac{L^2}{N + 1}.$$

Анализ позволяет сделать вывод, что положение полосы поглощения определяется только длиной цепи и числом  $\pi$ -электронов  $N$ . Это справедливо, например, для цианиновых красителей [3].

Разность энергии между верхней заполненной и низшей вакантной орбитами определяется выражением

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

где  $j$  – число сопряженных двойных связей.

#### 1.4. 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, направленными в одну сторону, 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, время жизни флуоресценции  $10^{-6} - 10^{-9}$  с, время жизни фосфоресценции  $10^{-2} - 10^4$  с, время жизни колебательной релаксации  $10^{-12}$  с.

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. В принципе, 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.

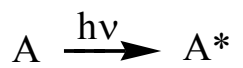
Безызлучательный переход наиболее вероятен для сложных молекул из-за большого количества близкорасположенных электронных состояний. Различают несколько механизмов безызлучательной межмолекулярной дезактивации возбужденных молекул: индукционно-резонансный с переносом заряда и обменно –резонансный.

Обменно-резонансный механизм характерен для малых расстояний, когда электронные орбитали молекул донора и акцептора перекрываются,

и возбужденный электрон молекулы донора переходит на молекулу акцептора.

Индукционно – резонансный перенос энергии может происходить на сравнительно больших расстояниях, порядка 10-50 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 диапазона и тем более УФ-диапазона осуществляет электрон на внешней орбитали, и такое состояние называют электронно-возбужденным. Электрон переходит на более высокую орбиталь. Если энергия электронного возбуждения соответствует или больше 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. Перенос осуществляется в случае, если окислительно-восстановительный потенциал возбужденных молекул значительно отличается от редокс-потенциала контактирующих с ним молекул.

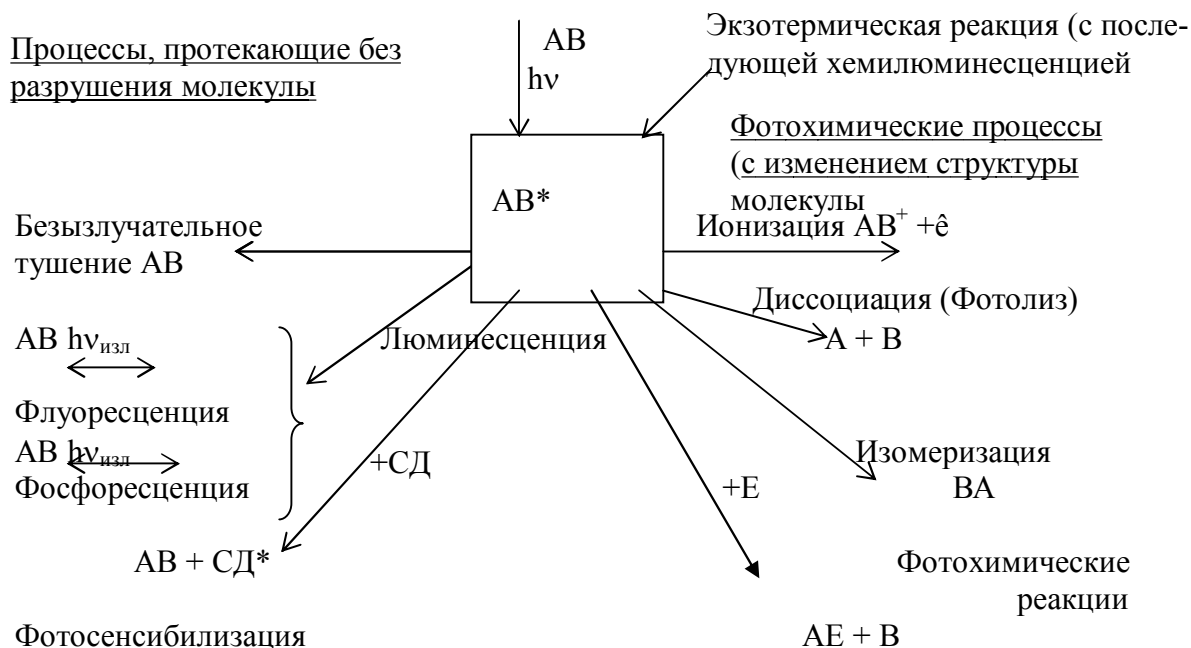
В целом эволюция возбужденного состояния может протекать двумя принципиальными путями:

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

Это может быть представлено схемой, приведенной на рис. 1.9 [4].

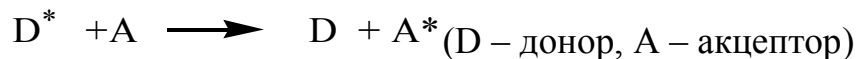
Два наиболее важных возбужденных состояния при поглощении кванта света – это синглетное состояние и триплетное состояние; в случае азокрасителей это переходы для синглетного состояния  $^1(\pi\pi^*)$  или  $^1(n\pi^*)$  и  $^3(\pi\pi^*)$  или  $^3(n\pi^*)$ , соответственно. На фотохимическую активность красителей влияют многие факторы, как-то: 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 отметить, что это нельзя считать правилом, поскольку на светостойкость оказывают влияние и другие факторы: природа волокна, температура и др.

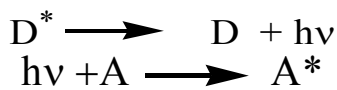


**Рис.1.9. «Эволюция» возбужденного состояния молекулы**

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



сопровождается повторным поглощением эмиссии донора электроном, называемым сенсibilизацией:



При безызлучательном переходе первично возбужденная частица – донор  $D^*$  вступает в слабое взаимодействие с другой частицей – акцептором  $A$ , находящимся на расстоянии, меньшим длины волны излучения первой. 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 Ферстер в 1947 г. Весь процесс

переноса энергии в конденсированной фазе можно разделить на ряд этапов:

- поглощение квантов света донором с переходом в возбужденное состояние. Это может быть фотон, перенос энергии, электронный удар, химическое возбуждение и т.д.;

- 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  $10^{11} - 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ;

- передача возбуждения от донора к акцептору;

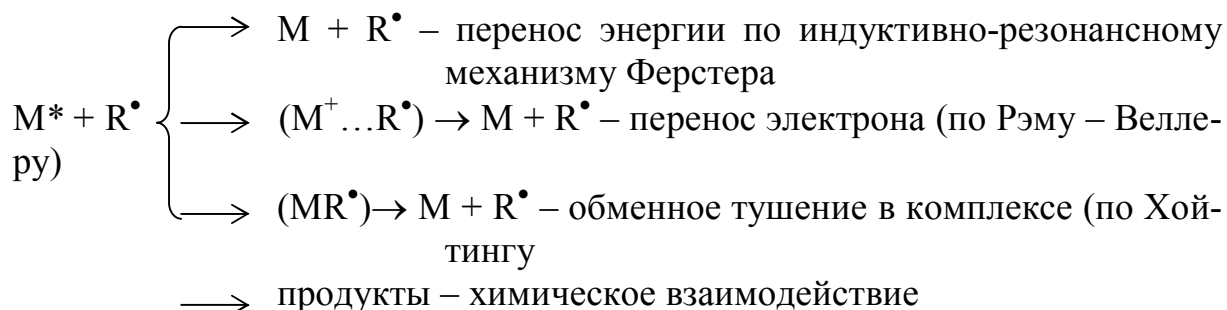
- колебательная релаксация в доноре до установления теплового равновесия с окружением;

- релаксация или внутренняя конверсия в молекуле акцептора;

- 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:

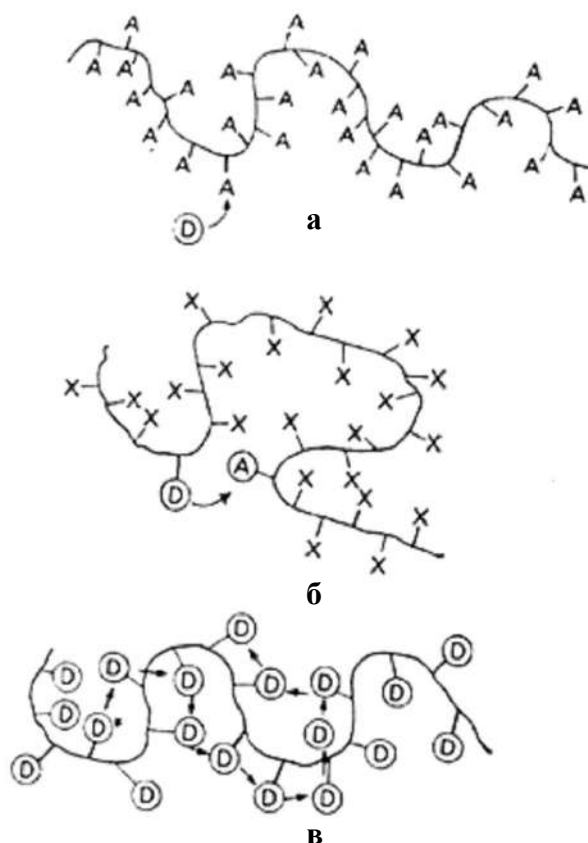


$$\ln \frac{\varphi_0}{\varphi} = V \cdot N[Q],$$

где  $\varphi_0$  и  $\varphi$  – квантовые выходы флуоресценции донора в отсутствие и в присутствии акцептора соответственно;  $V$  – объем активной сферы эффективного тушения, равный единице;  $N$  – число Авогадро;  $[Q]$  – концентрация тушителя.

В полимере перенос возбуждения от макромолекулы к малой молекуле и наоборот показаны на рис.1.10.





**Рис.1.10. Типы переноса энергии**

(а – перенос энергии от донора D (малой молекулы) к полимерному акцептору A; б – внутримолекулярный перенос энергии; в – миграция энергии)

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

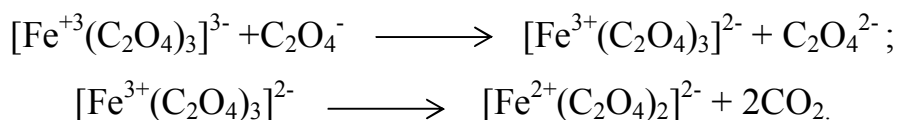
### 1.5. Квантовый выход фотохимических реакций

Для количественной оценки эффективности фотохимических реакций используется такая характеристика, как квантовый выход. По закону Гротгуса и 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 квантовым выходом  $\phi$  [1].

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 Райнеке  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4$  лейкоцианида малахитового зеленого, о-нитробензальдегида, бутирофенона и т.д.

Обычно каждый квант поглощения света вызывает фотохимический процесс? 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 можно выделить 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.

## 1.6. Особенности строения полимеров

Влияние квантов света на молекулы полимеров отличаются 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 также 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 [5].

Форма гибких цепей постоянно изменяется 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 его характеризуют средним квадратичным расстоянием между концами макромолекулы  $\langle \bar{R}^2 \rangle^{1/2}$ . Иногда его называют радиусом эквивалентной сферы.

Кроме радиуса эквивалентной сферы, важной характеристикой гибкости полимерной цепи является длина сегмента Куна  $l$ . Она определяется как  $l = \frac{\langle R^2 \rangle}{L}$ , 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, 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, – такие как полистирол, полиэтилен и др.

Следует отметить, что полимерные системы бедны энтропией; из-за отдельных сегментов цепи молекулы и 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 его химической природы. Они могут включать вращение фенильной метильной групп, карбоксильных сложноэфирной и нитрильной группы, 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:

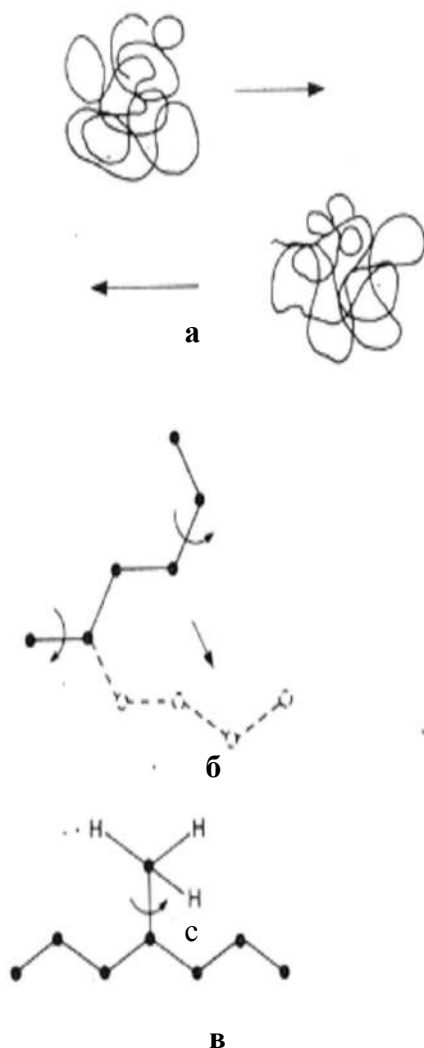
- поступательные движения центра масс макромолекулы;
- сегментальные движения, определяемые внутренними вращениями вокруг ковалентных связей молекулярного остова линейной полимерной цепи;
- вращения функциональных групп, соединенных с боковыми цепями полимерного остова, и которое также определяется вращением вокруг простых связей (рис.1.11.).

При кристаллизации макромолекула может складываться в кристаллиты, затем быть в аморфной области и т.д. Такую модель называют бахромчатой мицеллой (рис.1.12, а, б) [6]. Для ориентирования полимеров кристаллиты могут образовываться путем ориентации отдельных блоков (рис.1.13).

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

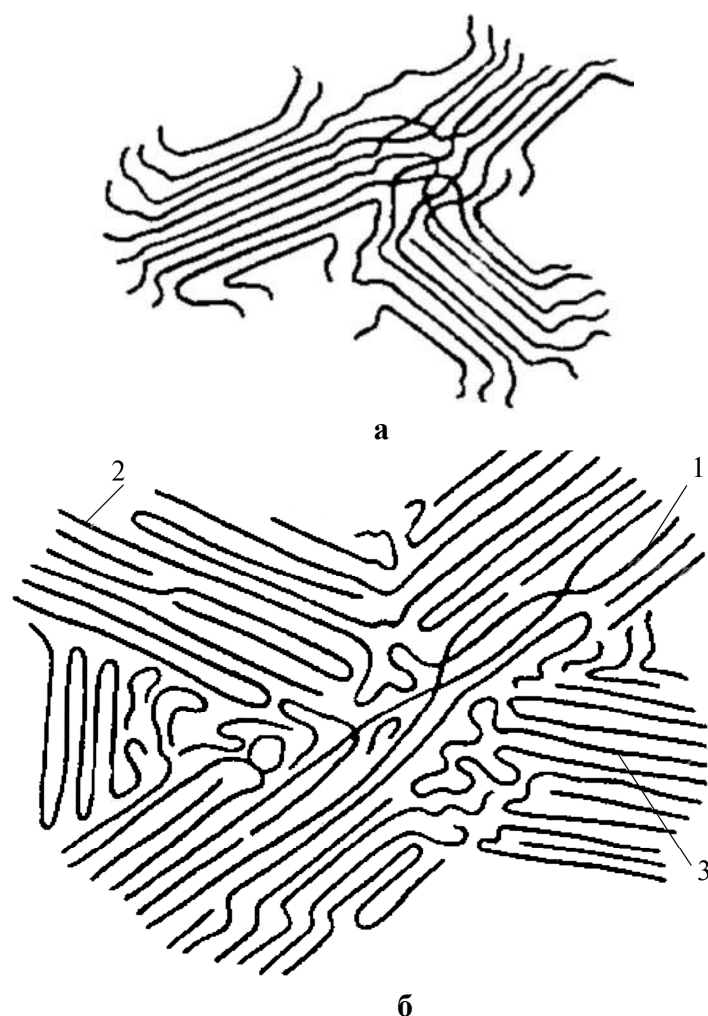
Фотоокисление твердых полимеров идет в основном по аморфным областям, так как в этих аморфных участках подвижность цепей достаточна для обеспечения свободного объема, необходимого для осуществления химической реакции. Иногда выделяют и переходную область между аморфной и кристаллической областями.

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 скорость химических фото процессов. В целом скорости зависят как от эффективности поглощения, так и от окружения и физических условий протекания процессов.



**Рис.1.11 Типы движений в полимерных молекулах**  
(а – поступательное; б – сегментальное вращение; в – вращение функциональных групп)

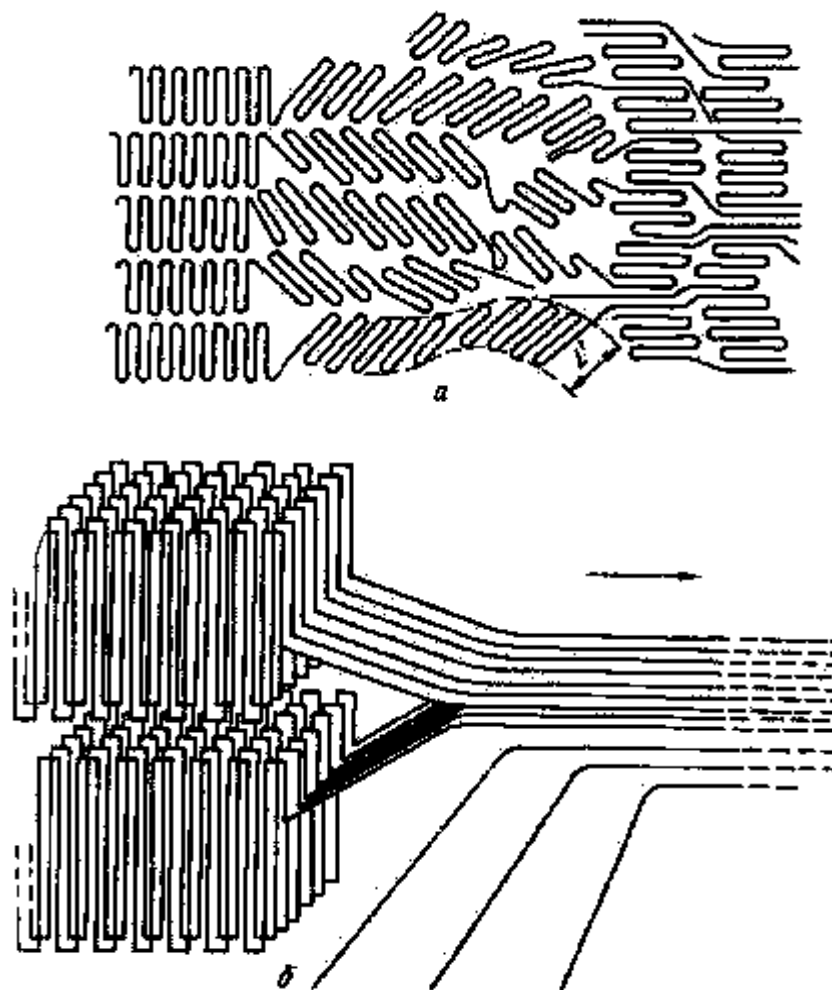
Перенос энергии в волокнах может происходить по нескольким механизмам, основными из которых являются: обменно-резонансный и индуктивно-резонансный, описанные выше. В первом случае необходим непосредственный контакт электронных оболочек донора и акцептора энергии. Это малое расстояние составляет 11 - 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.



**Рис.1.12. Модель частично-кристаллического полимера**  
 (а – бахромчато-мицеллярная модель строения частично кристаллического полимера; б–современная бахромчатая модель: 1 – сдвиги микрофибрилл относительно друг друга (Стеттона); 2 – с большим числом параллельных проходных молекул между кристаллитами; 3 – со складками и петлями)

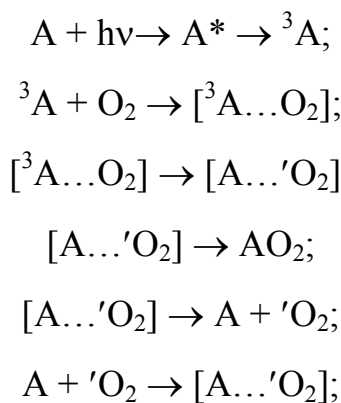
В реакциях, протекающих в твердых телах, кинетика процессов часто носит «ступенчатый» характер. Такой характер кинетики фотопроцессов часто называют реакциями ступенчатой сокинетикой [7]. Это значит, что на какой-то стадии реакции рекомбинации радикалов останавливают-

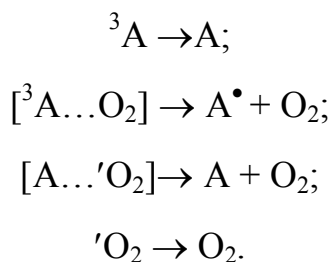
ся, но при изменении условий, например температуры, она вновь возобновляется до какой-то другой степени и т.д.



**Рис.1.13. Модель образования микрофибрилл из ламелей (а – распад ламелей на отдельные складчатые блоки; б – разгибание молекулярных складок)**

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 [8]. Согласно другой теории, основной причиной окисления волокон, как и всех полимеров, является радикально-цепной механизм. В присутствии кислорода ускоряется миграция свободных валентностей в полимере.

### 1.7. Фотостарение полимеров

Под фотостарением полимеров обычно подразумевают процесс потери полимеров различных свойств под действием света [9]. 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;
- стадия гибели активных центров старения.

В случае фотостарения стадия развития связана с фотохимическими реакциями радикалов. Эти радикалы обладают спектрами поглощения, смещенными в длинноволновую область в отличие от исходных веществ, и имеет значительные коэффициенты экстинкции. Следовательно, полимеры из-за образования радикалов становятся хромофорными 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 пе-

ренос электрона с высшей занятой орбитали донора на свободную орбиталь акцептора (рис.1.14, а, б).

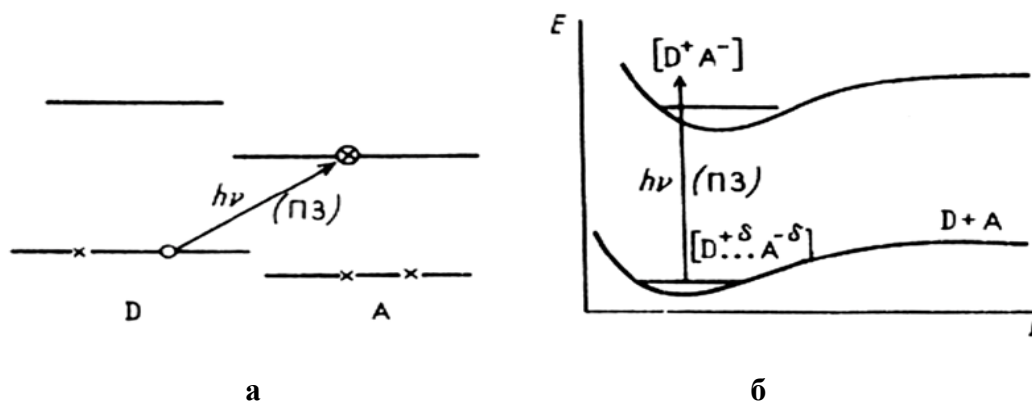


Рис.1.14. Электронные уровни (а) и термы (б) при переносе заряда

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.1.15.

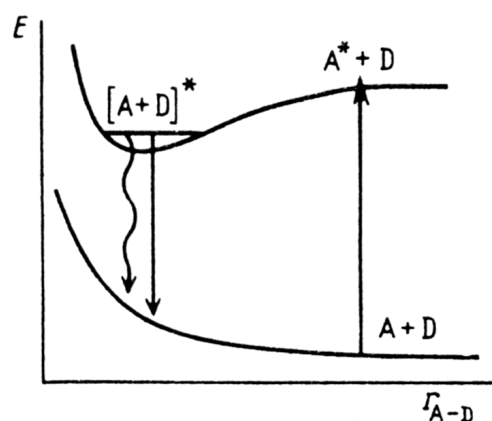
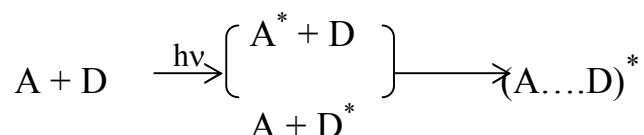
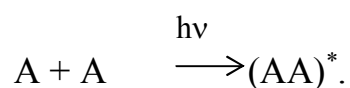


Рис.1.15. Молекулярные уровни при фотопереносе электрона между донором Д и акцептором А

( $E_0$  – уровень свободного электрона;  $IP$  – потенциал ионизации;  $EA$  – энергия сродства к электрону)

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





Эксплекс образуется за время жизни молекулы в возбужденном состоянии. Волновая функция эксплекса 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 эксплекс называется полярным, например: растворы ароматических углеводородов и третичных аминов (рис. 1.16, а). Эксплекс называется неполярным, если между молекулами А и D нет переноса заряда, а в формуле (\*)  $c=d=0$  (рис.1.16, б). Такой эксплекс образуется обычно между молекулами с небольшими дипольными моментами в основном и возбужденном состоянии, и он устойчив за счет обмена возбуждением между молекулами А и D.

Возникновение комплекса зависит от потенциала ионизации IP донора и средства к электрону EA акцептора (рис.1.16 а, б).

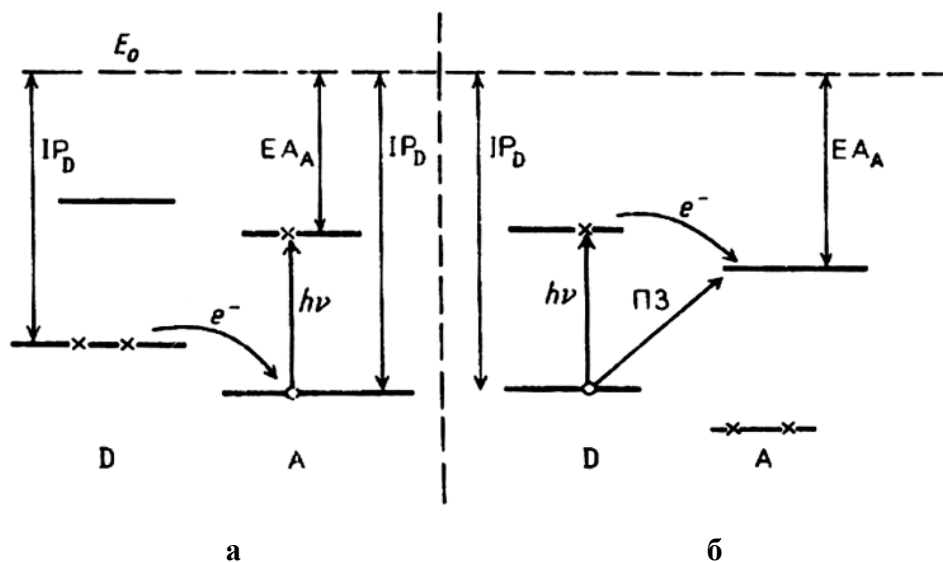
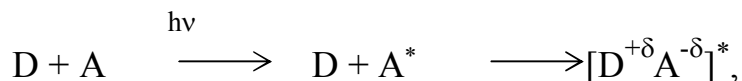


Рис.1.16. Энергетическая схема полярного (а) и неполярного (б) эксплекса

В соответствии со схемой эксплекс образуется при возбуждении акцептора:

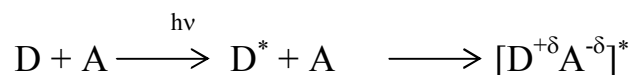


а необходимым условием является

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

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

При возбуждении донора в соответствии со схемой



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

Практически измеряют не потенциал ионизации и сродство к электрону, а величины, им пропорциональные, – окислительный  $E_{\text{ок}}$  и восстановительный  $E_{\text{ред}}$  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:

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

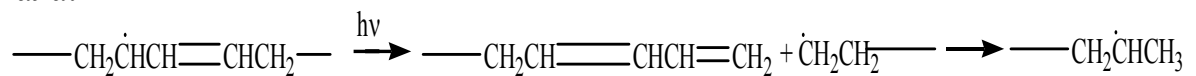
или

$$\frac{I_0}{I} = 1 + ak_g[Q],$$

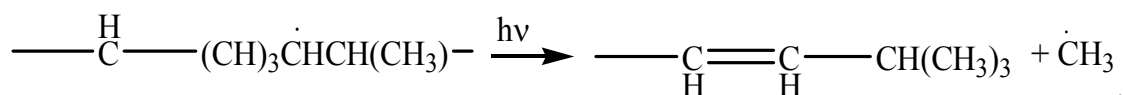
где  $g_{\text{фл}}$  – квантовый выход флуоресценции при тушении;  $g_{\text{фл}}^0$  – квантовый выход без тушителя;  $[Q]$  – концентрация тушителя;  $k_g$  – константа скорости тушения;  $a$  – константа;  $I_0$ ,  $I$  – интенсивность флуоресценции без тушителя и с тушителем соответственно.

*Полиолефины.* Являются одним 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 сенсibilizаторов [10]. 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:



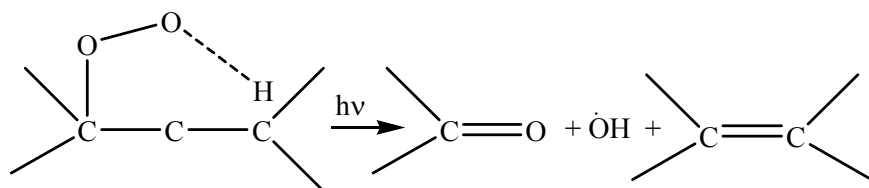
При изучении фотохимических реакций в полипропилене и полиизобутилене было обнаружено образование метильных радикалов и метана, связываемое с фотодиссоциацией алкильных макрорадикалов:



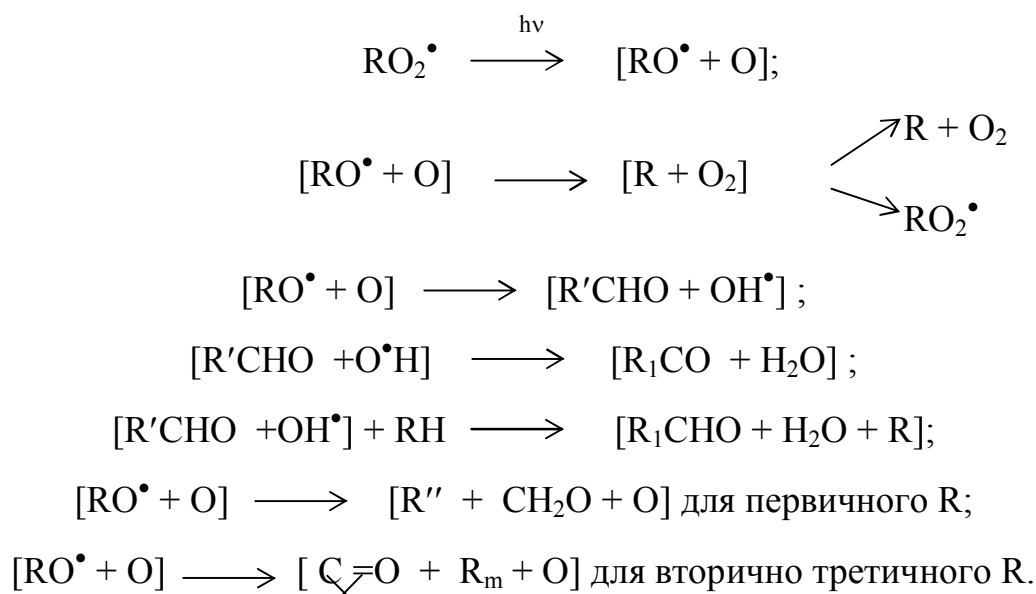
При этом могут происходить сшивки и структурирование в полиэтилене, вызванные «фотосенсибилизированным» алкильными радикалами при распаде СН – связей:



Фотолиз самих пероксидных радикалов аналогичен термическому распаду пероксидных радикалов:



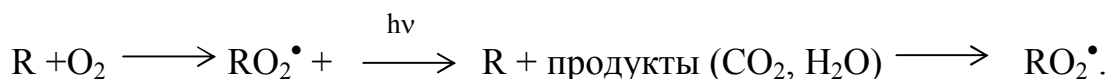
В общем случае для пероксидных радикалов в полиолефинах схема их превращения следующая:



*Полистирол.* В макромолекуле полистирола, помимо собственной хромофорной группы с поглощением при длине волны  $\lambda < 300$  нм, содер-

жаты примесные количества карбонильных и пероксидных групп, двойных связей, остатков мономера, бензальдегида [11].

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 изменениям характеристик полимера. Так, за 260 ч экспозиции при длине волны  $\lambda = 253,7$  нм с интенсивностью  $I = 10^6$  квант/см<sup>2</sup>·с масса и толщина пленок полистирола уменьшаются на 60 и 40% соответственно.

*Поливинилхлорид.* Было установлено, что кинетика фотохимического дегидрохлорирования в вакууме имеет свои особенности. Наполнение полиенов характеризуется [12]:

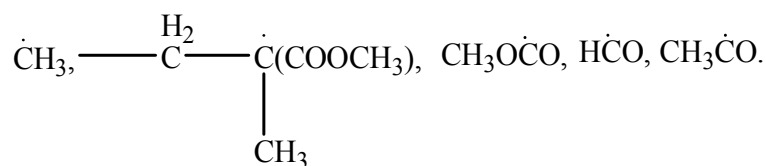
- наличием индукционного периода, по окончании которого процесс протекает с постоянной скоростью;
- сохранением постоянного распределения полиенов по длинам;
- существованием сильной зависимости квантовых выходов от длины волны элимитента;
- наличием синергического эффекта длинноволнового света с  $\lambda > 290$  нм при его совместном действии со светом с  $\lambda = 254$  нм, которое проявляется не только при одновременном, но и при последовательном облучении;
- снижением скорости дегидрохлорирования при введении пластификатора.

Все это указывает на существование относительно долгоживущих интермедиатов, ответственных за фотохимическое дегидрохлорирование поливинилхлорида.

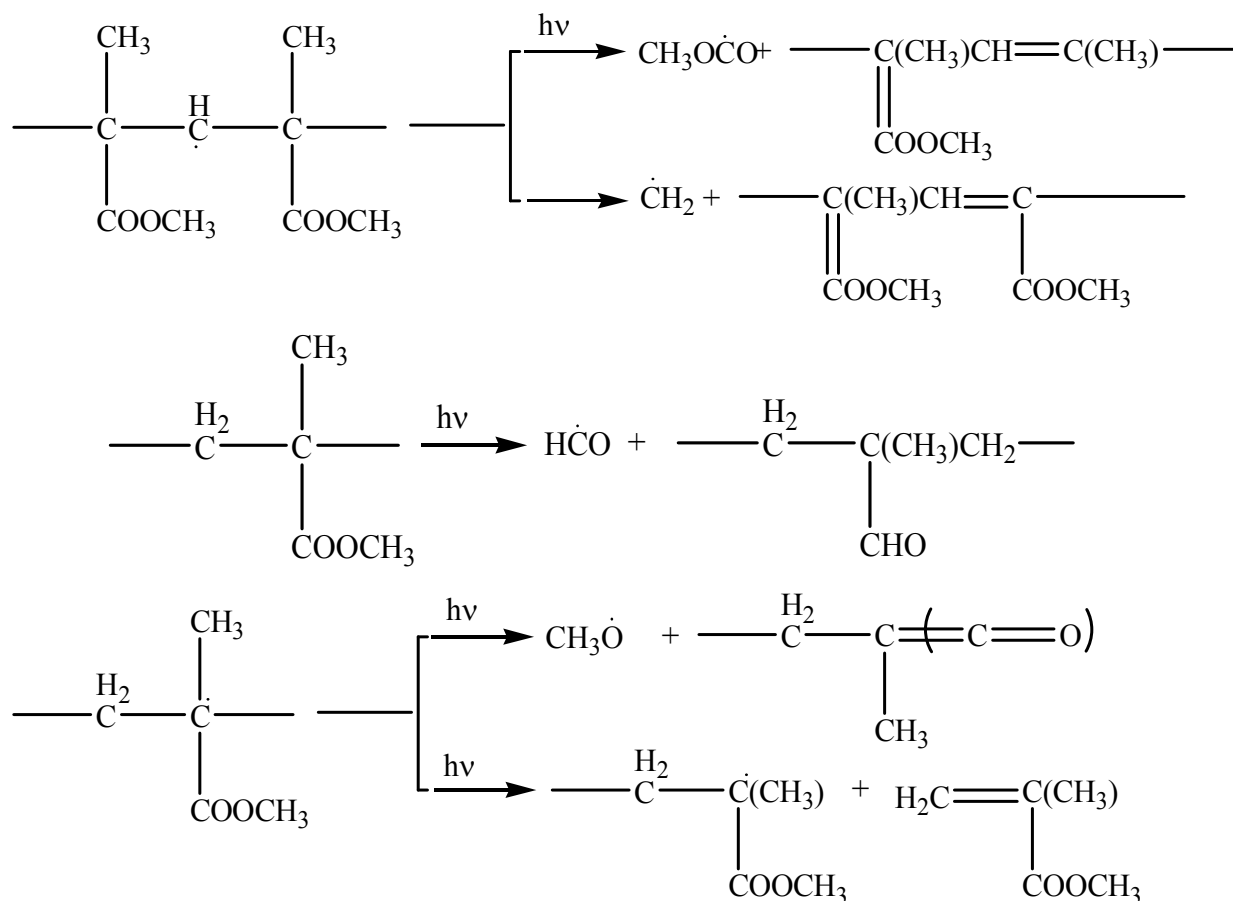
Кинетические исследования дали обоснование полагать, что такими промежуточными продуктами являются алкильные и полиеновые радикалы, на что указывает термическая их устойчивость, и что спектр поглощения полиеновых радикалов с короткой цепью сопряжения соответствует спектру длинноволнового света.

*Полиакрилаты.* В чистом полиметилметакрилате (ПММА) образование радикалов может происходить при действии света с длиной волны  $\lambda = 250-280$  нм (коэффициент экстинкции полимера при  $\lambda = 254$  нм равен 0,037 мг/моль) [13]. При сенсibilизации добавками образование радикалов возможно и при бóльшей длине волны. Процесс старения полиметилметакрилата сопровождается деструкцией основной цепи полимера, выде-

лением летучих продуктов, образованием ненасыщенных групп. Образующиеся радикалы могут быть:

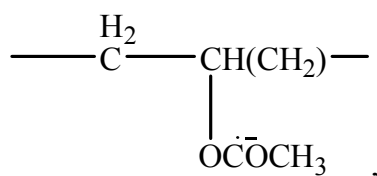


Анализом спектров ЭПР установлено, что в полиметилметакрилате макрорадикалы полимера вступают в фотохимические реакции [14]:

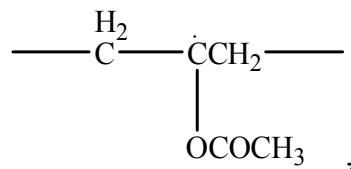


Фоторадикальные процессы в ПММА вызывают разрушение сложнэфирных групп, образование низкомолекулярных продуктов (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, метилметакрилат), накопление двойных связей, но не затрагивают главную цепь полимера. Можно полагать, что пероксидные радикалы в ПММА, как и в полиолефинах и полистироле при фотолизе будут вызывать разрывы –С – С – связей.

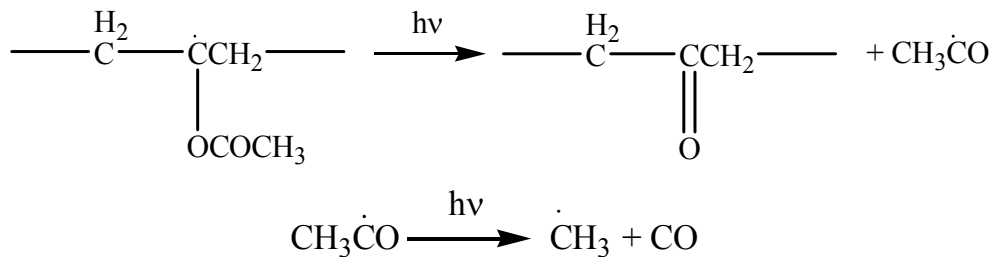
*Поливинилацетат, поливиниловый спирт, поливинилацетали.* При действии ионизирующего излучения на ПВА образуется анион – радикал



а при фотолизе - анион-радикал

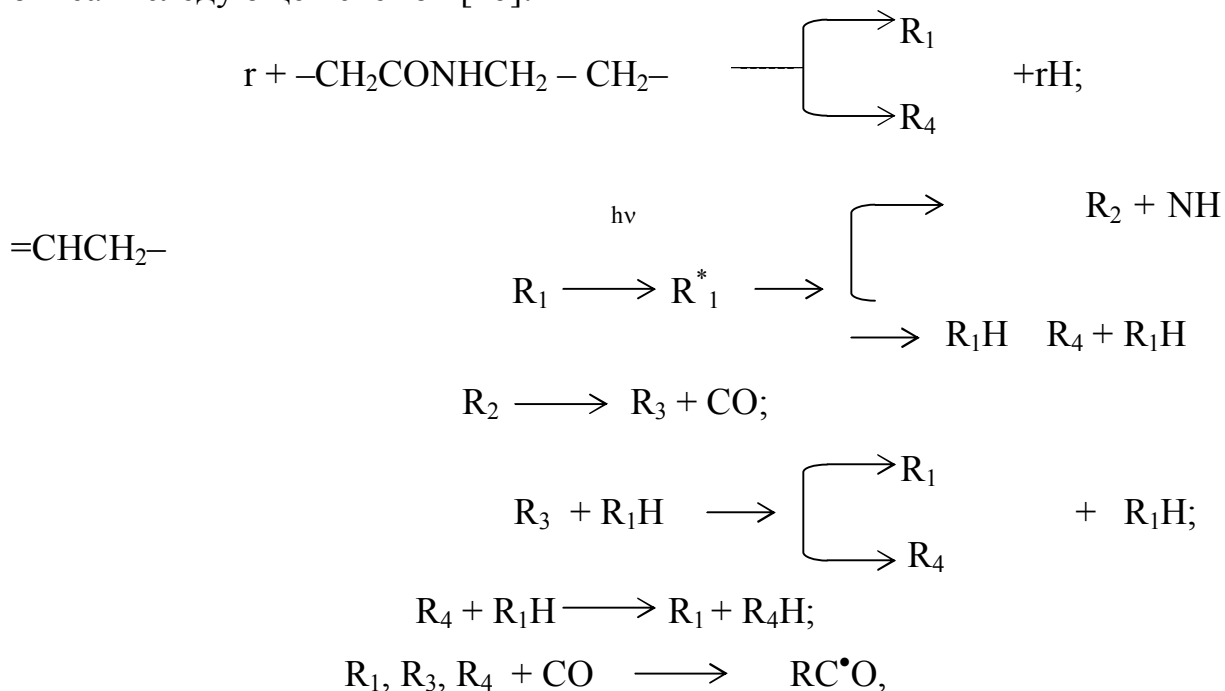


который в условиях освещения приводит к диссоциации [15]:



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.

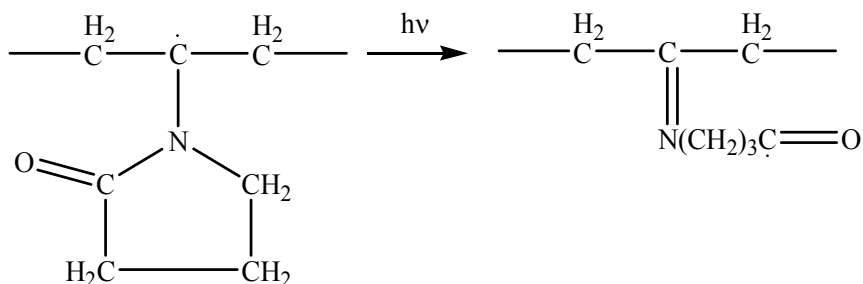
*Полиамиды и алифатические полиуретаны.* Полиамиды (ПА) и алифатические полиуретаны (ПУ) значительно изменяют свои свойства в процессе фотолиза и фотоокисления. Длинноволновое  $n, \pi^*$  – поглощение амидной группы характеризуется малыми значениями коэффициентов экстинкции ( $\epsilon < 10 \text{ м}^2/\text{моль}$  при  $\lambda = 210 - 240 \text{ нм}$ ). Фотопревращение ПА можно описать следующей схемой [16]:



где  $\text{R}_1 = \text{---CH}_2\text{CONHC}^\bullet\text{HCH}_2\text{---}$ ;  $\text{R}_2 = \text{---CH}_2\text{C}^\bullet\text{O}$ ;  $\text{R}_3 = \text{---CH}_2\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{---}$ ;  $\text{R}_4 = \text{---CH}_2\text{C}^\bullet\text{HCH}_2\text{---}$ .

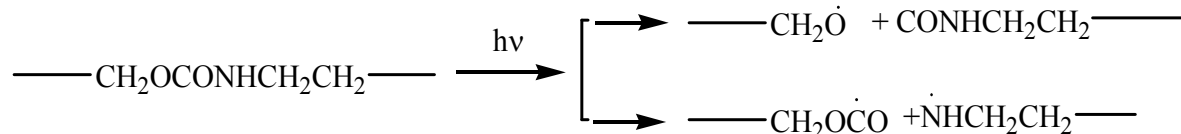
Фотодиссоциацию радикалов  $R_1$ , ведущую к разрыву пептидной связи, наблюдали при действии света с длиной волны 330 – 390 нм на фиброине шелка, подвергнутом механодеструкции при 77 К.

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



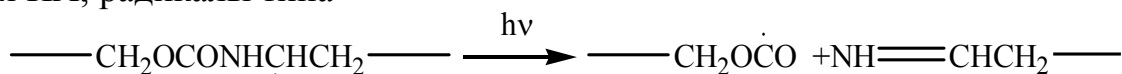
Измерения молекулярно – массового распределения полимера при этом показали, что разрывов в основной цепи полимера не происходит. При фотоокислении ПА образуются радикалы  $RO_2$ , и их гибель при действии света происходит по бимолекулярному закону с константой скорости, пропорциональной интенсивности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

При действии света на полиуретаны основными первичными фотохимическими процессами являются процессы диссоциации по C – N – и C – O связям в уретановой группе [17]:

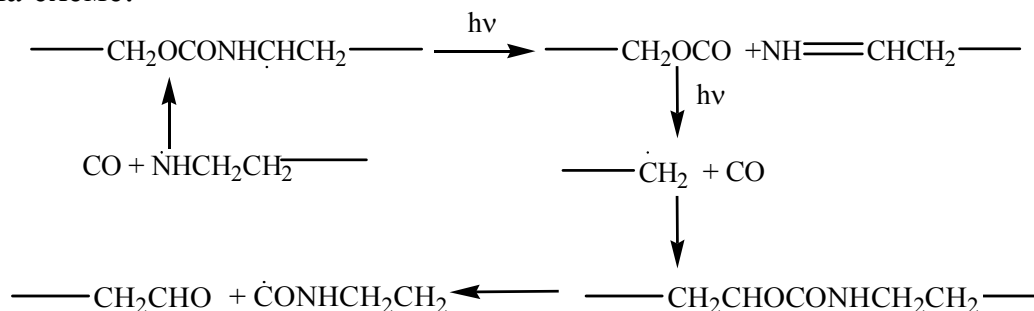


Образующиеся первичные радикалы претерпевают вторичные превращения, образуя достаточно устойчивые радикалы типа

$\text{---CH}_2\text{OCONH}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{---}$  и далее по схеме; аналогичной механизму для ПА; радикалы типа



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:

- разрушение 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;

- деструкция основной цепи полимера, вызывающему максимальное влияние на изменение свойств полимера;

- образование радикалов или интермедиатов, вызывающих при своих реакциях структурирование полимера.

На направление и эффективность фоторадикальных реакций влияние оказывают:

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



## 1.8. Светостабилизация полимеров

*Светостабилизаторы* для уменьшения скорости фотоокисления 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 т.д.

Скорость любой фотохимической реакции равна

$$W = \Phi \cdot I_{\text{погл.}},$$

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 процесс можно представить следующим образом:

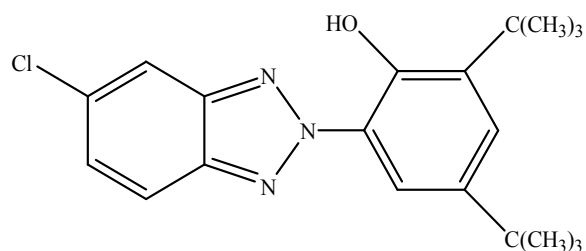


Сенсибилизирующие добавки, красители, пластификаторы и некоторые другие вещества добавляемые в полимер, действуют как фотоинициаторы, вступающие в химические реакции с макромолекулами.

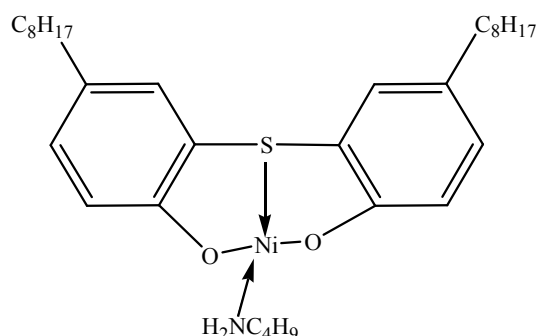
Фотопревращение полимеров в общем случае представляет собой сложный многостадийный процесс. Первичные фотохимические реакции сопровождаются темновыми. Поэтому для защиты полимера от светового старения можно использовать воздействие как на фотохимические, так и на темновые стадии. Эффективнее, конечно, воздействовать непосредственно на фотохимические стадии: уменьшать интенсивность химически активного света, снижать величины квантового выхода фотохимических реакций [18].

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 эф-

фективнее данный вид защиты. Это могут быть металлоорганические соединения. Примеры ультра- фиолетовых абсорберов приведены ниже:

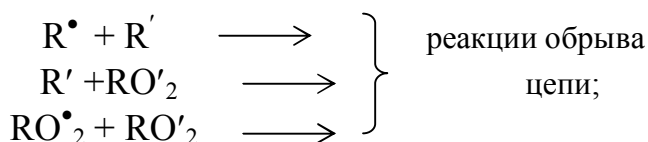
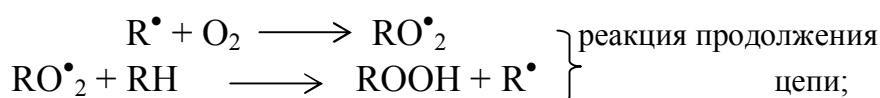
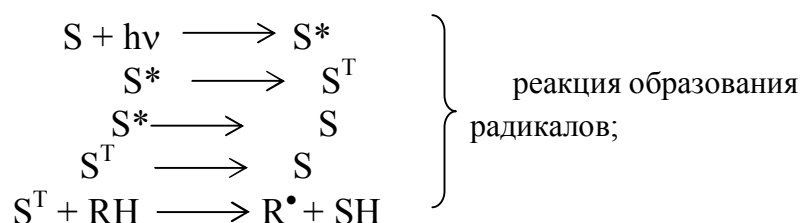


**Тинувин 327**

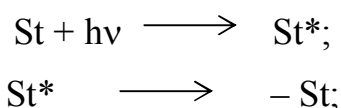


**Хелат никеля**

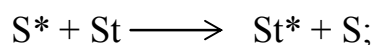
Другой вид защиты – торможение процесса окисления. Физико-химический механизм реакции фотосенсибилизированного окисления выглядит следующим образом:



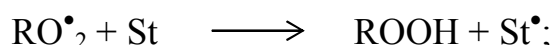
В присутствии стабилизаторов St возникают дополнительные реакции поглощения и рассеяния энергии:



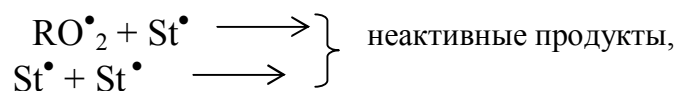
тушение возбужденных состояний фотосенсибилизатора



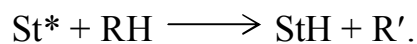
гибели активных радикалов окисляемого вещества



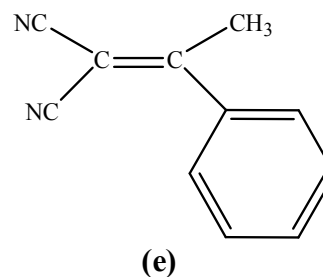
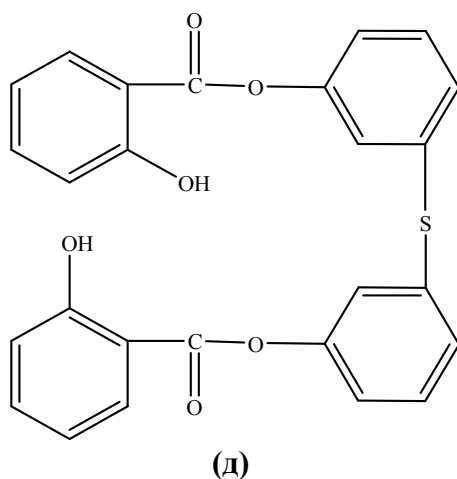
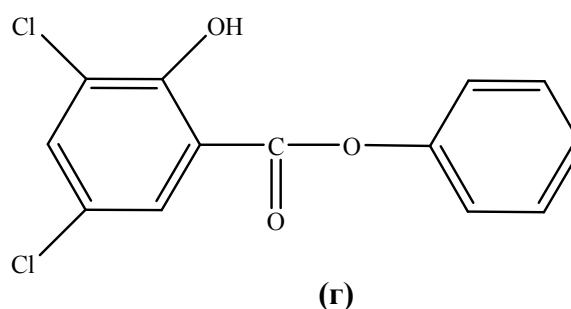
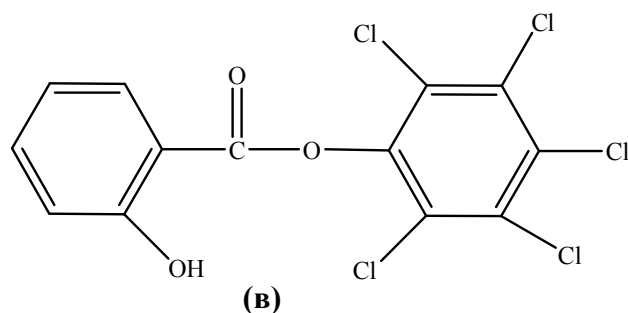
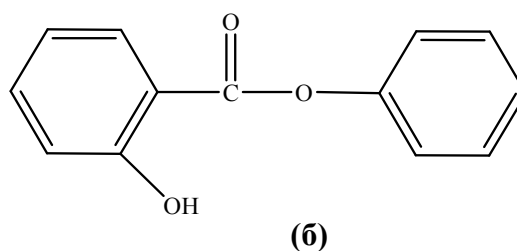
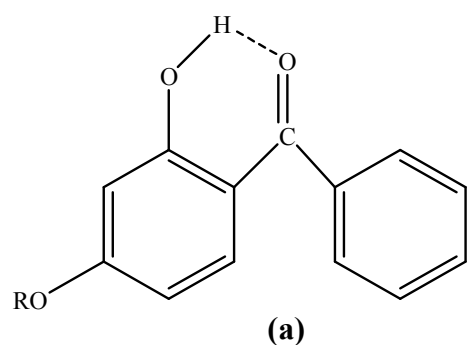
обрыва цепи

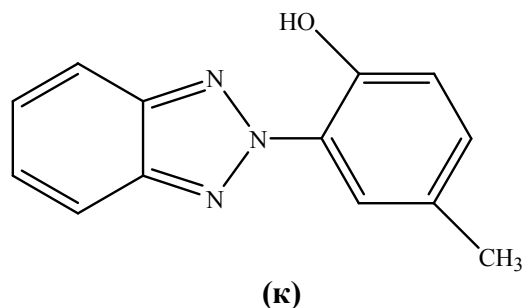
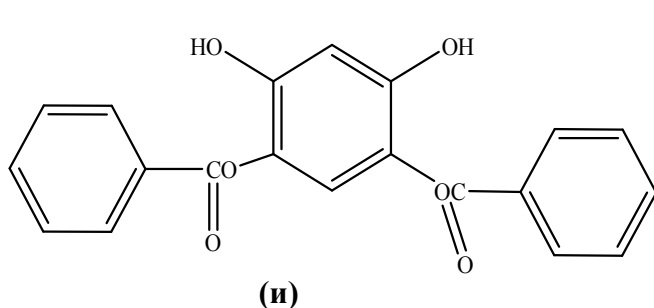
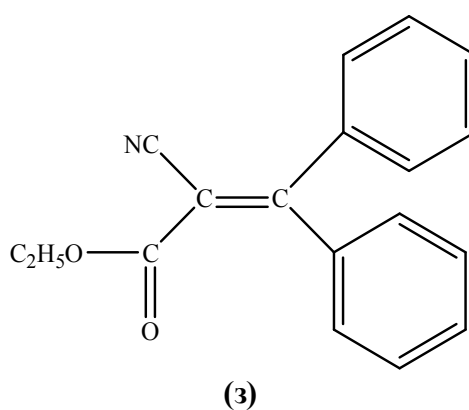
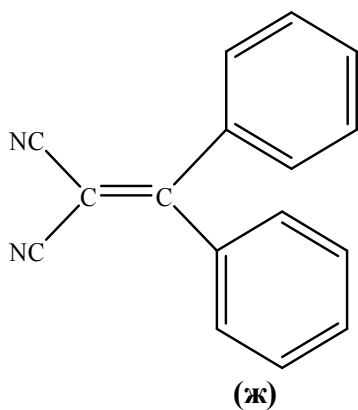


а также зарождения цепей окисления



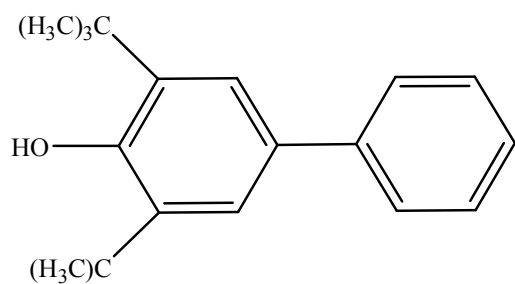
В качестве светостабилизаторов могут использоваться, например, производные 2 – оксибензофенона (а): 4-ОСН<sub>3</sub>, 4-ОС<sub>8</sub>Н<sub>17</sub>, 4-ОС<sub>10</sub>Н<sub>21</sub>, 4-СН<sub>3</sub>; салицилаты: салол (б), пентахлорфенилсалицилат (в), фениловый эфир 3,5-дихлорсалициловой кислоты (г), 5,5'-бис(фенилсалицилат)-сульфид (д); нитрилы: 1,1-дициан-2-метил-2-фенилэтилен (е) и 1,1 – дициан-2,2-дифенилэтилен (ж), 1-циан-1-карбоэтокси-2,2-дифенилэтилен (з); 4,6-дibenзоилрезорцин (и) и 2-(2'-окси-5'-метилфенил)-бензотриазол (тинувин П) (к):



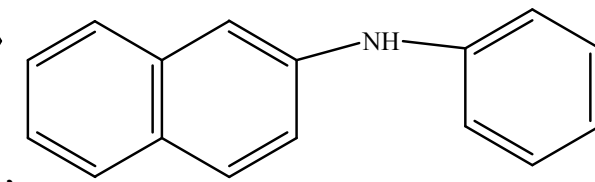


К тушителям можно отнести цис-1,3-пентадион, дифениламин, 2,2'-метилденбис(4-метил-6-трет-бутилфенол), дибутилантикарбомат цинка, диизобутидитиофосфонат цинка и др.

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 для неокрашенных – производные фенола, например, следующие соединения:



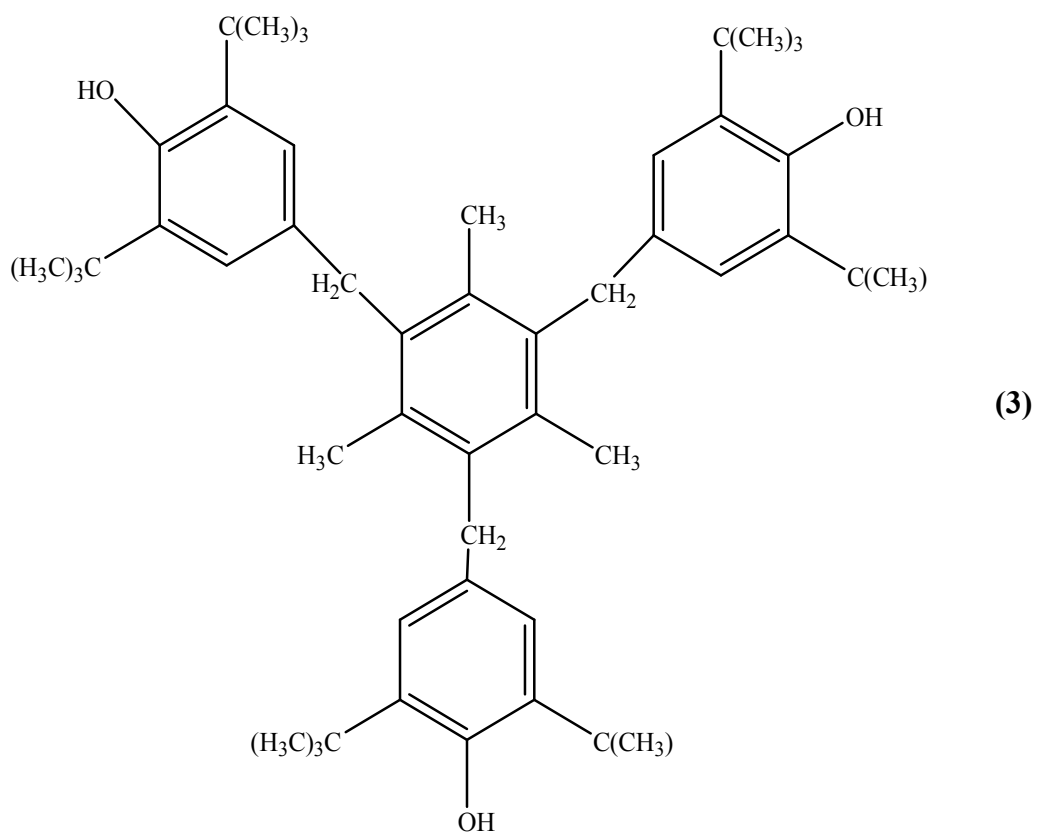
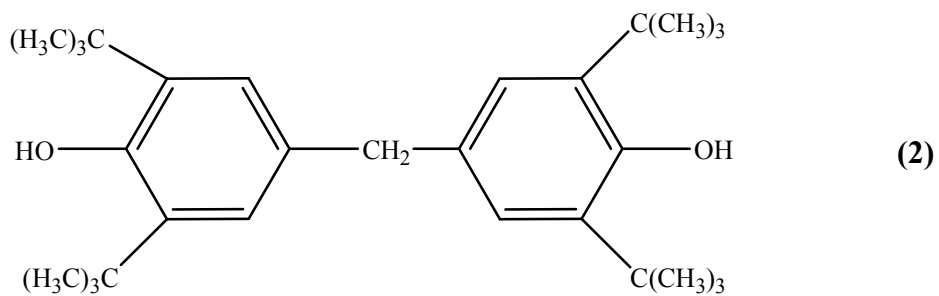
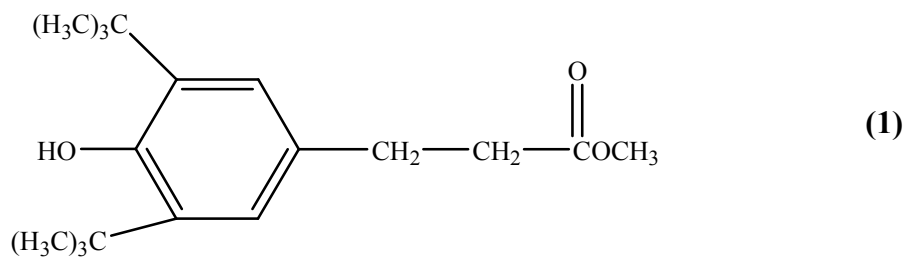
**фенол**

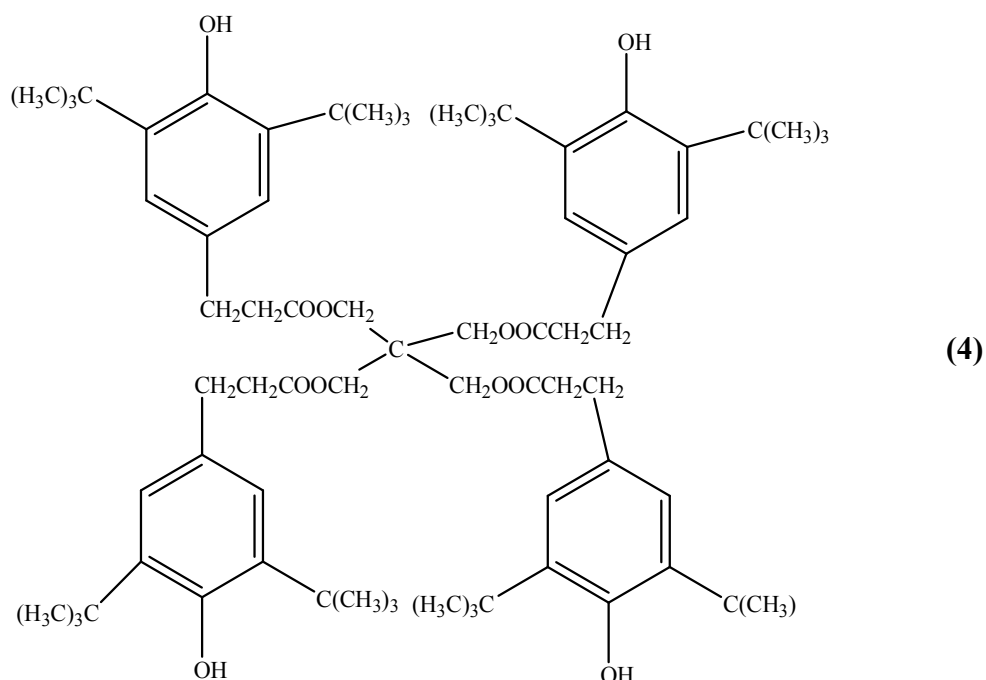


**амин**

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

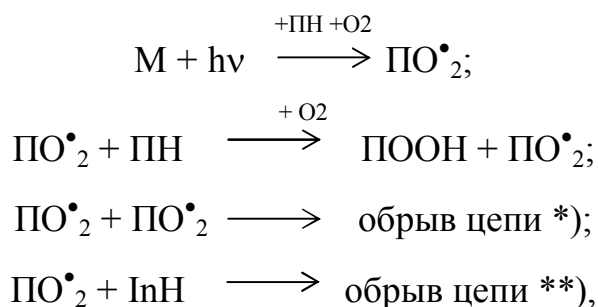
В качестве примера этих стабилизаторов кроме ионола можно привести метилокс (1), бисфенол (2), инокс-330 (3), ирганокс -1010 (4):





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 с металлоорганическими 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



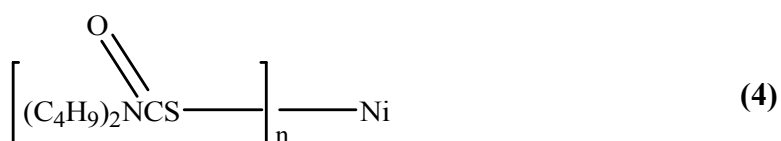
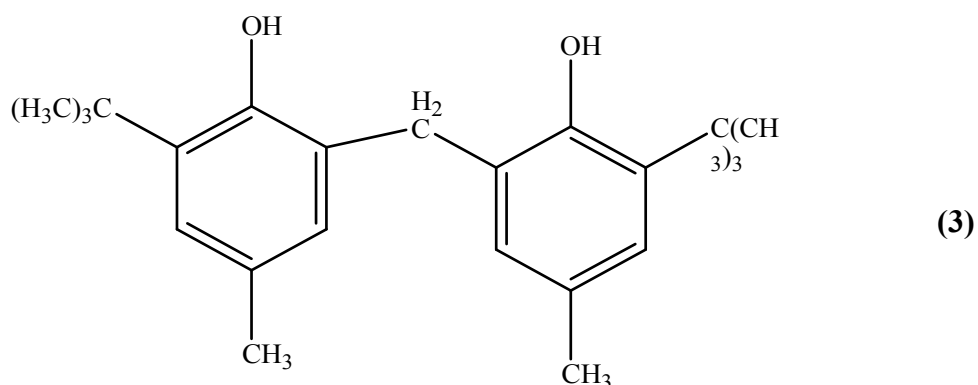
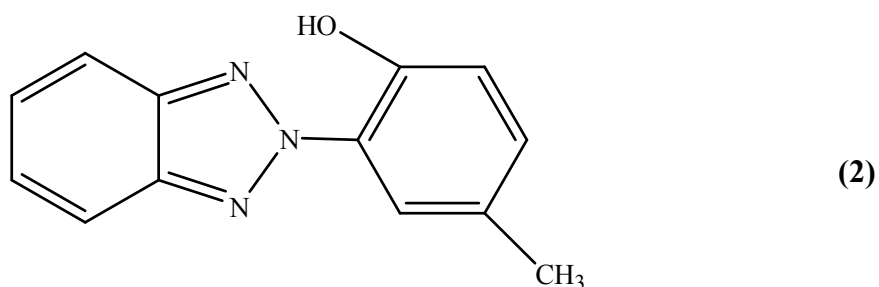
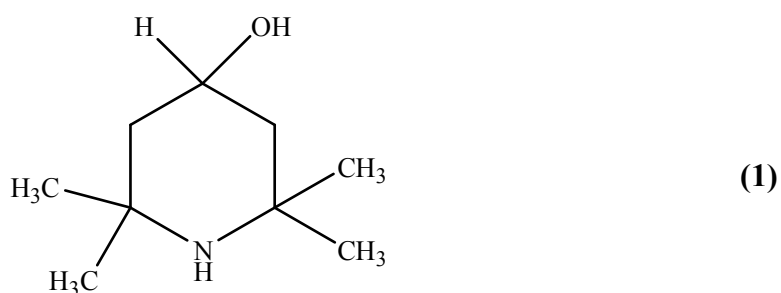
где  $M$  – фотохимически активная хромофорная группа. Согласно этой схеме скорость образования радикалов пропорциональна интенсивности света  $I$ , а обрыв цепи идет только по реакции \*). Поэтому скорость описания пропорциональна  $\sqrt{I}$ . В присутствии ингибитора главной реакцией обрыва является стадия (\*\*). Таким образом, при уменьшении интенсивности света в  $n$  раз: скорость неингибированной реакции упадет  $\sqrt{n}$  раз, а в присутствии ингибитора - в  $n$  раз, т.е. эффективность УФ-абсорбера в присутствии ингибитора увеличивается.

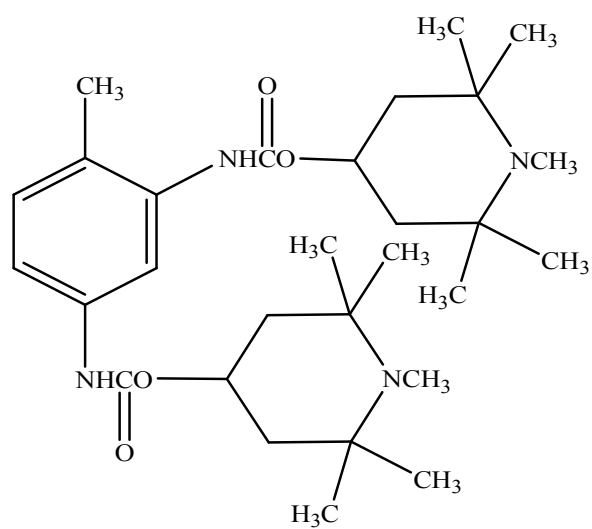
В этом случае синергизм достигается в отсутствии взаимодействия между УФ-абсорбером и ингибитором.

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

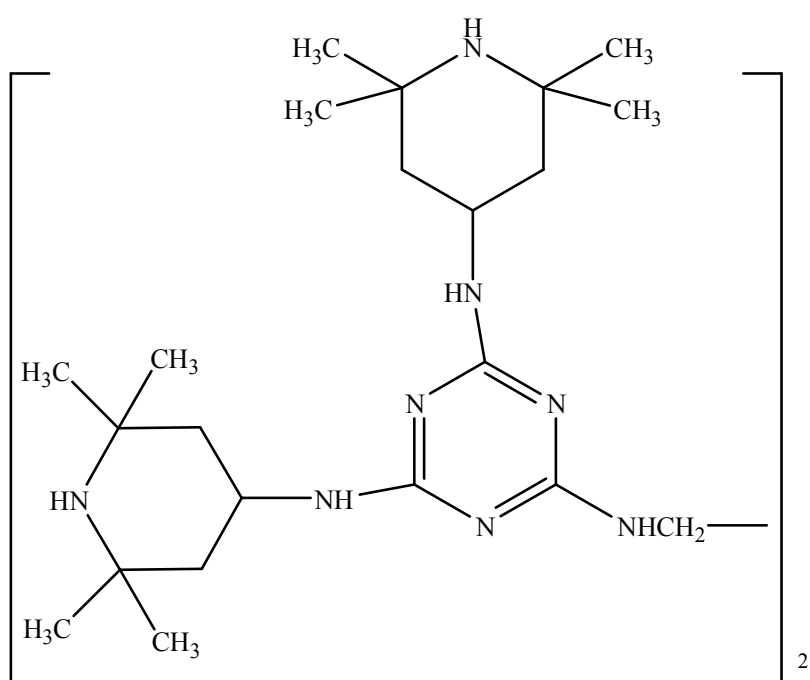
Ароматические соединения, используемые как антиоксиданты, под действием света способны индуцировать превращения полимеров. Но в присутствии УФ-абсорберов, способных тушить возбужденные состояния антиоксидантов, фотоиницирующее действие может затормозиться.

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

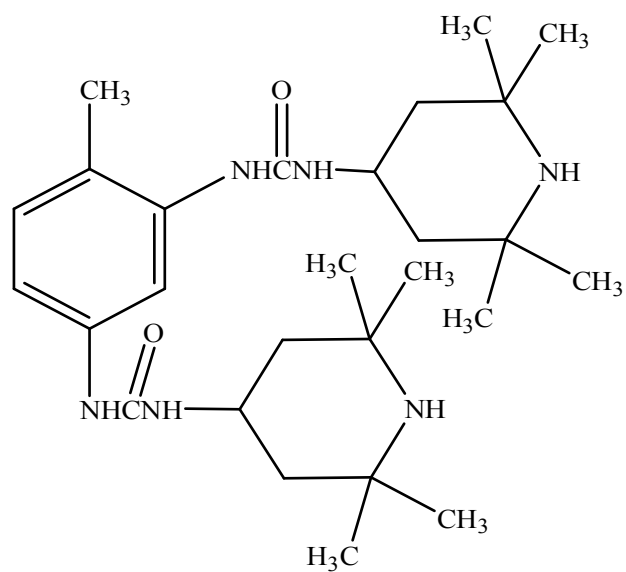




(5)

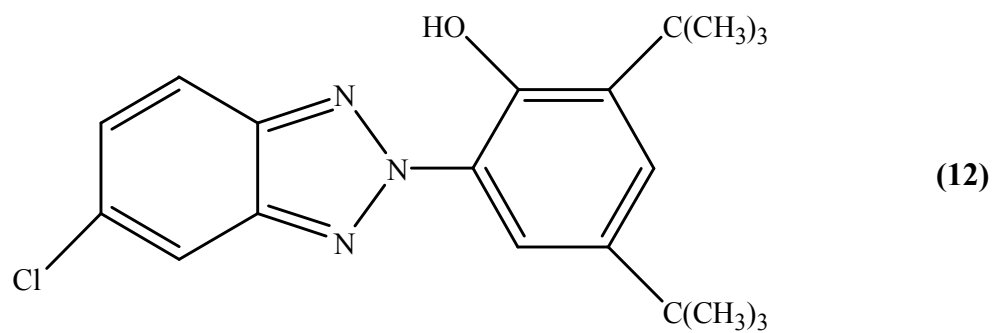
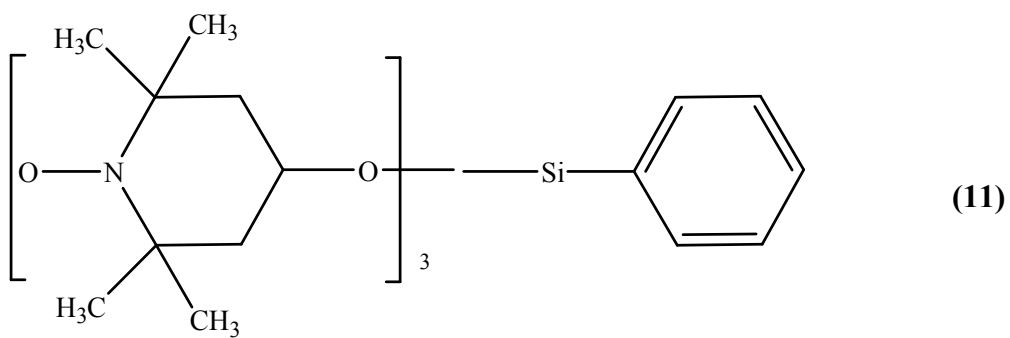
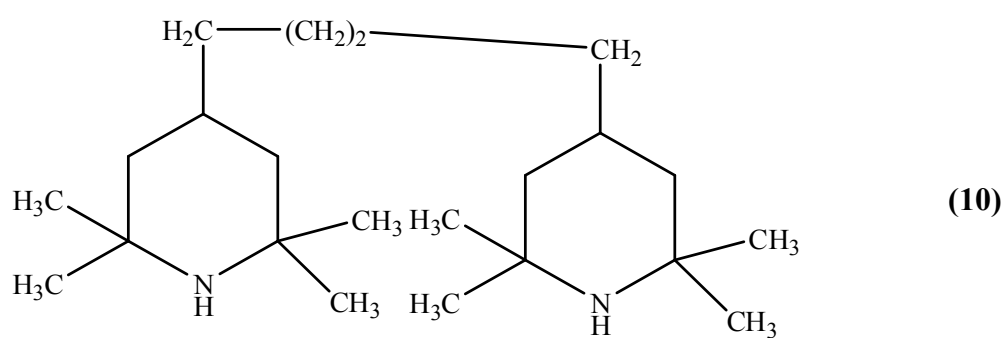
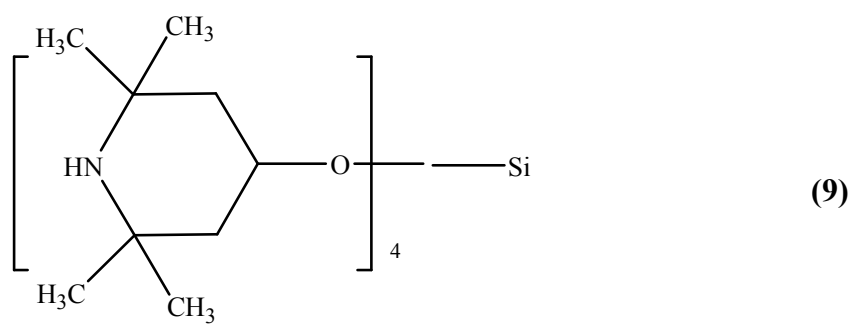
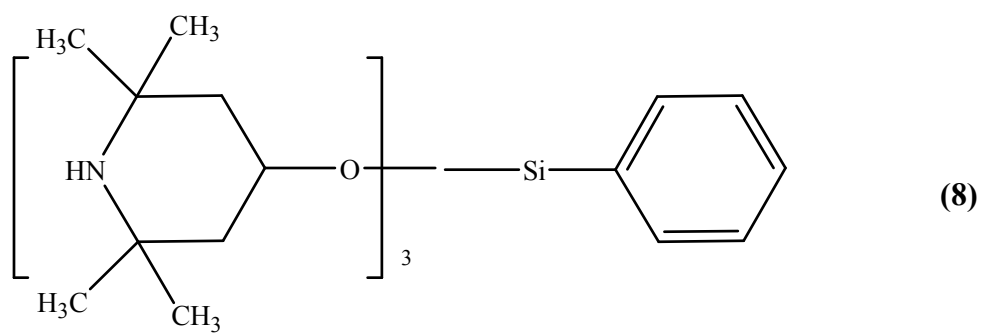


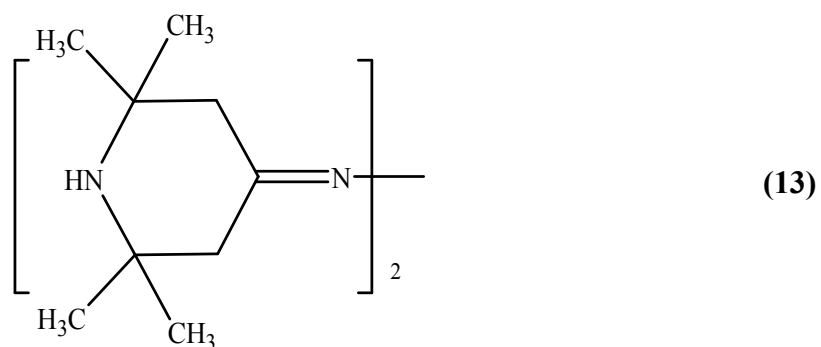
(6)



(7)

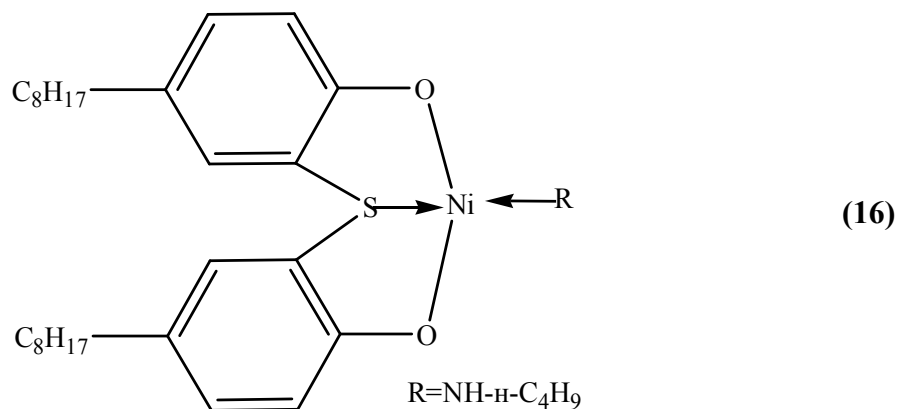
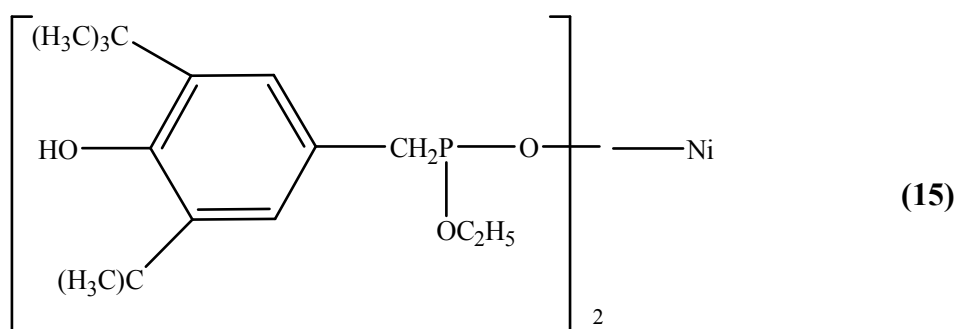
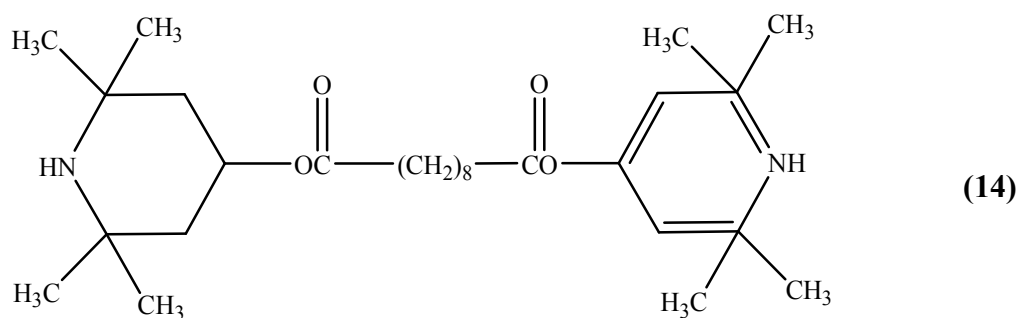


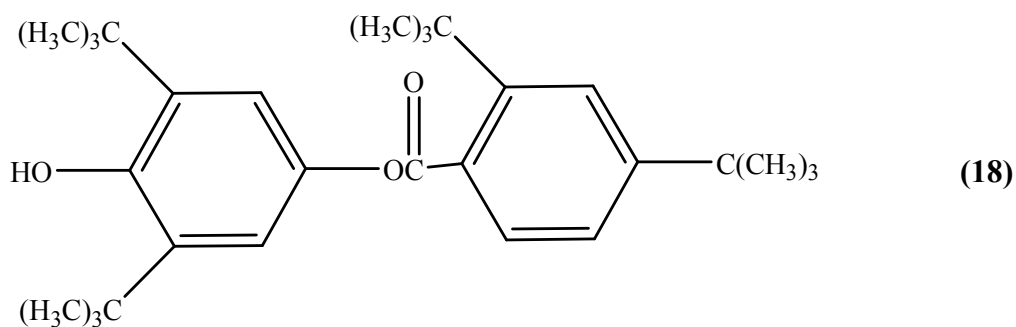
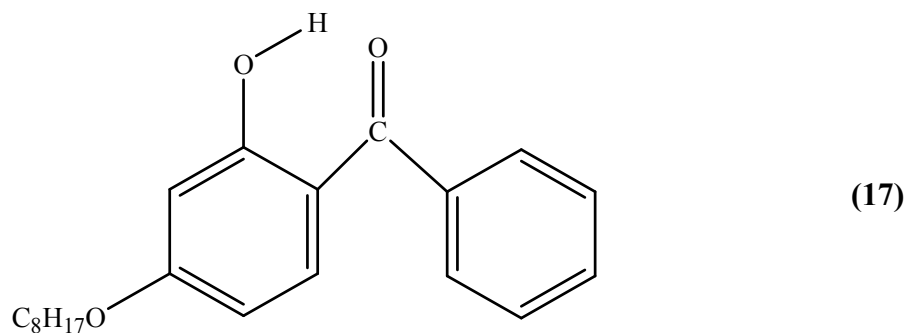




Влияние различных светостабилизаторов на светостойкость полипропилена, характеризуемую временем  $t$  до растрескивания, показано ниже:

	$t, \text{c}$
Без стабилизатора.....	82
Со стабилизатором:	
(2) .....	143
(12) .....	289
(13) .....	930





Данные об эффективности различных светостабилизаторов в пленке полипропилена (ПП) приведены в табл.1.1.

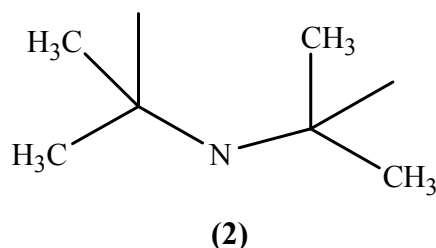
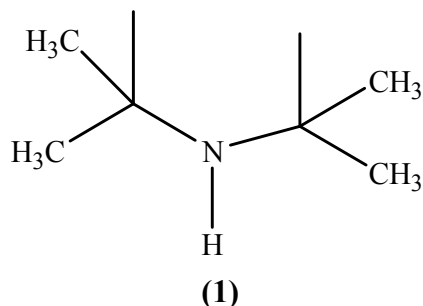
Таблица 1.1

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

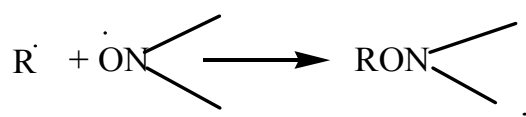
Стабилизатор	Светостойкость*	Стабилизатор	Светостойкость*
Без стабилизатора	13	(16)	36
(14)	80	(17)	32
(12)	28	(18)	39
(15)	30		

\*- килолэнгли до 50% потери прочности.

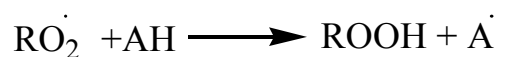
Получено, что в полиизопрене пространственно-затрудненные пиперидины и нитроксильные радикалы превосходят по светостабилизирующей способности такие известные светостабилизаторы, как тинувин П (2), бисфенол 2246 (3), дибутилдитиокарбамат никеля (4). Из табл. 1.1 также видно, что стабилизаторы (5-9), а также стабилизатор (1), содержащие одинаковые структурные элементы (1) и (2), существенно различаются по эффективности.



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 [19] 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 группами и не взаимодействуют с пероксидными группами. Преимущество нитроксильных радикалов перед обычными антиоксидантами – фенолами и аминами – состоит в том, что нитроксильные радикалы вступают с активными радикалами в реакцию присоединения

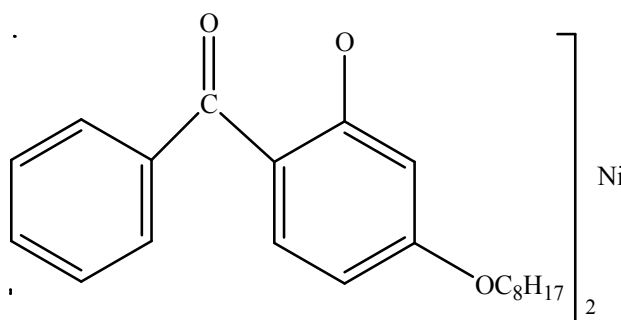


в то время как фенолы или амины вступают в реакцию замещения



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 полученный продукт действует как светостабилизатор.

Весьма эффективны металлоорганические светостабилизаторы, особенно металлоорганические соединения никеля, например

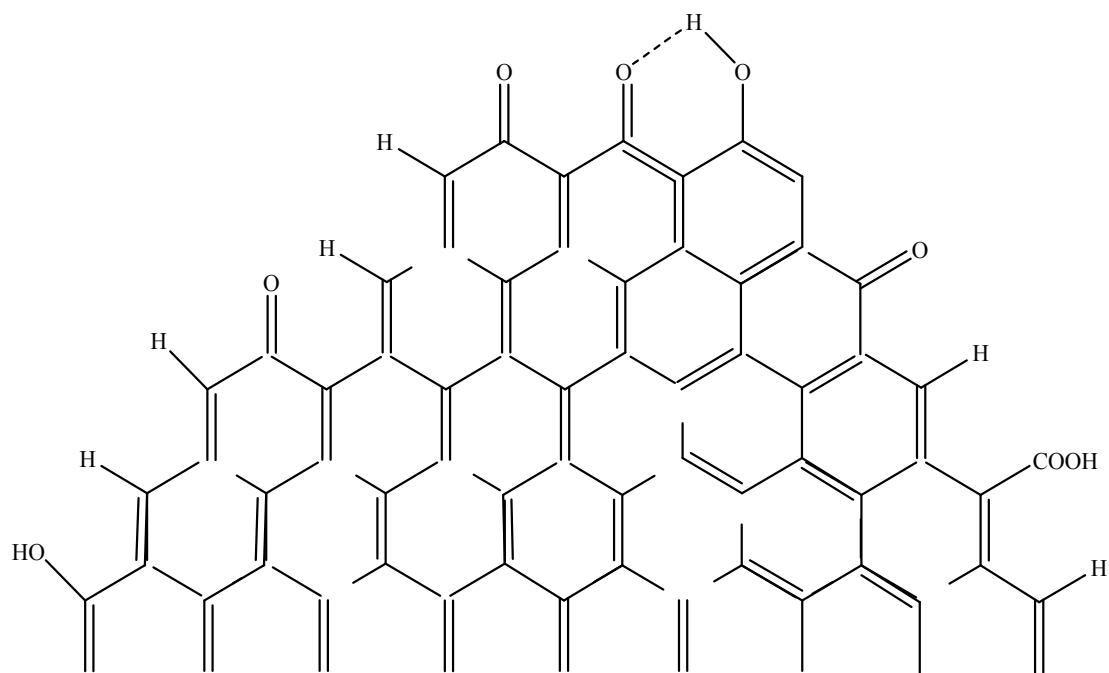


Хотя необходимо учитывать конкретные условия светостабилизации, большинство авторов считает, что основной механизм действия металлоорганических соединений заключается в ингибировании окислительных процессов.

*Стабилизация полимеров.* Полиэтилен и полипропилен лучше стабилизируются  $\alpha$ -гидроксибензо-фенонами, содержащими  $\text{C}_{18}$  –  $\text{C}_{16}$  – алкильные группы, чем незамещенными, из-за лучшей их растворимости и меньших потерь в результате диффузии. Бензотриазольные соединения

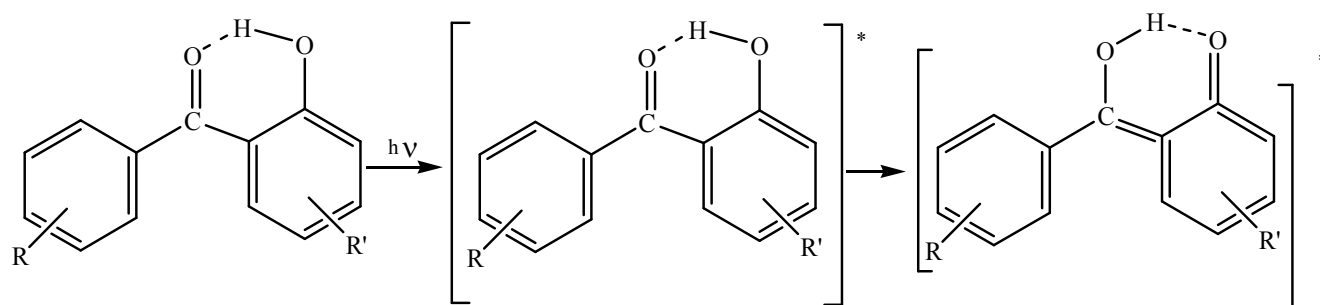
эффективны с поливинилхлоридами и полиэфирами и в меньшей степени эффективны с полиолефинами из-за лучшей совместимости с первыми. Стабилизатор должен быть инертен по отношению к фотохимическим реакциям, термостабилен, малотоксичен, доступен и дешев.

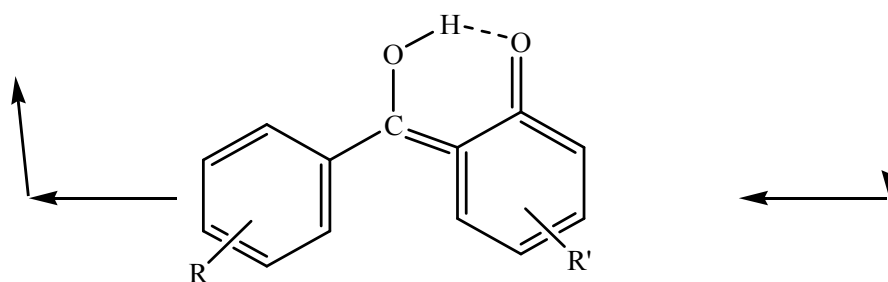
Среди неорганических стабилизаторов наиболее широко распространены оксиды цинка, титана, действующие как УФ-абсорберы. Более эффективны различные виды сажи, подразделяющиеся в зависимости от размеров частиц на ацетиленовую, термическую, ламповую, печную и другие виды:



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

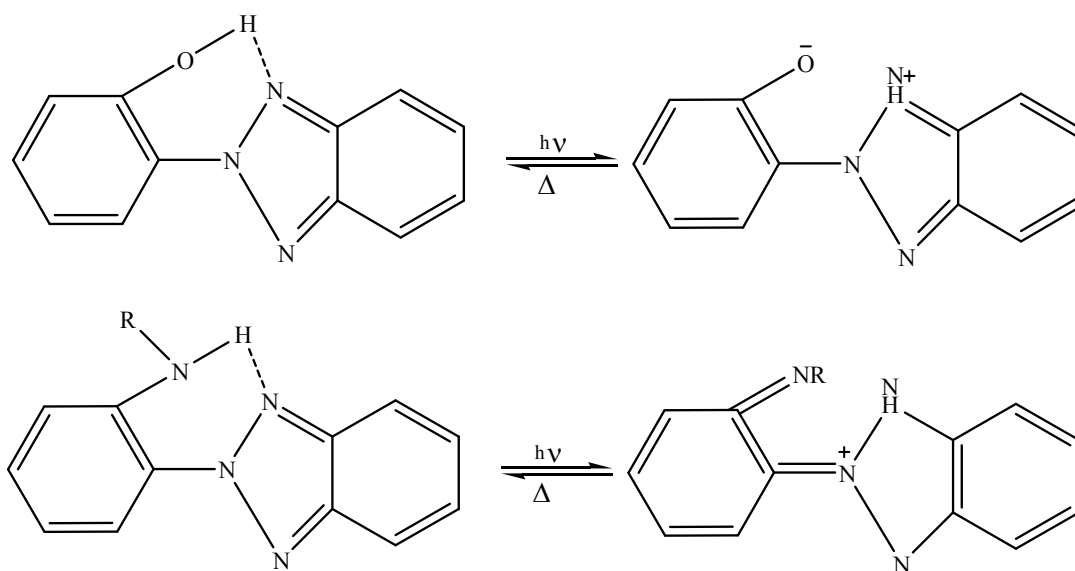
Ортогидроксibenзофеноны не только поглощают УФ-свет, но и выступают как фототаутомеры:





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

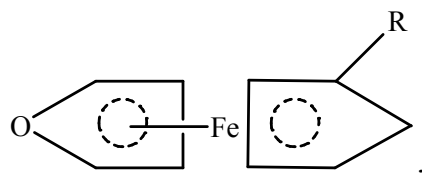
Другой класс стабилизаторов полимеров – производные о-гидроксифе-нилбензотриазолов, механизм действия которых такой же как гидроксибензофенонов, т.е., поглощая энергию Уф-связи, они безызлучательно рассеивают ( $\Delta$ ) его при таутомерном превращении:



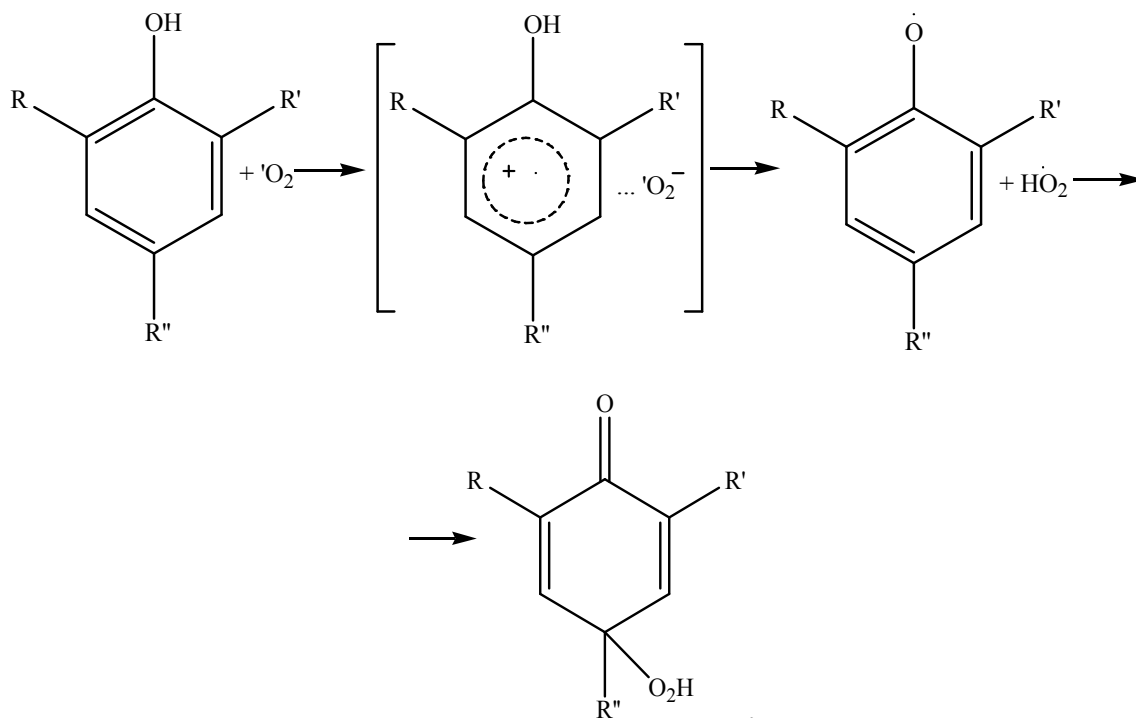
Интересно, что оптические отбеливатели должны быть хорошими фотостабилизаторами, поскольку они хорошо поглощают Уф-свет и преобразуют эту энергию в голубую флуоресценцию. Это производные кумарина, стильбена, бензимидазола, бензоксазола, нафтимиды. На начальном этапе облучения это действительно так, но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

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

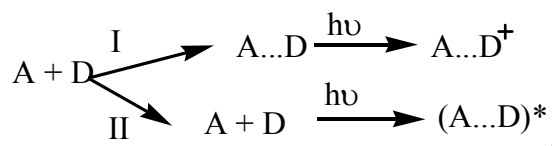
Нашли применение и металлоорганические соединения, например, о-гидроксифенилферроцены, действующие и как УФ-абсорберы за счет переноса энергии



где O – HO – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO; R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

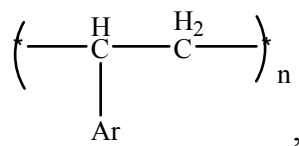


*Образование фотосенсибилизирующих электрических зарядов на полимерах.* При возбуждении молекул их электронное состояние, как уже говорилось выше, изменяется. Силы связи между возбужденными и невозбужденными молекулами могут изменяться. Это характерно для возбуждения с переносом заряда. Можно выделить два крайних случая:

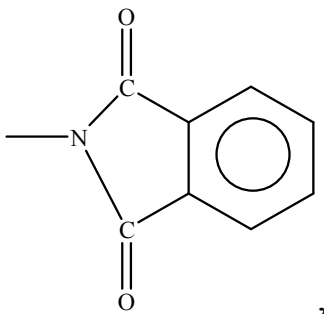


В первом случае образуются донорно-акцепторные комплексы (ЭДА – комплексы). При этом возможен фотоперенос электрона с донора Д на акцептор А. После облучения Д и А являются ионной парой  $\text{D}^+ \cdots \text{A}^-$ , т.е. практические молекула под действием света ионизируется. В общем случае с разными молекулами возникающее при соединении донора и акцептора соединение называют эксплексом (возбужденным комплексом). Если же в качестве и 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 поливинилфталимида и полистироле с общей структурой

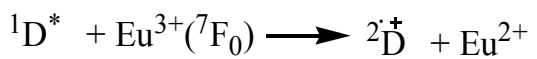


где Ar – ароматические радикалы фталимида,



где  $n > 800$ , обнаруживается фосфоресценция.

При обменно – резонансном переносе энергии происходит процесс перекрывания электронных оболочек донора и акцептора. Так, например, ион европия, являющийся сильным акцептором электронов, тушит флуоресценцию ряда ароматических соединений путем переноса электрона по реакции



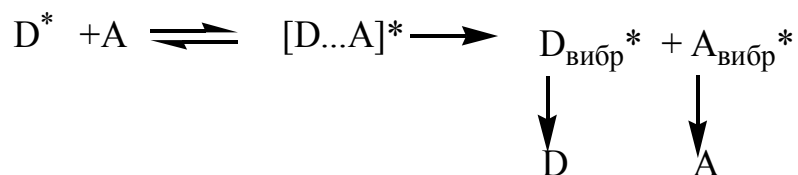
Тушение флуоресценции органических молекул ионами переходных металлов известно давно. Было убедительно доказано, что указанное тушение флуоресценции обусловлено в большинстве случаев переносом энергии на ион переходного металла за счет диполь- дипольного взаимодействия. При этом спектр поглощения красителей перекрывается спектром люминесценции ионов редкоземельных элементов (РЗЭ). Трехвалентные ионы РЗЭ являются классом соединений, обладающих 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 пренебрежительно малы.

В ряде случаев перекрывания спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора может и не быть. В этом случае между возбужденной



молекулой донора-тушителя и акцептором образуется комплекс, называемый эксиплексом, который затем претерпевает быстрый дезактивационный процесс, как, например, показано на схеме:



или химический продукт.

## 1.9. Полимерные полупроводники и транзисторы

В настоящее время полярным полупроводникам уделяется значительное внимание исследователей из-за сочетания проводящих, физико-механических, фоточувствительных и других полезных свойств органических полупроводников.

Органические полупроводники могут быть разделены на две группы:

- соединения с системой развитых сопряженных двойных связей;
- молекулярные комплексы с переносом заряда (КПЗ) [20-22].

Ширина запрещенной зоны у насыщенных полимерных молекул составляет около  $\Delta E = 10$  эВ, т.е. переход электрона из валентной зоны в зону проводимости очень маловероятна (рис.1.17.). У полимеров же, содержащих длинные цепи или их участки сопряженных двойных связей,  $\pi$  - электроны делокализованы и подвижны. Поэтому энергия возбуждения  $\pi$  - электронов уменьшается, и, 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 [23], путем активационного преодоления потенциальных барьеров между молекулами. По мнению других авторов [24] о методе фотопроводимости 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  $100 - 1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  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.

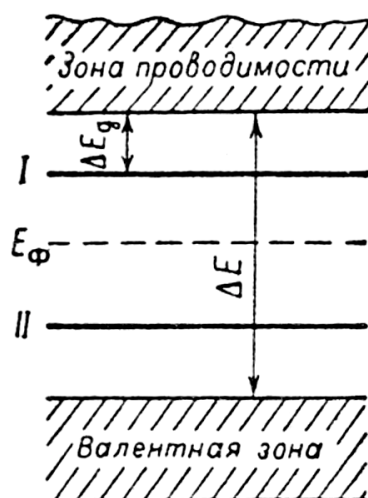
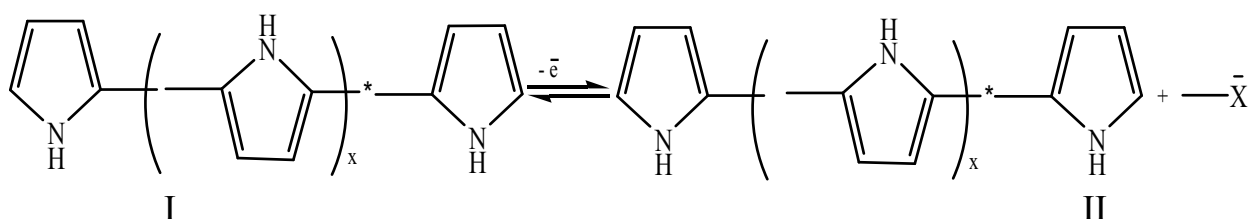


Рис. 1.17. Энергетические зоны для электронов в диэлектрике ( $E_F$  – уровень Ферми)

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  $x=1\div 2$ ) 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 перенос зарядов происходит по сопряженным связям, а также методом перескоков [25].

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 транс-

портного 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 [26].

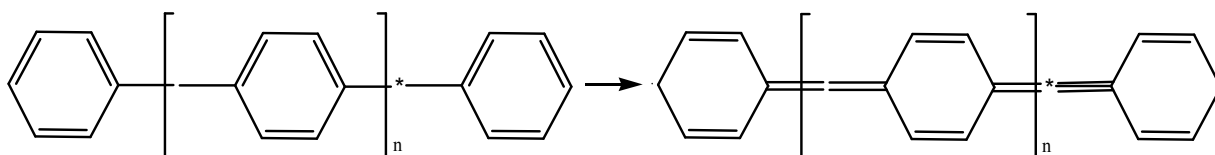
При допировании йодом полиацетилена электропроводность полимера становится равной с электропроводности металлов. Используются и другие донорные и акцепторные допанты. В настоящее время находят широкое применение такие полимеры с электронной проводимостью, в том числе обладающие высокой фотоэлектрической чувствительностью. В 2000 г. такие работы были отмечены Нобелевской премией (A.J. Heeger, A.G. Mac Diarmid, H. Shirakawa) как связи с нанотехнологиями.

Разрабатывают такие полимерные тонкие слои (от нескольких нанометров до 100 нм) для электролюминесцентных диодов, в значительной степени вытеснивших традиционные лампы накаливания, полевых транзисторов и переключателей для ячеек памяти, работающих в распах «однократная запись - многократное считывание» [27].

Применение полимерных нанослоев имеет преимущества по сравнению с неорганическими системами или низкомолекулярными органическими слоями. Получают такие нанослои по простой энергоэкономичной 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 [28].

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 [29].

Что касается структуры полисопряженных полимеров, то согласно [30], 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.

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.

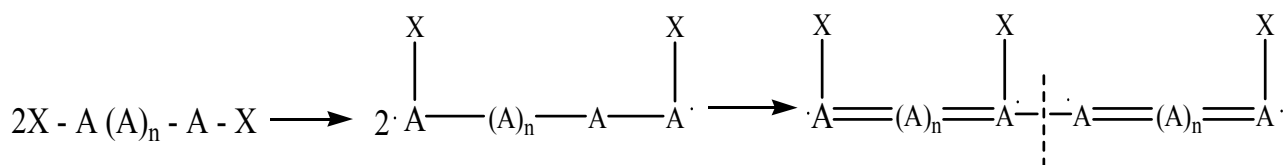
Этот процесс можно представить следующей схемой [31]:

Этап 1. Образование блока сопряжения:



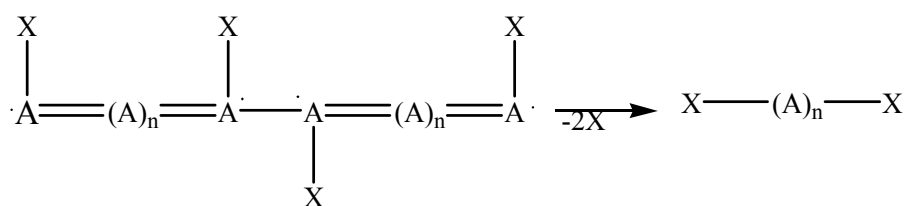
где М – мономер; А – звено полимера; Х – водород или концевая группа;  $E_{\text{акт}}$  – энергия активации.

Переход блоков сопряжения в возбужденные радикалы с последующей полимеризацией:



⋮ – место нарушения копланарности.

Этап 2. Превращение парамагнитной молекулы в диамагнитную:

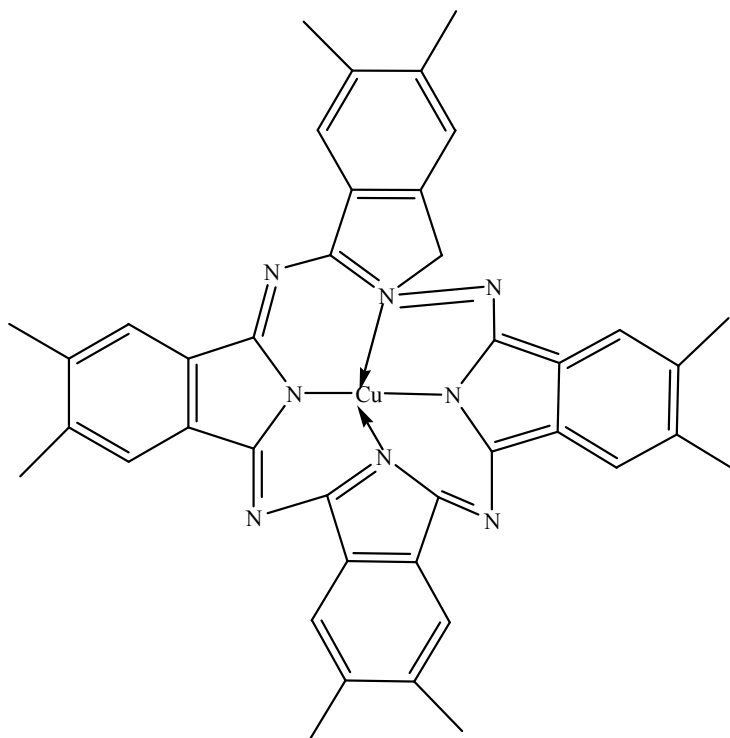


Парамагнитные частицы образуют с родственными диамагнитными молекулами прочные комплексы с переносом заряда; при этом парамагнитные частицы, являясь донорами или акцепторами электронов, изменяют электронную конфигурацию комплексуемых с ними молекул, изменяя их электрофизические свойства.

Выше отмечалось, что спектры фотопроводимости и спектры поглощения обычно весьма схожи, т.е., видимо, носители зарядов образуются на поверхности фоточувствительного материала, куда диффундирует экситон. Знак световых носителей тока у большинства органических полупроводников дырочный. На полиимидах и полиацетиленовых пленках обнаруже-

но явление спектральной сенсibilизации, фотоэффекта красителей, таких как метиленовый голубой, фталоцианины, родамин и др.

Полифталоцианин меди имеет следующую структуру:

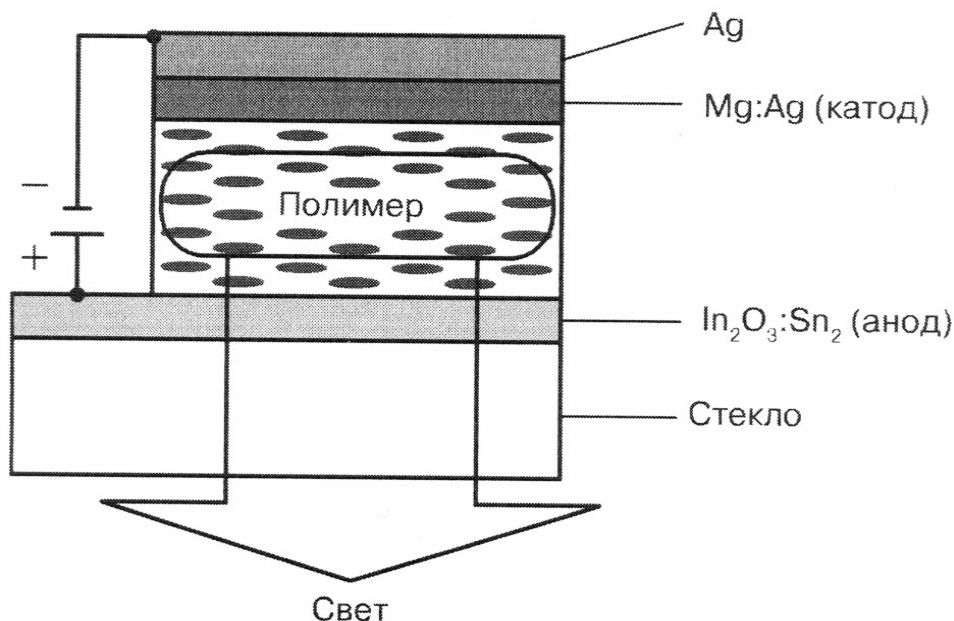


Так, полиацетилен в виде пленки в которой создают выравненную в одну линию кристаллиты, с последующим допированием окислителем  $\text{AsF}_6$ , создаются токопроводящая система с проводимостью  $\approx 1,5 \cdot 10^5$  см/см, равная проводимости металлической меди, хотя и неравномерной.

Интересно отметить, 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 отмечалась роль полифениленвинилена с теоретической и практической точки 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, при температуре  $400^\circ\text{C}$ , обладают гибкостью, отличными физико-механическими свойствами, не растворимы в обычных растворителях. Тонкие пленки получают из растворимого прекурсора, который полимеризуется при нагревании. Электролюминесценция возникает при инъекции в

электропроводящий фотолуминесцирующий слой электронов и дырок с последующей их рекомбинацией. Однослойный полимерный светоизлучающий диод представляет 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. 1.18).



**Рис.1.18. 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 электрофосфоресцирующих при комнатной температуре полимеров, в которых реализуется излучательный переход из триплетного состояния 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 цепи 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 под небольшим углом 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 варьируются от единиц до десятков, сотен и даже десятков тысяч молекул. J-агрегаты красителей образуются не только в растворах, но и на полимерных пленках [32].

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:  $E_{1/2}^{voc} = -0,8$  в,  $E_{1/2}^{ок} = +0,7$  в относительно насыщенного каломельного электрода.

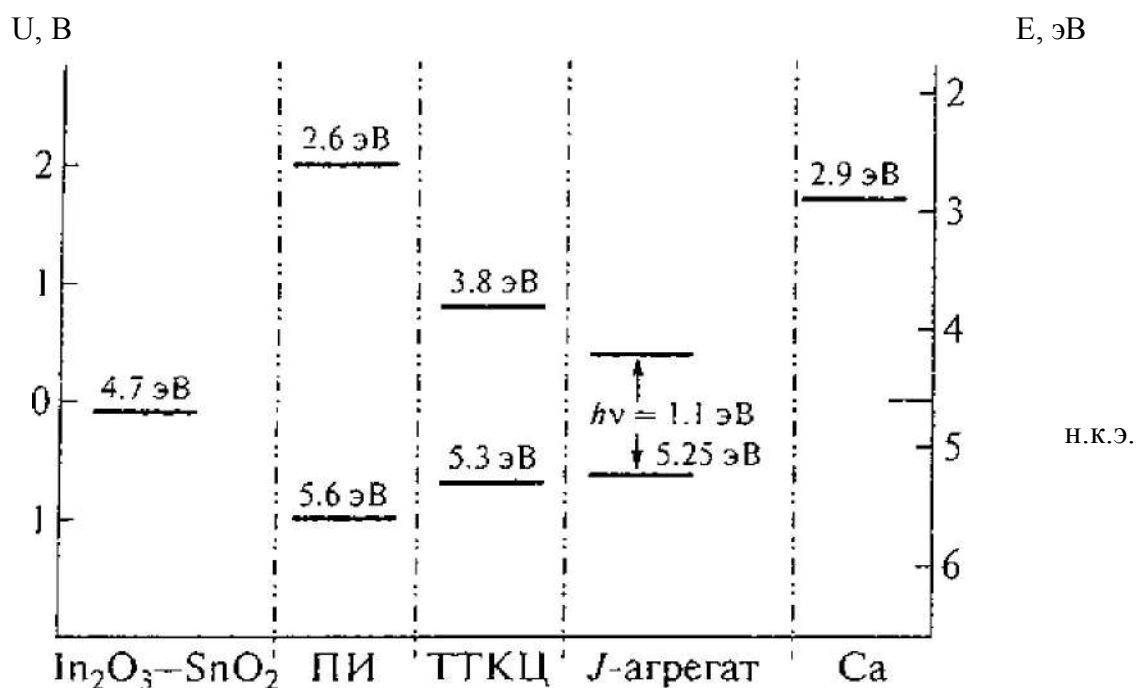
При подаче разности потенциалов на электроды ПСИД, содержащего чистый кардовый полиимид, регистрируется широкая одиночная полоса электролюминесценции в зеленой области с  $\lambda_{max}=565$  нм (рис. 1.19).

В присутствии красителя ТТКЦ электролюминесценции самого полимера не наблюдается, а регистрируется спектр излучения в ИК – области с  $\lambda_{max}=1100$  нм, принадлежащей нанокристаллической фазе J-агрегата.

Для повышения энергетической эффективности ПСИД были созданы многослойные ПСИД, например Ca/CN – ПФВ/ ПФВ, где CN – ПФВ – цианзамещенный полифениленвинил кальций легко инжектирует электроны в транспортный слой CN – ПФВ.

Суммарная толщина полимерных слоев 75 нм, квантовая эффективность – 10%. яркость  $100 \text{ кд/м}^2$  достигается при 4,5 В. Хорошие показатели электролюминесценции в зеленой области ( $\lambda=570$  нм) получены на гибком ПСИД полимерной подложки (анод  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$  – ИТО) полиаминофлуорен (ПАФ) полибензотиадиазол – флуорен ПБТФ/Al.

ПАВ является транспортным дырочным слоем толщиной 17 нм, а электролюминесцентный слой ПБТФ имеет толщину 200 нм. Квантовая эффективность – составляет 15%, световая отдача -  $56,2 \text{ кд/А}$  для зеленой области спектра, яркость  $2000 \text{ кд/м}^2$ .



**Рис.1.19. Энергетическая диаграмма полимерного светодиода на основе нанокompозита кардовый ПИ/J- агрегаты ТТКЦ (н.к.э. – насыщенный каломельный электрод)**

Полимерные слои наносят методом центрифугирования при определенной 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:

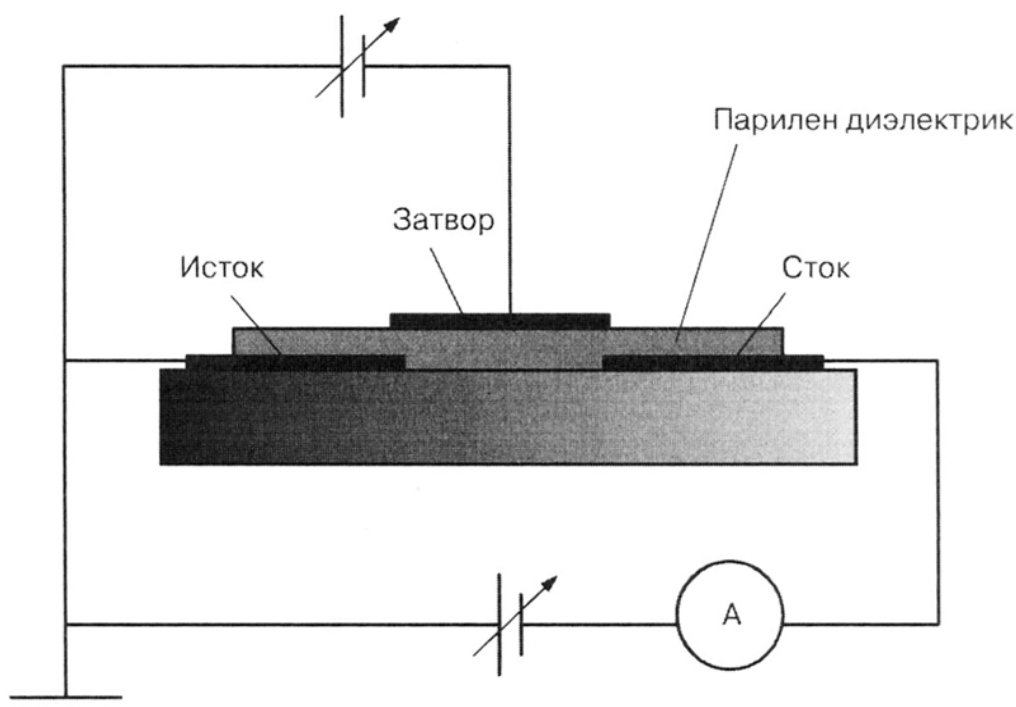
- ПСИД с одним активным полимерным электролюминесцентным слоем, содержащим флуоресцирующие и фосфоресцирующие допаны;
- многослойные структуры, на которых каждый полимерный слой излучает один из цветов цветовой триады, давая в сумме белое излучение;
- электролюминесцирующие структуры, состоящие из пикселей,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

Из них наиболее распространены монослойные структуры. Однако в них должны 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 - дила] с концевыми группами бис – (4метилфенил)фениламина (ПФФА), допированного комплексом иридия с [три – флуоренилпиридином [Ir(ФП)<sub>3</sub>], излучающим дополнительный желто – оранжевый цвет.

Диод представляет стеклянную подложку со слоем ИТО – In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>, на который методом центрифугирования наносят дырочный транспортный слой комплекса поли(3,4 – этилендиокситиофена) с полистиролсульфоно-



вой кислотой (ПЭДОТ:ПСК) толщиной 30 нм, далее электролюминесцентный слой толщиной 80 нм и затем термическим испарением в вакууме катод – Ca (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  $16000 \text{ кд/м}^2$ , при разности потенциалов 5 В. 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.1.20.



**Рис.1.20. Строение полимерного полевого транзистора и схема его включения в электрическую цепь**

На проводящую полимерную пленку наносится инжектирующий (исток) и приемный (сток) электроды, а сверху диэлектрик, в данном случае парилен (полипарааксимилен). 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 микрона) наносили с одной стороны затвор, с другой – исток и сток. Все электроды изготовлены из проводящей полимер - графитовой

смеси. Между электродами наносится 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.

**Полимерные преобразователи энергии света.** Можно использовать устройство, состоящее из двух ячеек последовательно соединенных общим электродом (прозрачный оксид титана), который достигает напряжения 1,24 В и имеет значение эффективности преобразования энергии. Сама ячейка состоит из следующих слоев: На стеклянную пластинку нанесен электропроводящий прозрачный слой ИТО –  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ , электропроводящий дырочный слой (3,4 – этилендиокситиофен с полистиролсульфоновой кислотой) (ПЭДОТ:ПСК), далее следует слой объемного гетероперехода из композита поли [(бис – этилгексил)циклопента – дитиофен – (бензотиадиазола)] (ПЦТБТ) (дырочный проводник), допированного метиловым эфиром фенил –  $\text{C}_{61}$  – бутановой кислоты ( $\text{FC}_{61}\text{BM}$ , электронный проводник).

При поглощении длинноволновой части солнечного спектра молекулы ПЦТБТ ( $\pi$ ,  $\pi^*$  – переход,  $\lambda = 650 - 850$  нм) ионизируются с образованием дырки, а электроны захватываются молекулами  $\text{FC}_{61}\text{BM}$  (образование свободных электронов).

Электронные уровни ПЦТБТ, ПЭДОТ:ПСК и ИТО, по которым движутся дырки, практически совпадают (ВЗМО 4,9; 5,0 и 4,8 эВ относительно вакуума), поэтому диффундируют из области генерации к ИТО – электроду. Свободные же электроны из слоя ПЦТБТ диффундируют в противоположном направлении к следующему слою из прозрачного  $\text{TiO}_2$ , разделяющему две ячейки, благодаря близкому расположению электронных уровней (НСМО 4,3 и 4,4 эВ).

На границе  $\text{TiO}_x$  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 акцепто-

ром – метиловым эфиром фенил –  $C_{70}$  бутановой кислоты (ФС<sub>70</sub>БМ, НСМО – 4,3 эв),  $TiO_x$  и непрозрачный Al – электрод.

ПГТ поглощает солнечный свет в видимой области ( $\lambda=400\ 650\text{ нм}$ ), ионизируется с захватом электронов акцепторными молекулами ФС<sub>70</sub>БМ. Дальнейшие процессы протекают так же как и, в первой ячейке. Толщина преобразователя, не считая толщины стеклянной подложки, составляет  $\approx 100\text{ нм}$ .

Технология изготовления солнечного преобразователя весьма проста: методом центрифугирования в инертной атмосфере, кроме слоя  $TiO_x$ , который осаждается золь – Гель – Методом.

В последние полтора десятилетия электролюминесцентные полимеры нашли широкое применение в полимерных излучающих диодах, фотовольтаических устройствах, транзисторах, хемосенсорах и пр. [33]. С каждым годом синтезируются новые полимеры с эффективной фотолюминесценцией, хорошей термической, электрической и оптической стабильностью.

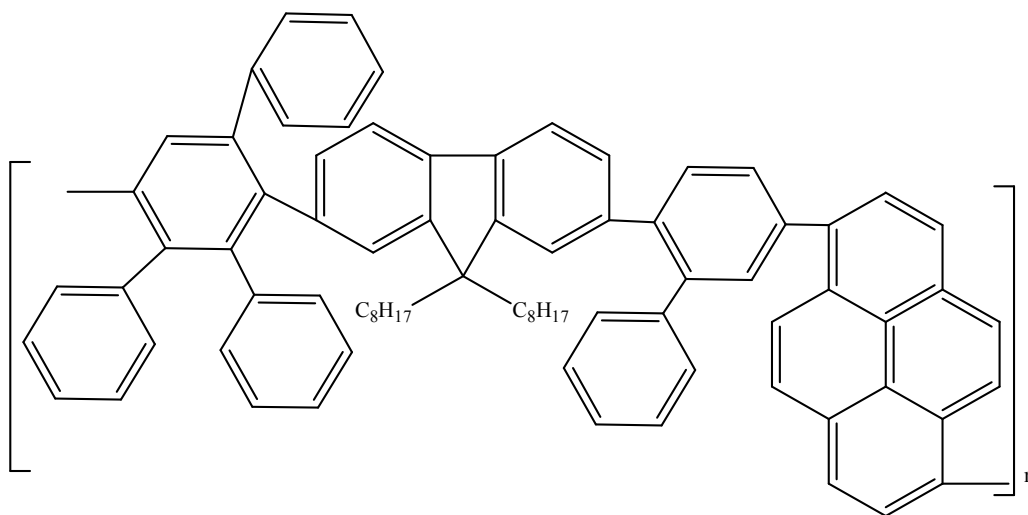
Наиболее востребованы электролюминесцентные полимеры с голубым спектром эмиссии в полимерных светоизлучающих диодах, так как в видимом диапазоне спектра коротковолновое излучение можно сравнительно легко конвертировать с малой потерей интенсивности в любой из цветов с большей длиной волны.

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 (ДМФА, ДМАА, толуол) в присутствии металлокатализаторов.

Наличие следов растворителей и катализаторов ухудшает эффективность действия полисопряженных полимеров. Во избежание этого в работе [34] предложен подход к получению электролюминесцентных высокочистых полимеров с голубой эмиссией на основе фенилзамещенных полифлуоренов, полученных по реакции Дильс – Альдера без катализатора и без растворителя в среде сверхкритического углекислого газа.

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



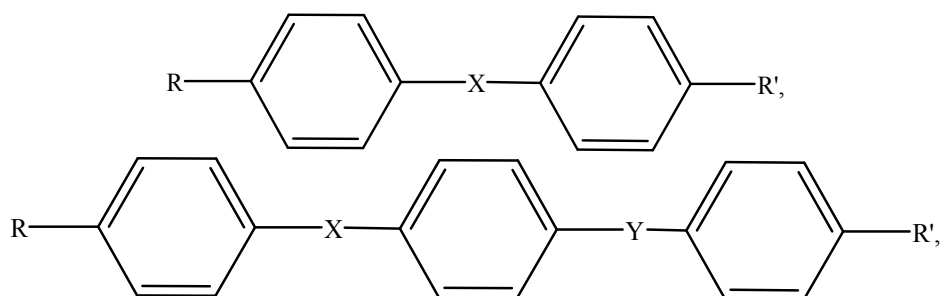
В тонких пленках спектры поглощения и люминесценции полимеров лежат в области  $\lambda=340 - 364$  и  $400 - 435$  нм.

### 1.10. 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 в молекулах жидких кристаллов наиболее распространены следующие структуры:



где R, R' – алкильные, алкоксильные, карбалкокксильные, алкилкарбонатные, алкиленоксидные группы, галоген –, нитро – или цианогруппы, 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.

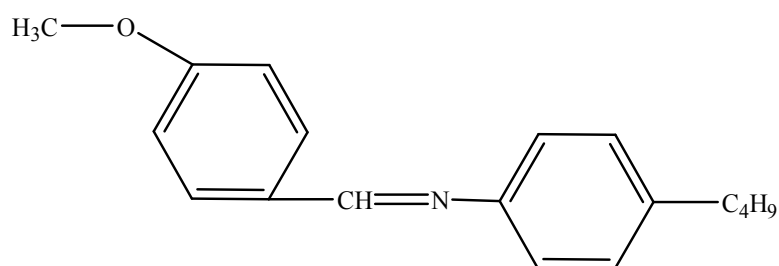
Центральными группами могут быть азо  $\text{—N=N—}$ , что характерно для большинства молекул красителей, азокси  $\text{—N(=O)—}$ , сложные

эферы  $\text{—C(=O)—O—}$ ; димеры  $\text{—C(=O)—O—C(=O)—O—C(=O)—}$ , азометины (основания Шиффа)  $\text{—CH=N—}$ , нитроны  $\text{—N(O)—N(O)—}$ ; олефины (стильбены), что характерно для большинства оптических отбеливателей;  $\text{—CH=CH—}$ , ацетилены (толаны)  $\text{—C}\equiv\text{C—}$ , дибензолы  $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ , дибензальзаины  $\text{—CH=N—N=CH—}$ .

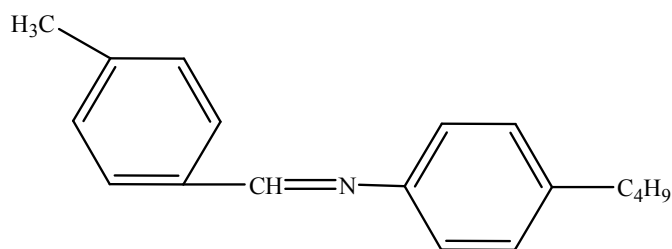
Наиболее распространены следующие концевые группы: алкил (нормальный парафиновый ряд) R;  $\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_n\text{—}$ ; алкилокси  $\text{R—O—}$ ; карбоалкокси (ряд углекислых эфиров)  $\text{R—O—C(=O)—}$ ; алкилкарбокси (ряд фенолового ряда)  $\text{R—O—C(=O)—O—}$ ; алкилкарбонаты  $\text{R—O—C(=O)—O—R'}$ ; циано ( $\text{—CN}$ ), нитро  $\text{—NO}_2$ , аминогруппы, галогены F, Cl, Br.

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

Так, соединение

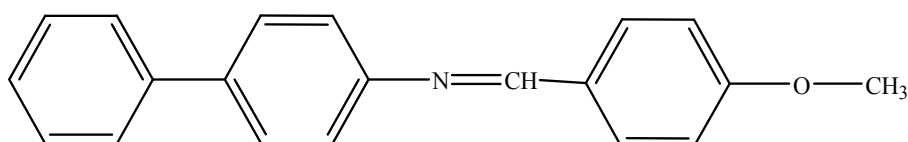


является мезогенным в отличие от соединения

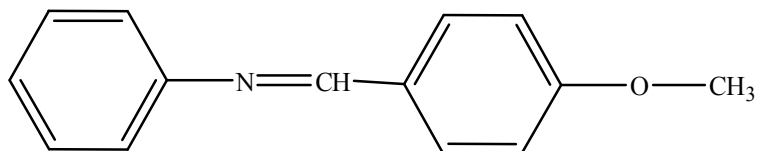


Такая разница в поведении объясняется наличием атома кислорода, образующего дополнительный дипольный момент.

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.

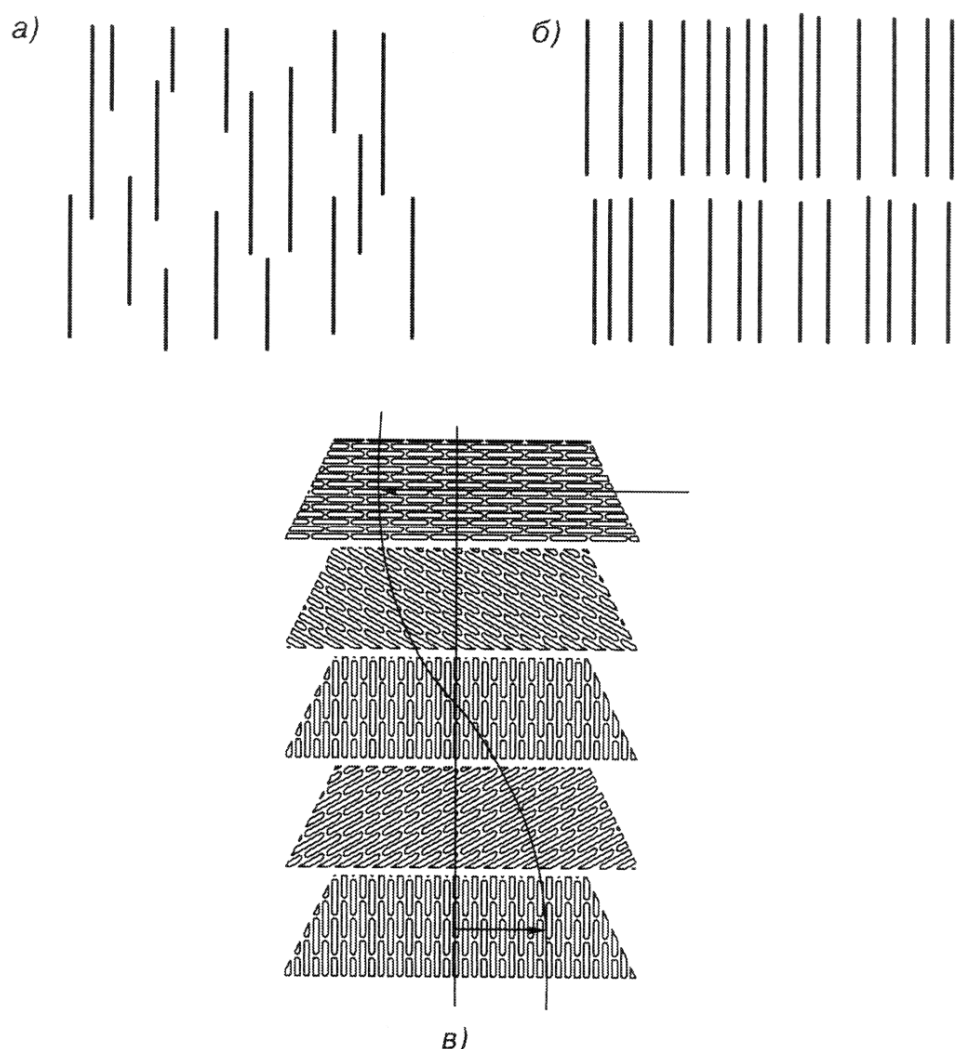
Исследования жидкокристаллических полимеров в нашей стране выдвинулись на первый план. Если вначале они были связаны с получением сверхпрочных высокомолекулярных волокон, то в дальнейшем диапазон их использования очень расширился. В отличие от причин мезогенного состояния низкомолекулярных соединений в полимерах это может быть вызвано конформациями макромолекул, а также наличием боковых мезогенных групп, блоксополимеров.

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 концентрации.

По характеру структуры жидких кристаллов они делятся на три типа: смектические, нематические и холестерические (рис.1.21, а, б, в) [36].

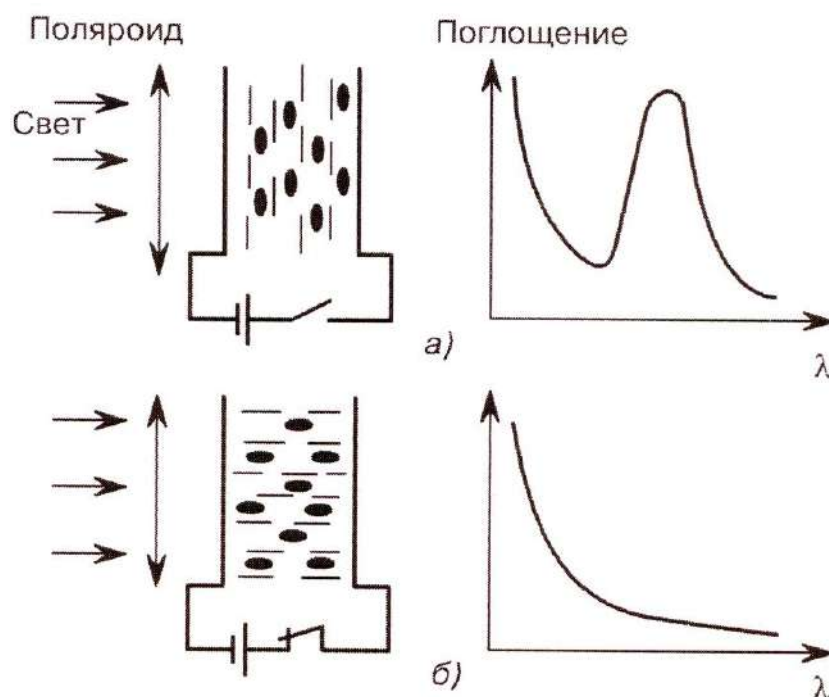


**Рис. 1.21. Схематическое представление молекулярной структуры трех основных типов жидких кристаллов: а – нематические; б – смектические; в – холестерические:  $\Rightarrow$  – шаг спирали;  $\rightarrow$  – направление длинных осей**

Свойства жидких кристаллов уникальны, но мы остановимся только на взаимодействии кристаллов 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 изменение ориентации красителя и, следовательно, изменение окраски тонкого слоя раствора в происходящем поляризованном свете.

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. 1.22)). Это приводит к тому, что окраска образца исчезает и появляется вновь при снятии поля. Время реакции составляет несколько миллисекунд, а время релаксации - десятки миллисекунд.



**Рис.1.22. Конфигурация молекул красителя в растворе красителя в нематике с положительной диэлектрической анизотропией: а – без приложенного поля; б – в электрическом поле**

Нематические кристаллы, окрашенные красителями 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 кра-



сителей и других органических веществ – люминофоров – эффективно используется для образования ориентированных слоев в скрещенных поляризационных полях.

Изменение преимущественной ориентации молекул вызывает изменение их 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) [37]. 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 для регулирования подачи света в нужный момент. Индикатор представляет собой ЖК – пленку между поляроидными пленками, плоскости поляризации которых взаимно перпендикулярны. (рис. 1.23).

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 целей:

- измерение температуры (термоиндикаторов), регистрации ИК - и СВЧ – излучений, основанных на изменении шага спирали под действием температуры;
- изменение больших давлений (до 9000 МПа), основанные на том, что изменение шага спирали при повышении давления меняет цвет от зеленого до красного;
- получение цветных изображений;

– обнаружение вредных веществ (изменение цвета при концентрации толуола 0,05 мг/л, бензола – 0,005 мг/л);

– применение 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 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 полидиметил-ацетилен 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.

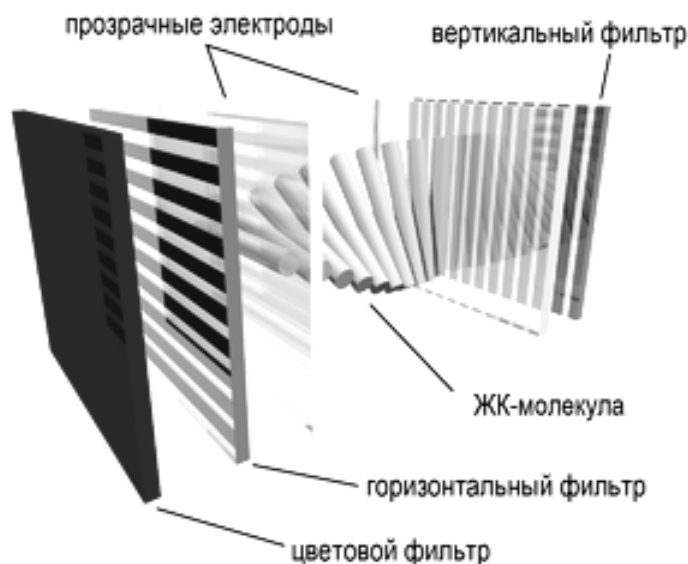
Волокна Vectran используют для изготовления тканей, применяемых в многослойных космических скафандрах, спецодежде, для изготовления камуфляжа. Из волокон Vectran, сохраняющих свойства при криогенных температурах и после поглощения дозы ионизирующих излучений 5000 Мрад, изготовлена ткань, используемая 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 (рис.1.23).

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.

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.



**Рис.1.23. Субпиксель цветного ЖК-дисплея**

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 параллельными, 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 становится трудновыполнимо, так как растёт число требуемых электродов. Поэтому практически везде применяется адресация по строкам и столбцам.

Проходящий через ячейки свет может быть естественным, т.е. отраженным от подложки (в ЖК-дисплеях без подсветки). Но чаще применяют искусственные источники света, например, светодиодные. 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.1.24).



**Рис.1.24. Виды ЖК мониторов и их составные слои**

Существуют 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, ещё 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 увеличился. Практически во всех современных ЖК мониторах используются 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, применённый 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. 1.25), из-за чего такие матрицы и получили название Twisted Nematic.

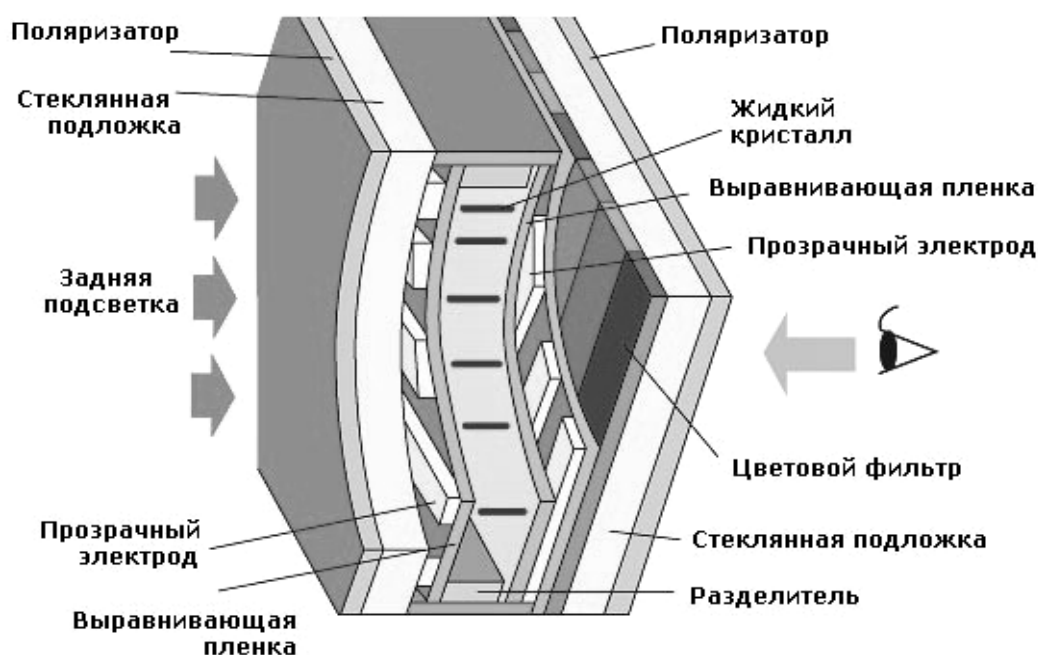
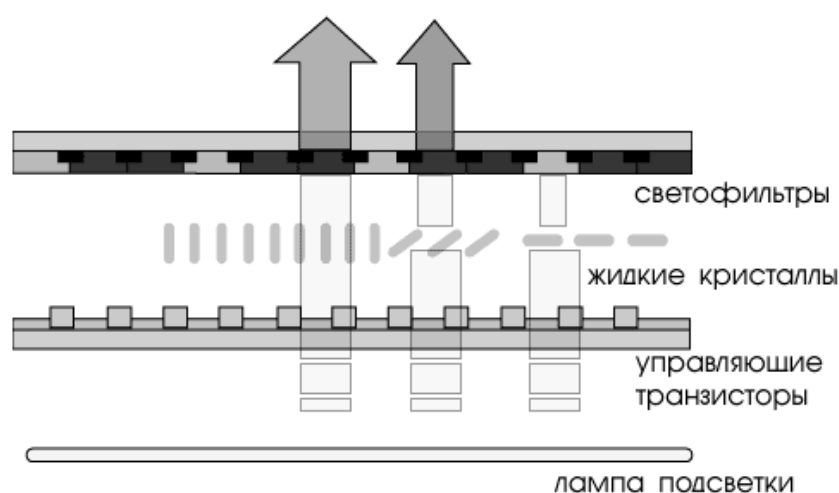


Рис. 1.25. Структура TN-ячейки в TN матрице

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

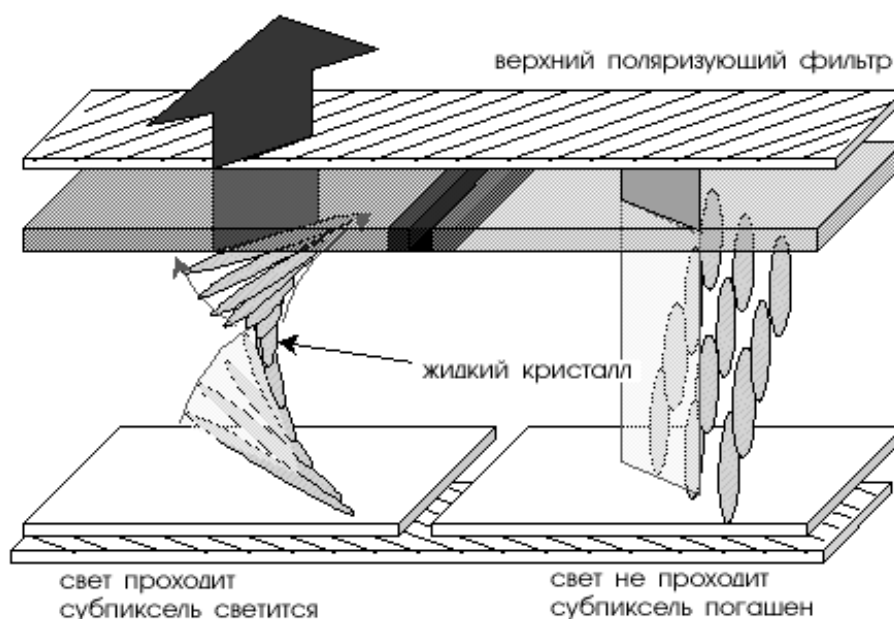
плоскость поляризации падающего света и система становится оптически непрозрачной, так как весь свет поглощается выходным поляризующим фильтром. В зависимости от приложенного напряжения между управляющими электродами можно менять ориентацию молекул вдоль по полю не полностью, а лишь частично, т.е. регулировать степень скрученности ЖК-молекул. Это, в свою очередь, позволяет менять интенсивность света, проходящего через ЖК-ячейку. Таким образом, установив источник 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. Вторым недостатком 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 и 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.1.26.



**Рис. 1.26. Общий принцип формирования изображения на экране**

В реальной жидкокристаллической матрице световой поток управляется примерно так, как показано (рис. 1.27).



**Рис. 1.27. Управление световым потоком**

Свет от источника подсветки (идем по рисунку 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 градусов (на рисунке слева), или оставлять неизменной (там же справа). После слоя жидких кристаллов расположены светофильтры и каждый субпиксель окрашивается в нужный цвет – красный, зеленый или синий.

Если посмотреть на экран, убрав верхний поляризующий фильтр – можно увидеть миллионы светящихся субпикселей, каждый из которых светится с максимальной яркостью, поскольку 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 градусов, а некоторые погаснут, ведь верхний поляризатор стоит в противофазе нижнему и не пропускает света 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 градусов.

### 1.11. Солнечные батареи, сенсоры

В основе технологии солнечных батарей лежат фоточувствительные полимерные материалы, изобретённые 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 её изготовления упрощённо представлены на (рис. 1.28 и 1.29).

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

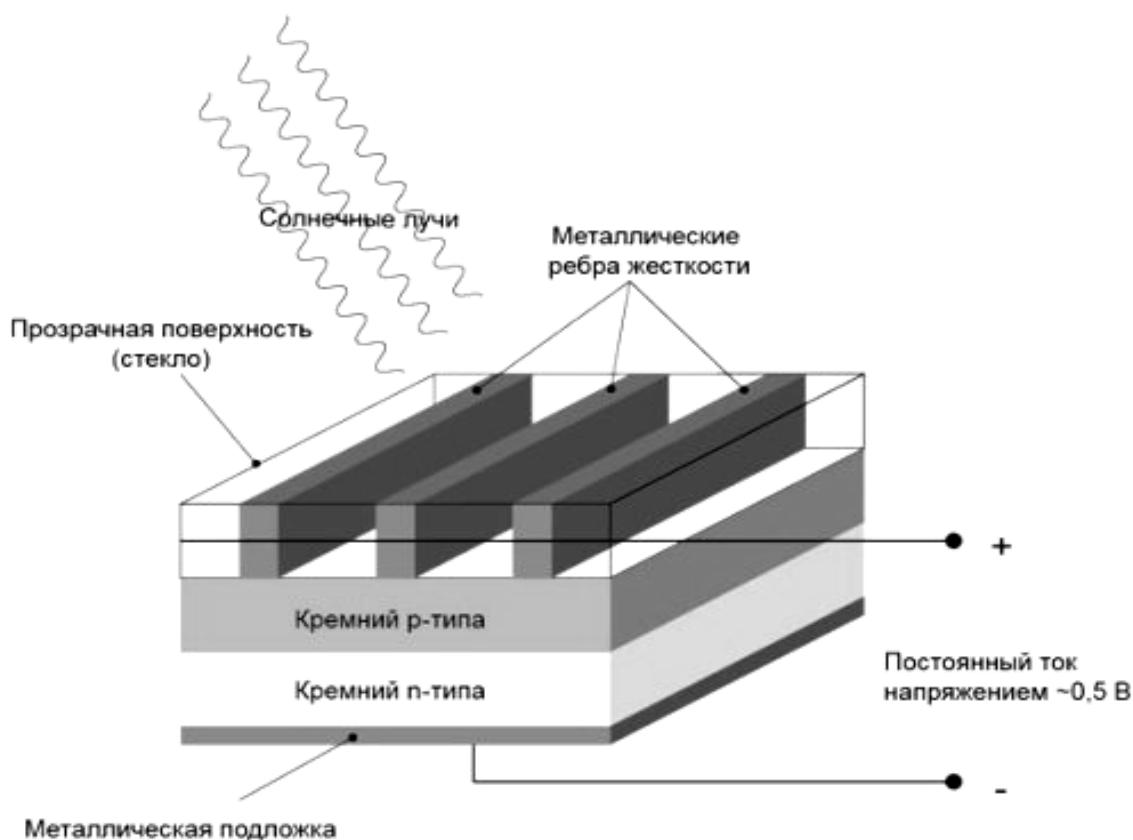


Рис.1.28. Конструкция солнечной батареи



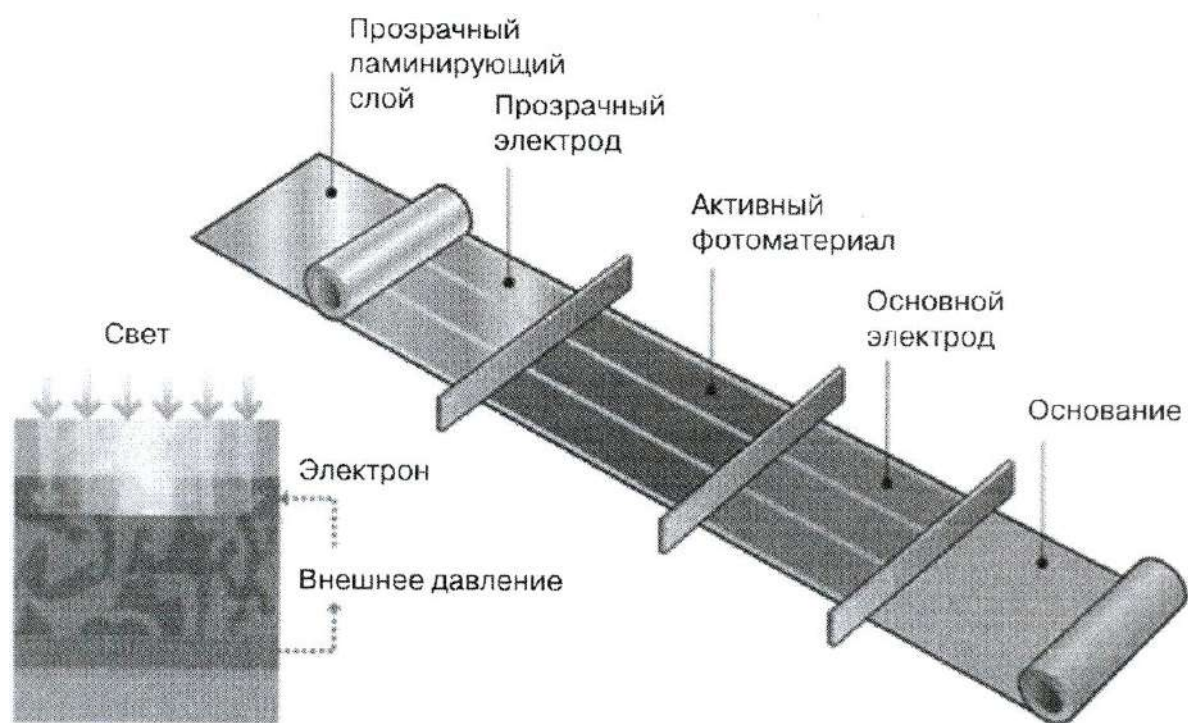


Рис.1.29. Процесс изготовления солнечной батареи

Другим положительным качеством, является то, что выработка электричества солнечной батареей может производиться как при естественном, так и при искусственном свете. Спектральная характеристика чувствительности показана на рис. 1.30.

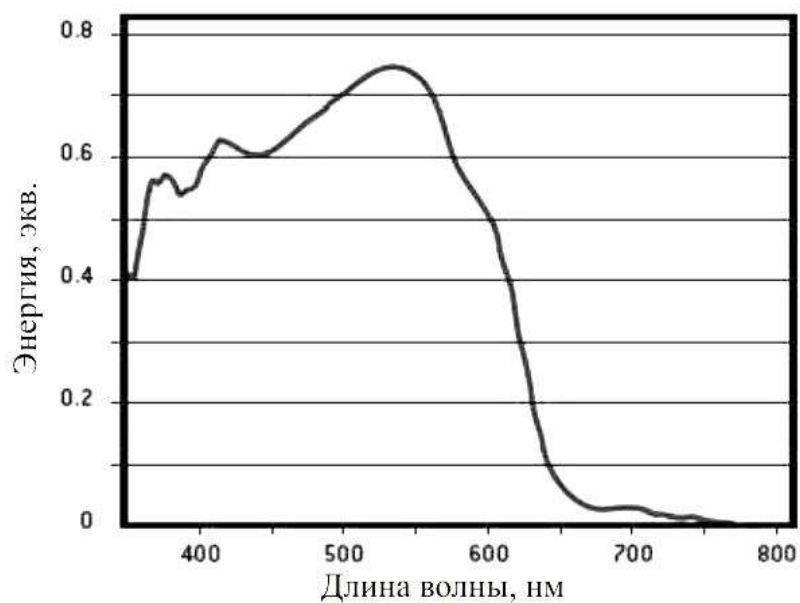


Рис.1.30. Спектральная характеристика чувствительности солнечной батареи

Полимерные солнечные фотоэлементы в качестве возобновляемых источников электроэнергии обладают такими преимуществами, 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 рядом недостатков – слабой абсорбцией света в видимой и ближней ИК – областях и трудностью настройки энергетических уровней.

Поэтому предлагается использовать полимеры n– типа как альтернатива фуллеренам из-за легкости настройки их оптических параметров, соответствующих энергетических уровней, а также переноса заряда [38]. 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 [39].

Перспективным представляются полимеры на основе перилендиимида (ПДИ) благодаря их стабильности, электронной подвижности и высокой адсорбции света в видимой области. В работе [40] 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 электроноакцепторного материала в солнечных фотоэлементах в смеси с поли – 3 - гексилтиофеном (ПГТ). Сополимер был получен по реакции Сузуки и его состав можно представить следующим образом (схема 1).

Спектр поглощения сополимера соответствует максимуму с  $\lambda=444$  нм и 567 нм – в тонких пленках; максимуму спектра флуоресценции  $\lambda=517$  нм 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 фотоэлектрохимического способа преобразования солнечной энергии как альтернативного источника энергии, а также для очистки сточных вод. Для этого используются фотоэлектрохимические элементы с полупроводниковыми свойствами. Схема зон проводимости в полупроводнике приведена на рис.1.31.

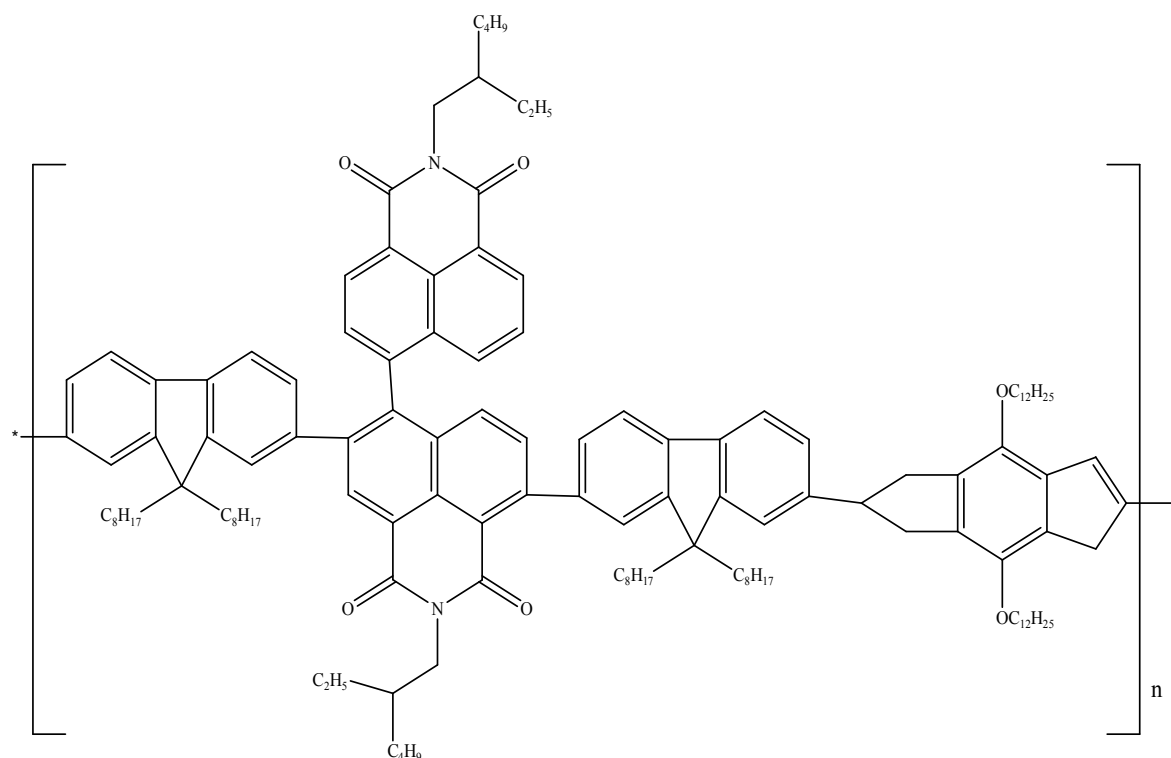


Схема.1. Сополимер, полученный по реакции Сузуки

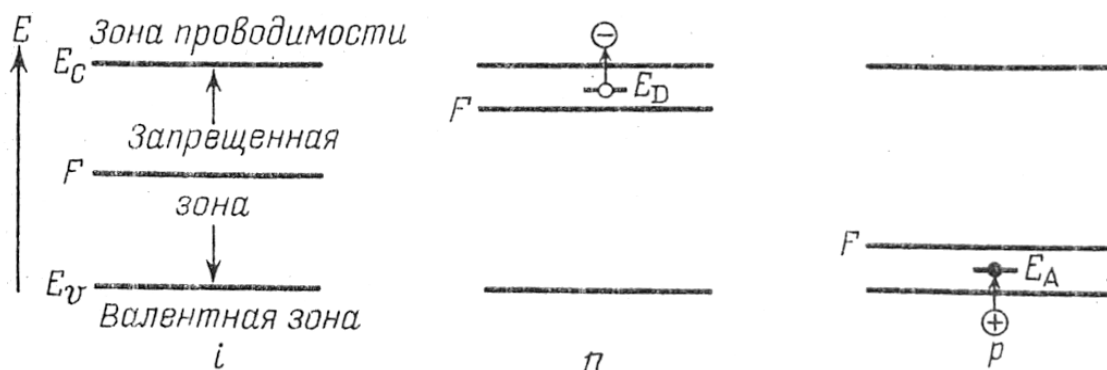
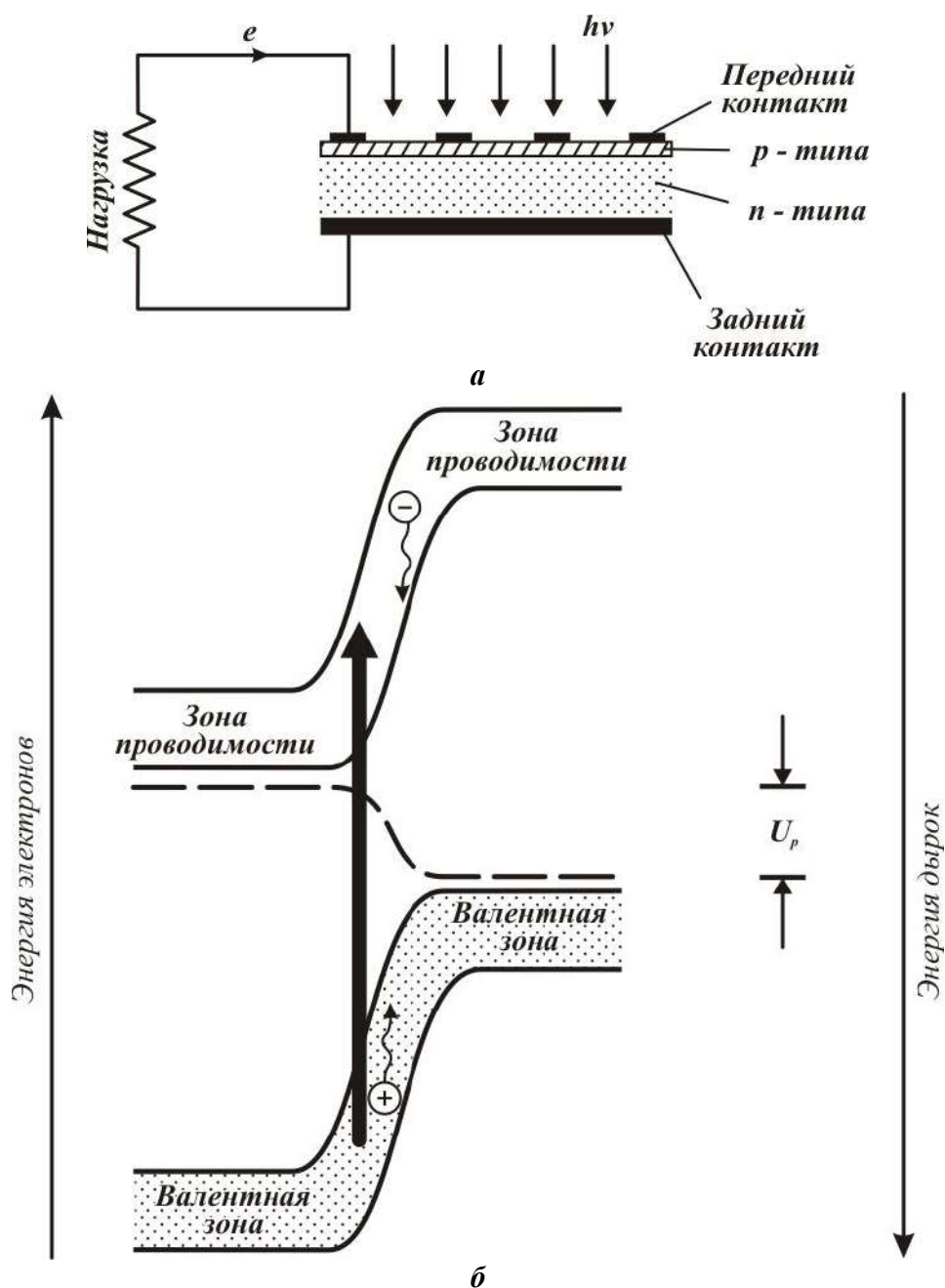


Рис.1.31. Зонная энергетическая диаграмма полупроводника с собственной проводимостью  $i$  и с примесной проводимостью  $n$ - и  $p$ -типов: ( $E_c$  – дно зоны проводимости;  $E_v$  – потолок валентной зоны;  $F$  – уровень Ферми;  $E_D$  и  $E_A$  – уровни энергии примеси донорного и акцепторного типа 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.1.32).



**Рис.1.32. Упрощенная схема полупроводникового фотогальванического элемента а) и механизм вентильного фотоэффекта; б) р (дырочного) и n (электронного) типа**

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 участие там 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.

Для наиболее распространенного электрода рутина – кристаллической модификации  $\text{TiO}_2$  с шириной запрещенной зоны 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 бипиридильного комплекса рутения он переходит в возбужденное состояние и его электрон переходит в  $\text{TiO}_2$  (рис.1.33).

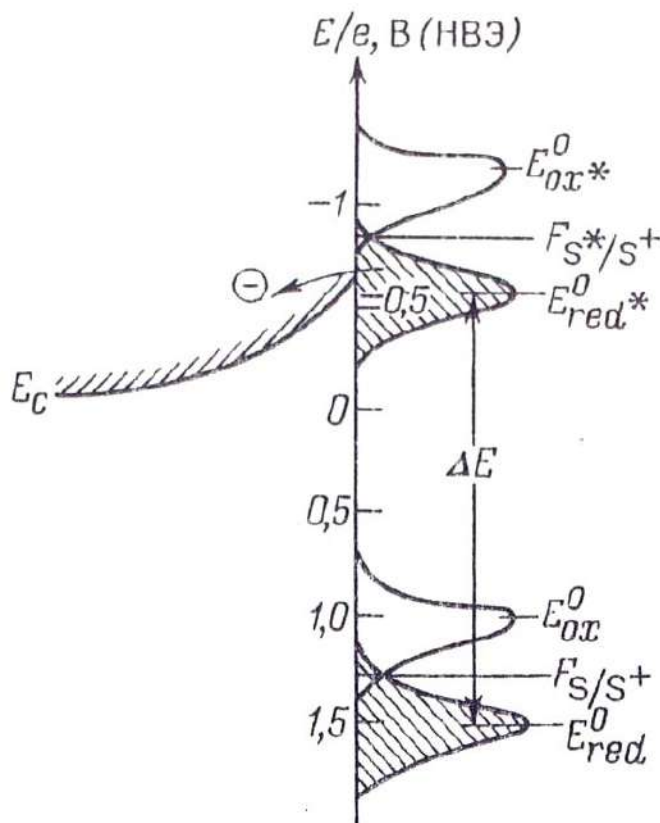
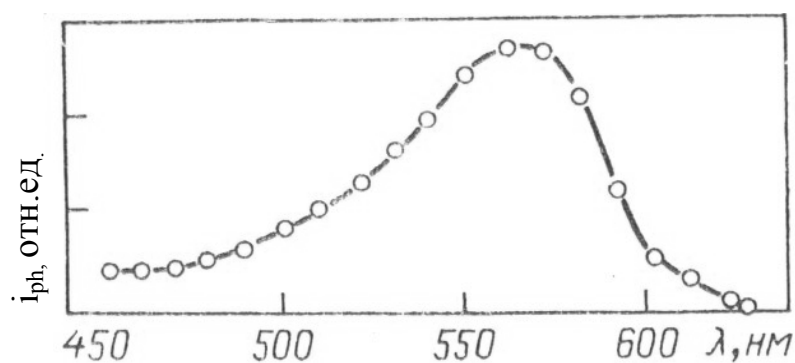


Рис.1.33. Процесс сенсбилизации полупроводника  $\text{TiO}_2$  бипиридилным комплексом рутения  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в водном растворе (pH=10) (край валентной зоны  $\text{TiO}_2$  не показан; S и  $\text{S}^+$  – восстановленная и окисленная формы красителя)

Таким образом, в ячейке протекает фототок, причем под действием более длинноволнового света по сравнению с областью собственного поглощения света диоксидом титана (рис.1.34).

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, поэтому «работает» только та часть красителя, которая адсорбировалась на электроде. Так как его толщина невелика, то поглощение света невелико и квантовый выход сенсibilизированного фототока невелик, не более 1%. Поэтому сенсibilизация обычно применяется там, где не обязательно полное использование энергии света, например 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.1.34. Спектр фототока электрода из  $TiO_2$ , сенсibilизированного к видимому свету с помощью  $Ru(bpy)^{2+}_3$**

Люминесцирующие системы используются для создания высокочувствительных и высокоизбирательных фотосенсоров. В последние годы для этого используется метод молекулярного импретинга [41]. Метод основан на синтезе сильно сшитого полимера в присутствии темплатов (молекула-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, детекти-

рования органических и биологически активных веществ в жидких средах и т.д. [42].

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 [43]. Так, при взаимодействии красителя Нильского красного ( $-8-(\text{диэтиламино})-12\text{H}-10\text{-окса}-5\text{-азатетрафен}-12-$ ) с органическими растворителями возникают выраженные сольватохромные эффекты.

Этот люминофор является перспективным, его 2 - метакрилоилокси-производное при проведении затравочной эмульсионной полимеризации стирола с дивинилбензолом позволяет сформировать полимеры с молекулярными отпечатками, которые изменяют свой спектр люминесценции в парах бензола (рис.1.35).



**Рис.1.35. Строение сшитой полимерной частицы типа ядро – оболочка с молекулярными отпечатками органических соединений и ковалентно связанными люминофорами в оболочке**

Среди известных сенсоров для обнаружения ионов металлов большинство основано на краун-эфирах, криптандах, их аналогов или на супрамолекулах на основе сопряженных систем. Последние обладают высо-

кой чувствительностью и базируются на политиофенах, полипирролах, их производных и других сопряженных полимерах.

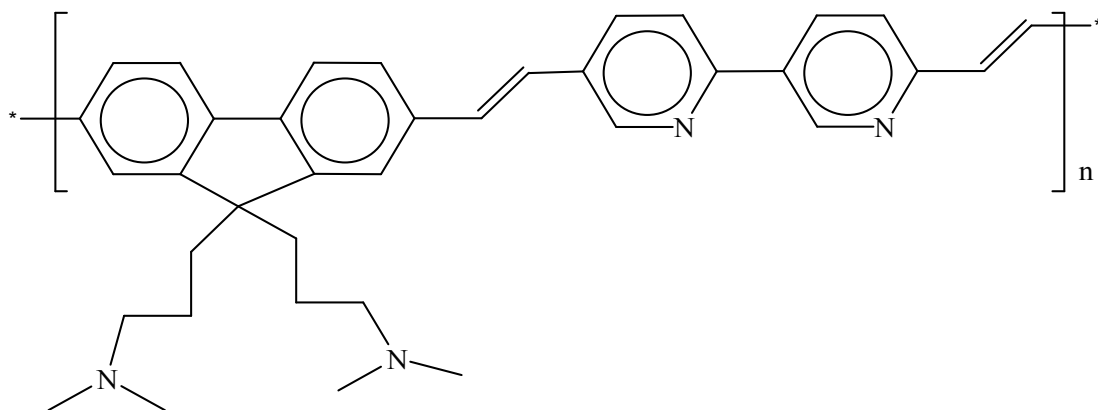
Эти рецепторы хорошо работают с ионами щелочных металлов, но имеют существенные ограничения при анализе других ионов, например, d-металлов. В работе [35] предложен подход по использованию бипиридил-сопряженных полимеров в качестве хемосенсоров для ионов переходных металлов.

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.

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 изменения. Если ион координирует с бипиридилем с образованием внутрикомплексного 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 [35] предложены бипиридилсодержащие полифлуоренэтилены следующего строения, например





## 1.12. Сенсibilизация 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 - винилкарбазола (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 fotocувствительности КПЗ наложен спектр fotocувствительности ПВК.

Общая энергетическая схема сенсibilизированной передачи энергии (г), а также передачи электрона (а, б, в) молекулой красителя фотопроводнику представлена на рис.1.36.

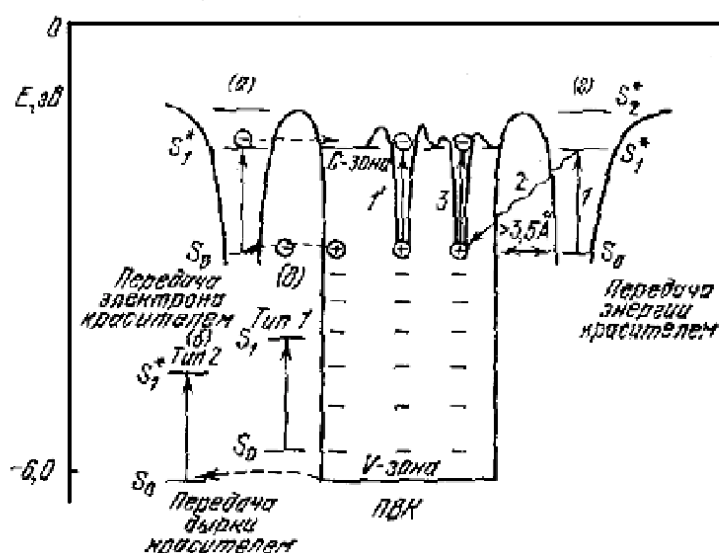


Рис.1.36. Общая энергетическая схема сенсibilизированной передачи энергии (г); передачи электрона (а, б, в) молекулой красителя фотопроводнику

### 1.13. Ускорение фоторазрушения полимеров

Постановка задачи ускорения фоторазрушения материала связана с требованием экологичности таких материалов, как упаковочные материалы, тара, 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 в значительно большем количестве и чувствительность полимеров к свету расширяется в длинноволновую область. По механизму действия такие добавки подразделяются на две группы:

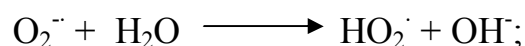
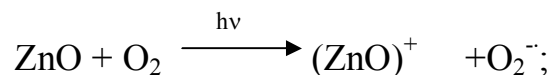
– фотоинициаторы - это соединения, которые разлагаются на свободные радикалы, инициируют при фотовозбуждении темповые радикальные реакции;

– фотосенсибилизаторы - это вещества, поглощающие кванты света, и не дающие избыточную энергию макромолекулам полимера или молекулярному кислороду, превращая его в активный синглетный.

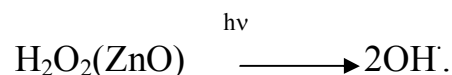
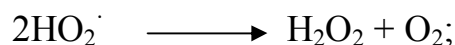
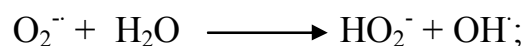
Резкой границы между функциями таких веществ нет: часто в зависимости от условий то или иное вещество может быть и фотоинициатором и фотостабилизатором. Это может вызывать некоторую условность и в терминологии, называя все добавки «сенсибилизаторами», а все фотопревращения под их действием – «сенсибилизацией». Требования к таким веществам в принципе также как и к светостабилизаторам, описаны 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.

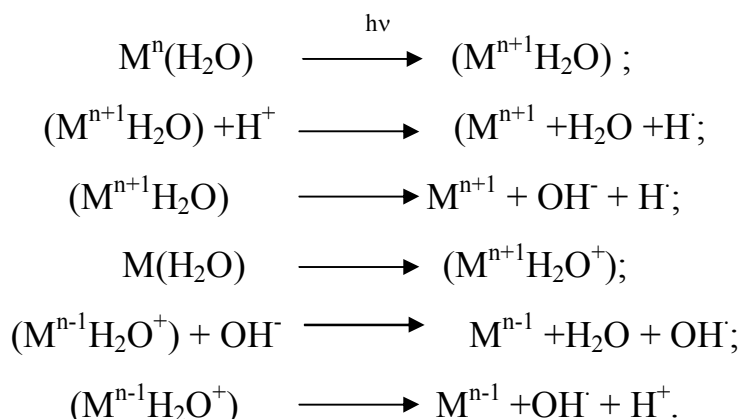
Так, в присутствии ZnO и TiO<sub>2</sub> волокна из нейлона 6,6 значительно быстрее разрушаются под действием света. Механизм их действия основан на их полупроводниковых свойствах:



или

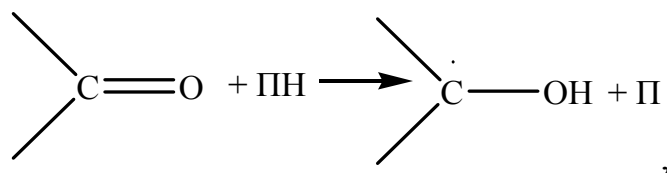


Соли d-металлов ускоряюще действуют на фотодеструкцию полимеров по окислительно-восстановительному механизму:



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

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



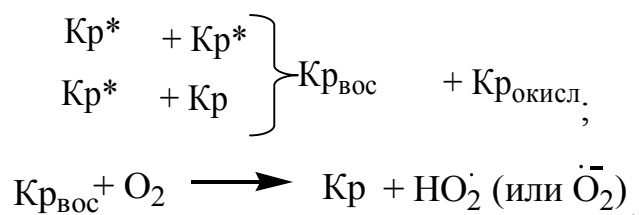
а, кроме того, передавать энергию на молекулу кислорода, превращая его в синглетное состояние. Так, добавка бензофенона уменьшает время жизни полипропилена в 3 раза, добавка такого же количества антрахинона – в 2 раза.

Фотодеструкцию увеличивают и за счет увеличения числа карбонильных групп.

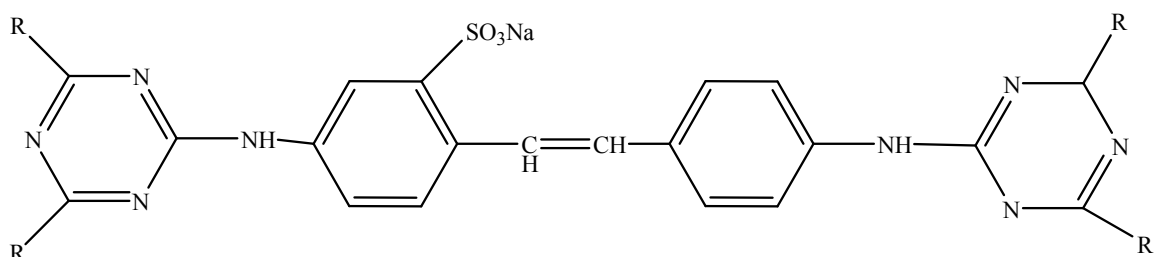
Красители также способствуют фотодеструкции полимеров, например кубовые. Механизм заключается, по мнению одних авторов, в переносе энергии возбуждения с красителем на целлюлозный субстрат, а по мнению других, на молекулу кислорода с образованием синглетного кислорода  $^1O_2$ . Кроме того, обосновываются 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 ресорбции флуоресценции



#### 1.14. Фотолитография

Важной технологической операцией в производстве печатных форм в полиграфии или полупроводниковых схем в радиоэлектронной промышленности является создание рельефного изображения на поверхности. Это же применяется при изготовлении шаблонов в текстильной промышленности. Основным способом его многократного тиражирования является фотолитография.

Способ литографии 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 рисунок шаблона перенести на подложку, что и делается многократно [44].

В последние десятилетия получило широкое применение полимеров для изготовления микросхем. Классической схемой в фотолитографии является применение желатины, обработанной 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 практически применяют только полимеры из-за их способности образовывать пленки и покрытия и из-за легкости

изменять эти свойства. Полимеры обычно линейны, а толщину пленки можно регулировать, растворяя их в летучих растворителях. На рис.1.37 приведена схема процессов, применяемых при получении изображений.

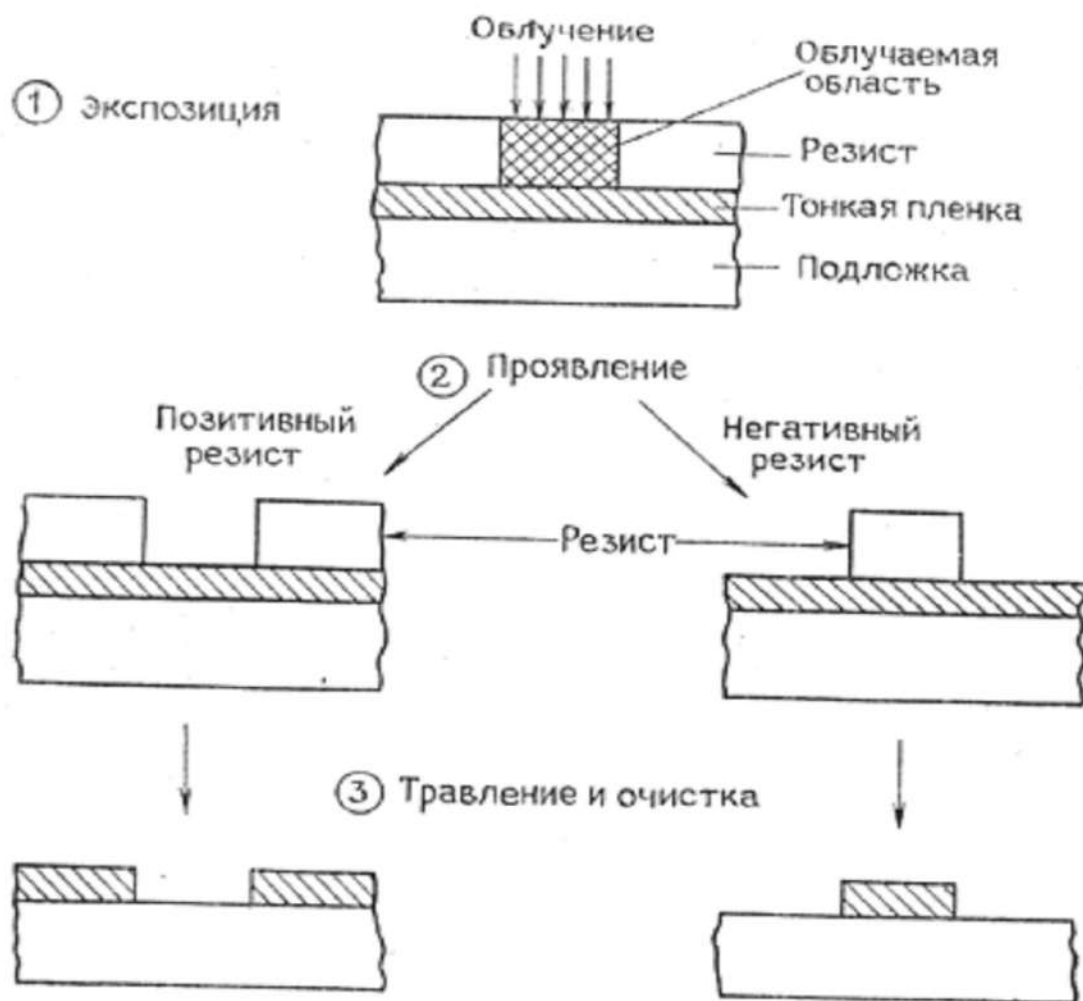
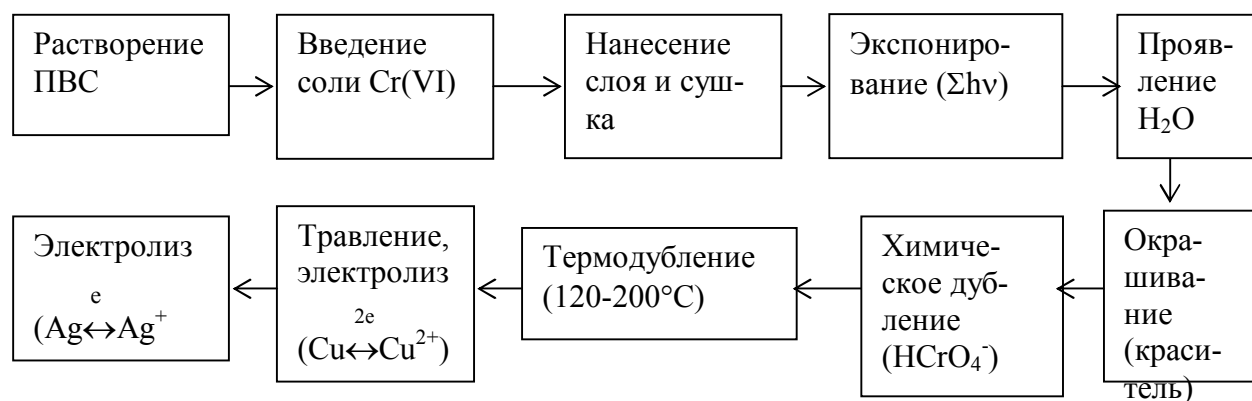


Рис.1.37. Схема микролитографического процесса

В дальнейшем в качестве полимерного связующего использовались другие высокомолекулярные соединения (альбумин, шеллах, 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.1.38.



**Рис.1.38. Технологическая схема применения фоторезиста**

В виде пленочного материала используется пигментная бумага, имеющая слой желатины с диспергированным в ней пигментом. В составе для производства пигментных бумаг содержатся также поверхностно-активные вещества, пластификаторы и другие добавки. В желатиновом слое 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.1.39).

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

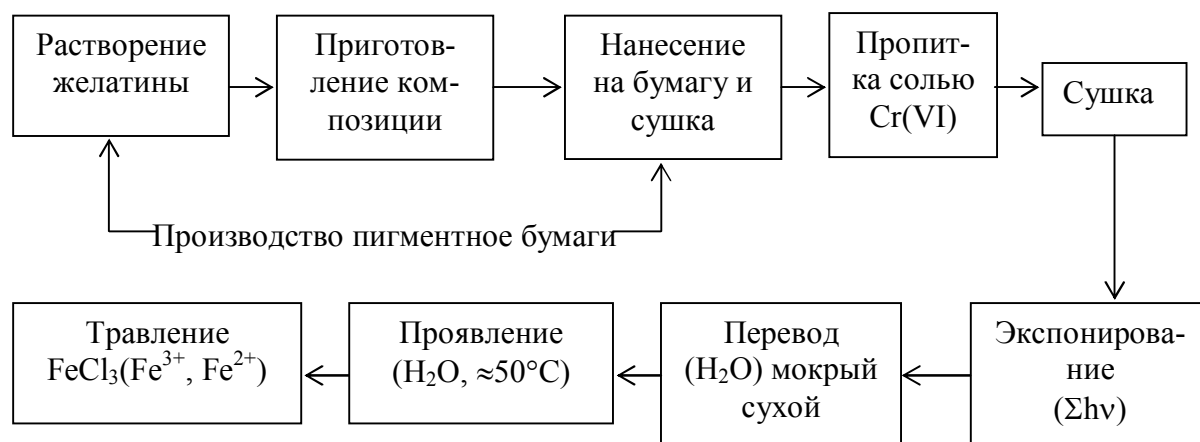
При получении фазовых и рельефно-фазовых голограмм процесс проявления состоит в обработке водными растворами и изопропанолом (рис. 1.40).

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

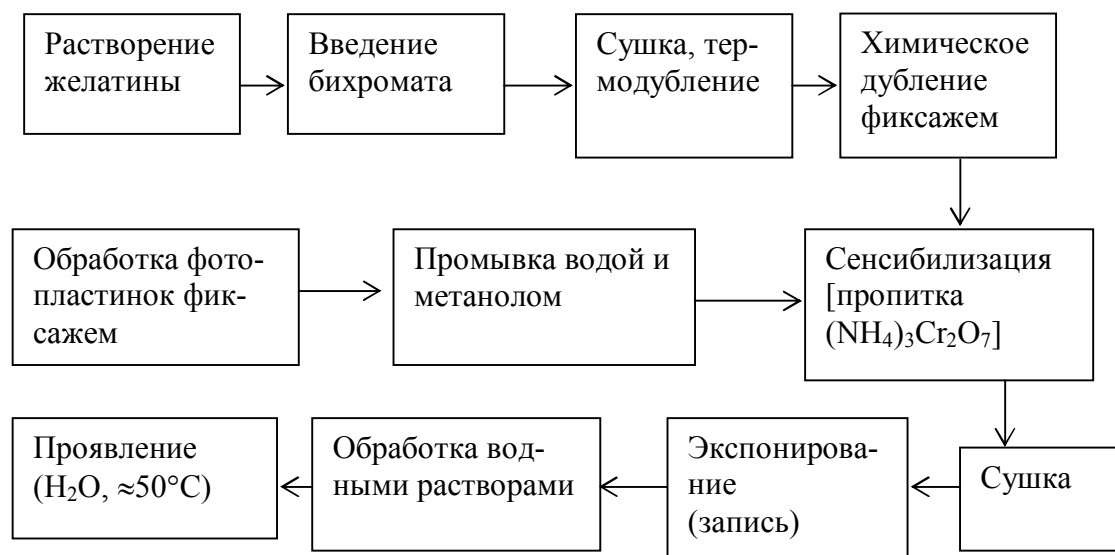
Негативные резисты включают синтетический полимер, содержащий бифункциональный азид:



где X – содержит ароматическую группу, составляющую часть сопряженной системы, обладающей необходимым спектром поглощения в видимой или ближней ультрафиолетовой области.

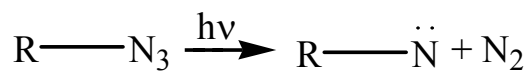


**Рис. 1.39. Технологическая схема для изготовления форм глубокой и трафаретной печати**

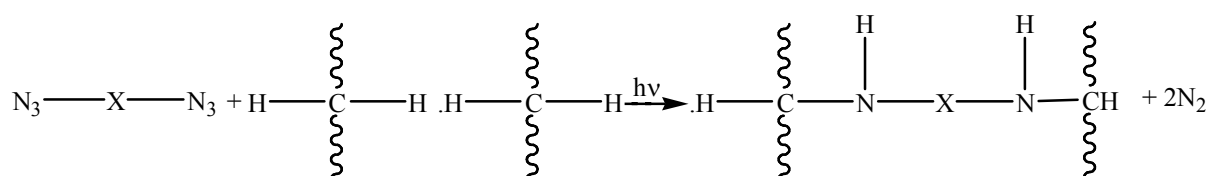


**Рис. 1.40. Получение фазовых и рельефно- фазовых голограмм**

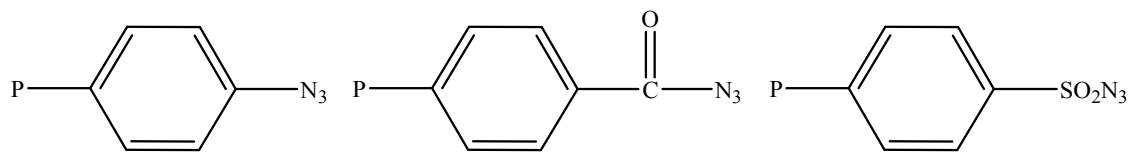
При возбуждении светом азиды теряют две молекулы азота с образованием нитрена:



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

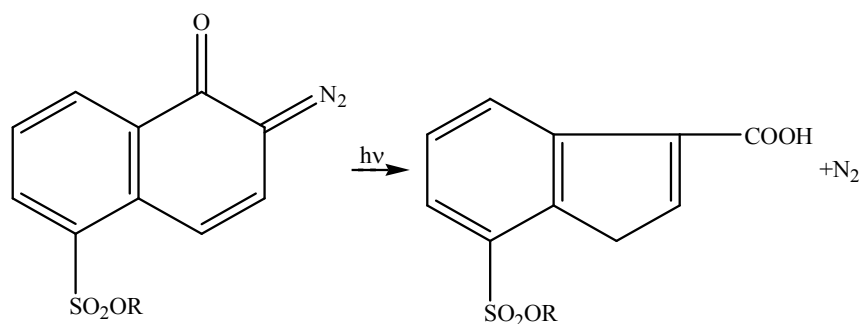


Недостатками такой технологии можно считать их чувствительность к кислороду, невозможность давать тонкие линии. Для поперечного связывания виниловых полимеров можно использовать такие реагенты, как ароматические азиды, карбоазиды и сульфоназиды:



где Р – полимерная цепь.

Позитивные резисты основаны на фотохимическом превращении О - диазокетона в карбоновую кислоту в присутствии полимерной матрицы. Полимером служит гидрофобный фенольный полимер. Необлученная смесь полимера и диазокетона нерастворима 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 присутствия полярных карбоксильных групп и более растворимой в щелочном проявителе. Преимуществом позитивных резистов является то, 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.

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



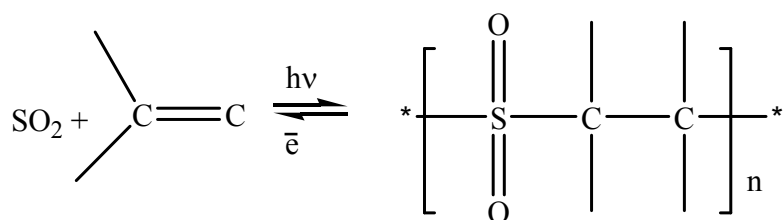
где  $n/\sin U$  – числовая апертура.

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 излучения с разрешением 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. Эти полимеры имеют то преимущество, что начальный разрыв молекулярного остова инициирует последующую деполимеризацию, что обеспечивает существенный выигрыш в чувствительности и хорошее молекулярновесовое разделение облученного и необлученного материала



Важную роль играет точность рисунка при его миниатюризации, фактически до нанометров. Набухание при этом должно быть минимальным с высокой термостабильностью и хорошей адгезией.

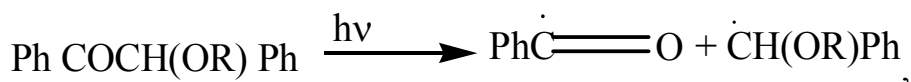
Все полимерные композиции для фотолитографии можно разделить на две группы:

- рельеф создается за счет защищенных шаблоном участков полимера; меняется растворимость, и рельеф повторяет рисунок шаблона. Поэтому такой рисунок называется позитивным;

- в процессе фотореакции полимера происходит образование трехмерной сетки, воспроизводится рисунок пробельных элементов шаблона, т.е. получают обратное или, говорят, 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.

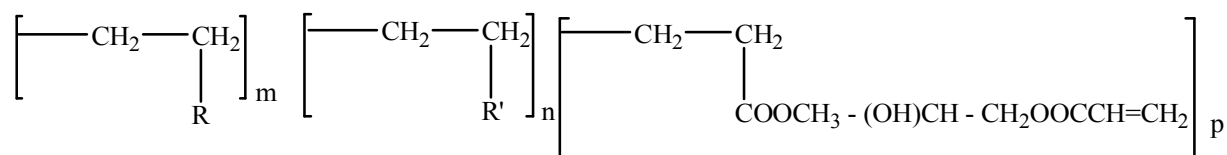
Под действием света фотоинициатор (алкильный эфир бензоина) – расщепляется с высоким квантовым выходом



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 втор-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 акрилатной смолы:



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 (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) с гидрофильными природными веществами, например: альбумины, желатина, шеллак, гуммиарабик, камеди сибирской лиственницы, вишневой камеди, декстрина. Химический состав их достаточно сложный. Например, шеллак состоит из сложных эфиров и лактонов алифатических гидроксикислот и сесквитерперкеновых кислот, имеющих C<sub>15</sub> – C<sub>16</sub> и от 1 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. Ино-

гда водный раствор полимера и солей хромовой кислоты наносят на поверхность листа металла.

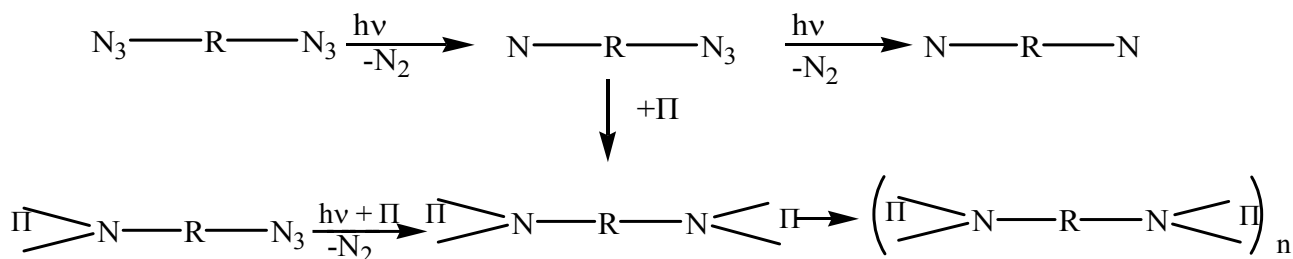
После экспонирования – светового дублирования полимеров – полученное изображение проявляют водой, недублированная часть полимера переходит в раствор, и образующийся рельеф используют либо как печатную форму, либо как элемент рисунка при печати текстильных материалов.

При дублировании используют 3,5 ч 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 20%-ного этанола.

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. Реакция происходит в темноте, но на свету она 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  $\text{HCl}$  с последующей заменой диазогруппы на азидогруппу. Можно получить ацеталь – аминобензальдегида с помощью ПВС, его диазотируют и вместо диазогруппы вводят азидную группу. Такая композиция устойчива и ее используют для изготовления печатных плат глубокого травления для радиоэлектронной промышленности и для литографических офсетных пластин.

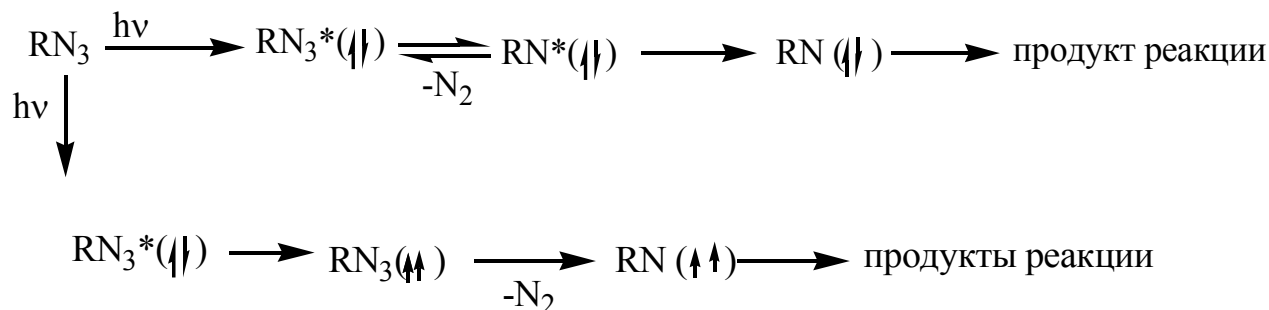
Распространенными являются 15–30% растворы полиизопреновых циклокаучуков в ароматических углеводородах, содержащих 0,5–0,75% полимеризованного 1, 2, 2, 2 – тетрахлорэтилметакрилата, очувствленного 2, 6 – бис (4азидобензилиден) – 4 – метилциклогексаноном. Механизм следующий:



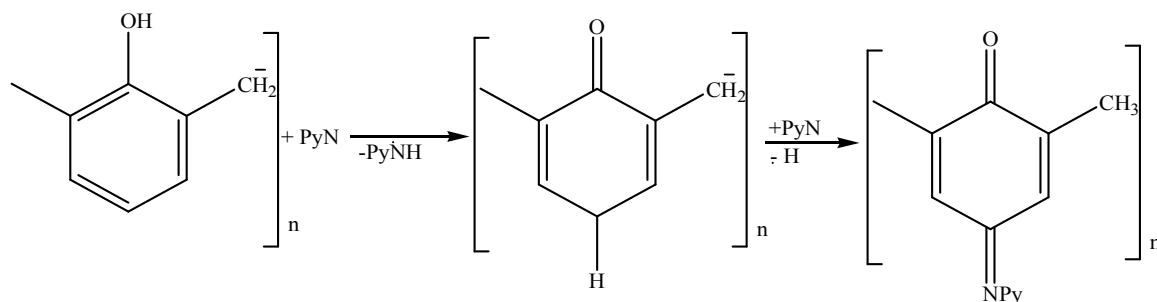
где  $\Pi$  – полимер.

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:

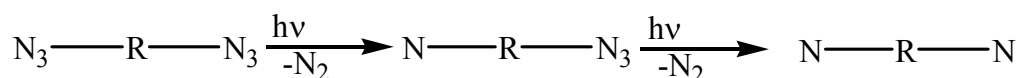


где  $P_y$  – пиренил.

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 интермедиата – 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 другие в цепи, связывающие два ароматических ядра.

Наибольший практический интерес представляют соединения второй группы.

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

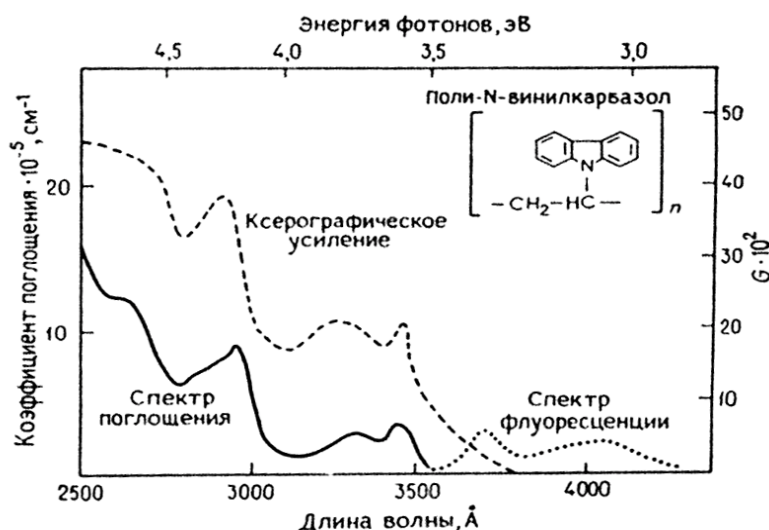
Экспонирование осуществляется потоком электронов из фотокатода, у которой имеется рисунок, создаваемый при засветке катода УФ-светом через маску. Для получения маски электроны создают изображение с помощью набора точек, т.е. растровым способом. В качестве полимера широко распространен полиметилметакрилат с молекулярной массой 1000000 Да, а также их сополимеры с метакриловой кислотой, циклокаучук с добавкой N-фенилмалеинимида.

**Ксерокопирование.** Поли – N – винилкарбазол часто используется в ксерографии. Это вызвано способностью этого и других полимеров при освещении генерировать заряженные частицы, которые могут мигрировать под действием электрического поля и таким образом проводить электричество. В отсутствие света такие, да и большинство других полимеров, за исключением некоторых, 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 молекулы 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, что бы 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 [45].

На рис.1.41 показано, что зависимость спектра фототока (ксерографического усиления) от длины волны почти совпадает с аналогичной зависимостью спектра поглощения полимера.



**Рис.1.41. Спектры поглощения, флуоресценции и фототока (выраженного как ксерографическое усиление) для пленки толщиной 7,6 мкм из поли – N - винил-карбазола. Приложенное напряжение 630 В. Изображение на освещенной поверхности позитивное**

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.

Для промышленного использования в ксерографии поливинилкарбазола и других полимеров является открытием того факта, 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:

- оптическая сенсibilизация. При этом поглощается фотон красителем, который переносит энергию на карбазольное звено полимера (рис.1.42 а, б).

- образование комплекса с переносом заряда, поглощающего в видимой области.

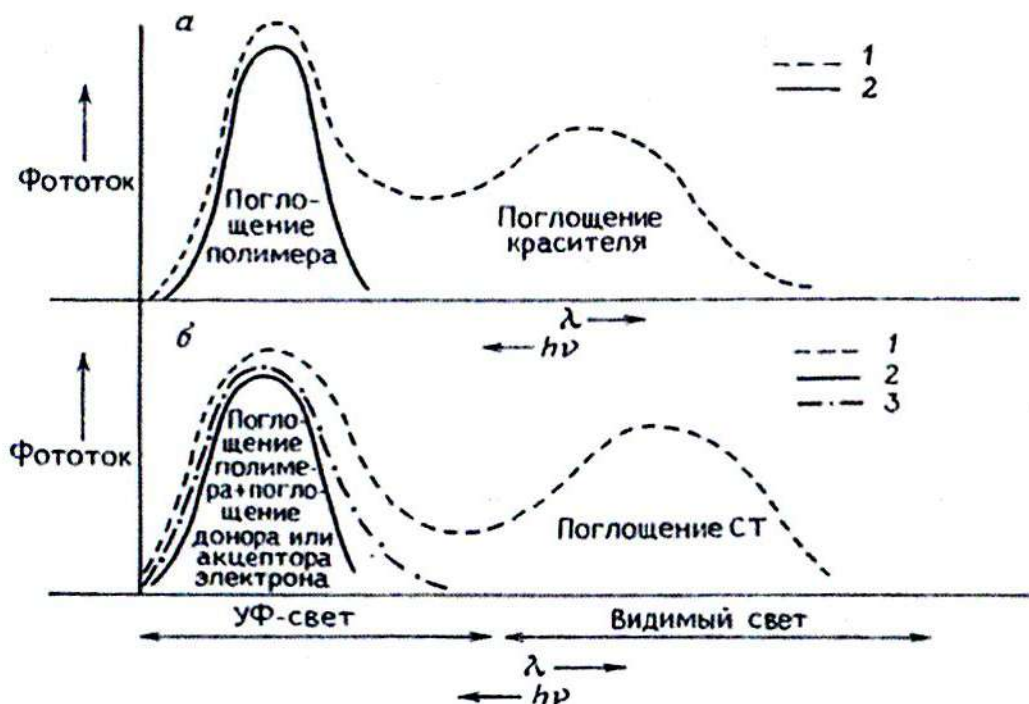


Рис.1.42. Влияние сенсibilизаторов на спектры действия фотопроводимости красителя (а, стабилизатора (б)) в полимерах (1 – сенсibilизированный полимер; 2 – несенсibilизированный полимер; 3 – сенсibilизатор (донор или акцептор))

Схема энергетических уровней показана на рис. 1.43.

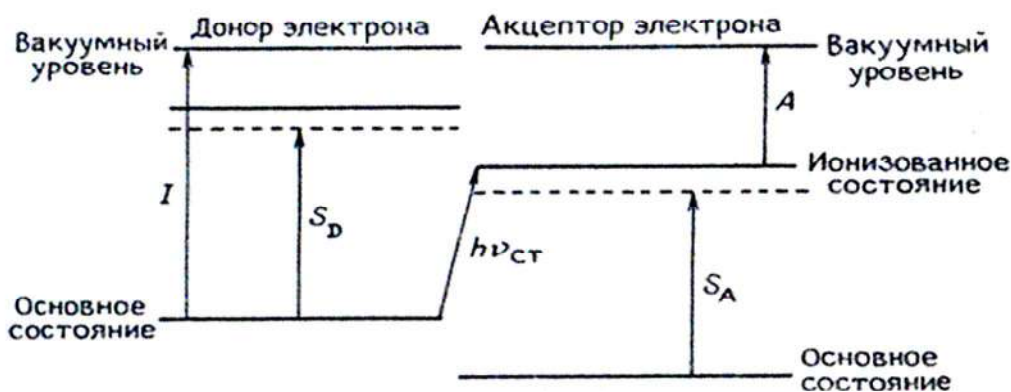


Рис.1.43. Донорно-акцепторные взаимодействия в органических системах (1 – потенциал ионизации донора; A – сродство к электрону акцепторов;  $h\nu_{CT}$  – энергия переноса заряда;  $S_D$  и  $S_A$  – электронные переходы, дающие спектр поглощения донора и акцептора, взятых отдельно)

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

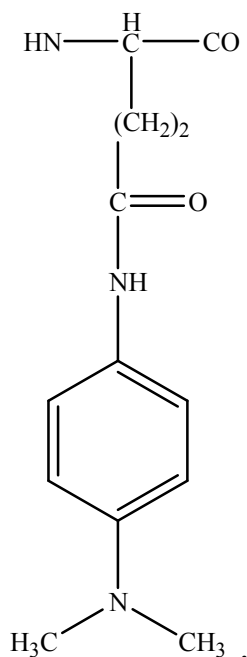
Возбуждают также светом большей длины волны для перевода электрона из донора в состояние, соответствующее положению в молекуле ак-

цептора, т.е. химической сенсibilизацией. Примером может быть добавка к ПВК 1,6 моль% 2, 4, 7 – тринитро – 9флуоренона.

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, сокращающие размер образца примерно на 0,5%. При введении красителя азокрасителя хризоефенина в полимерную мембрану, размеры которой после освещения в течение 10 мин сократились на 1 – 2 %, она восстанавливает свою первоначальную длину в темноте. Азокраситель хризоефенин 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 – диметиамино – N, γ, Д – глутаманалида в жидкости с добавкой тетрабромуглеродом CBr<sub>4</sub> при облучении УФ – светом (λ=360 нм) линейные размеры образца полимера увеличиваются на 35%:

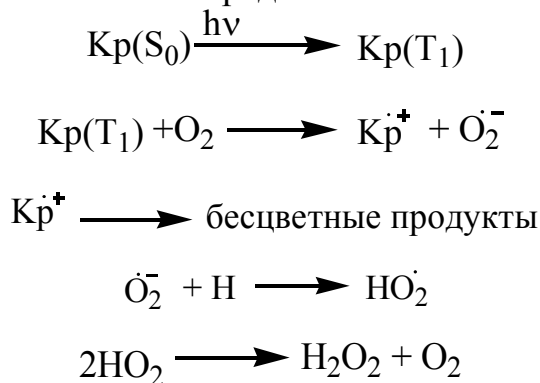


Это вызвано образованием комплекса с переносом заряда, что приводит к ионизации полимерной цепи, а следовательно, к взаимному отталкиванию цепей при их гидратации.



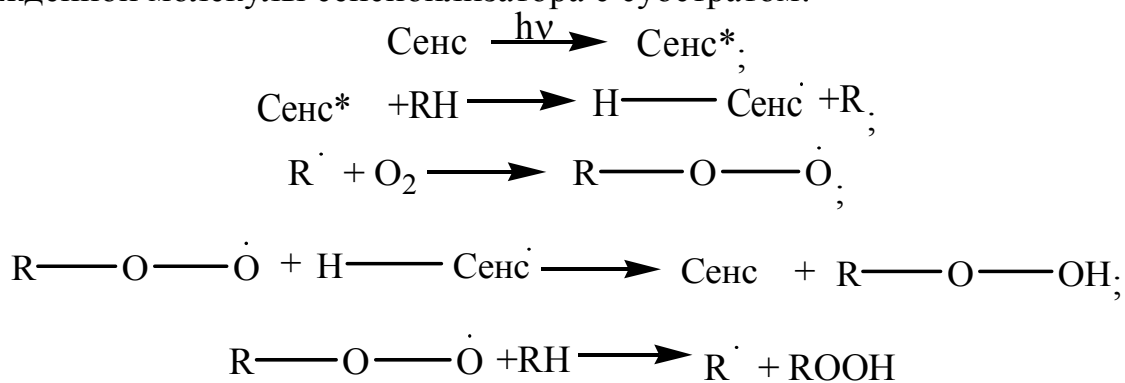
### 1.15. Фоторазрушение красителей

Фотоокисление красителей возникает в кислородсодержащей среде [46]. В возбужденном триплетном состоянии краситель, отдает электрон кислороду с образованием катион-радикала:



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 [47]:

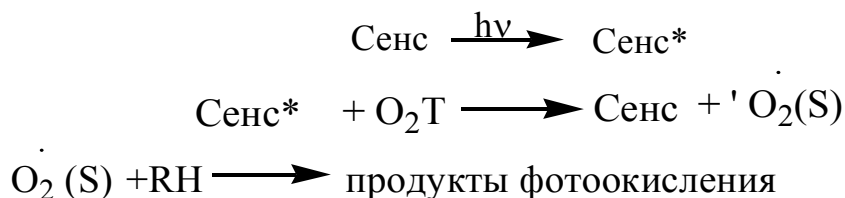


Схема молекулы кислорода в основном (триплетном) и двух возбужденных состояниях приведена на рис.1.44, 1.45, а схема фотохимического получения синглетного кислорода приведена на рис.1.46.

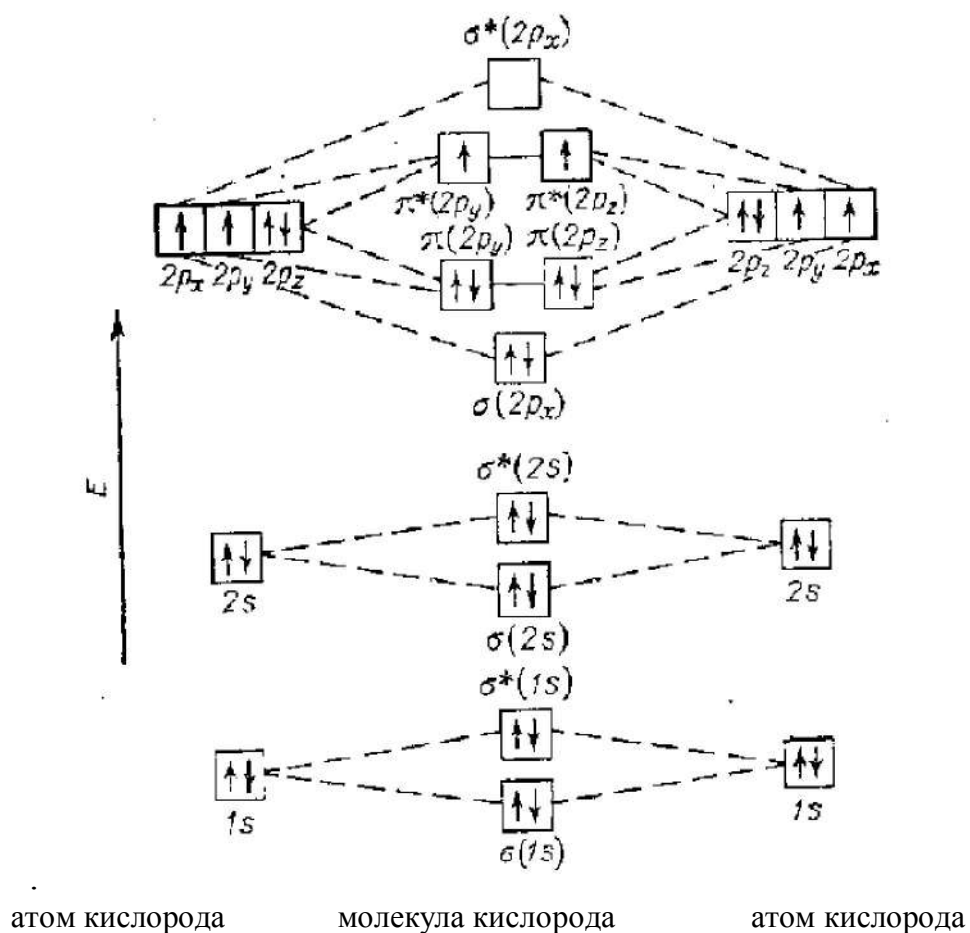


Рис.1.44. Электронная конфигурация молекулы кислорода в основном триплетном состоянии

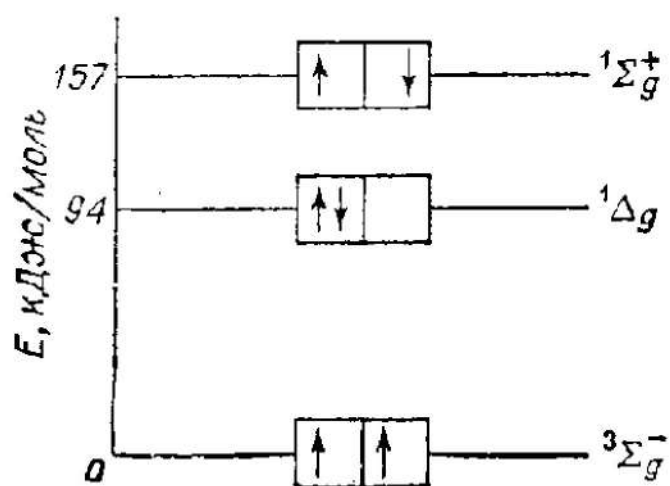


Рис.1.45. Внешние электроны в молекуле кислорода в основном ( $^3\Sigma_g^-$ ) и двух возбужденных ( $^1\Delta_g$ ) и ( $^1\Sigma_g^+$ ) состояниях

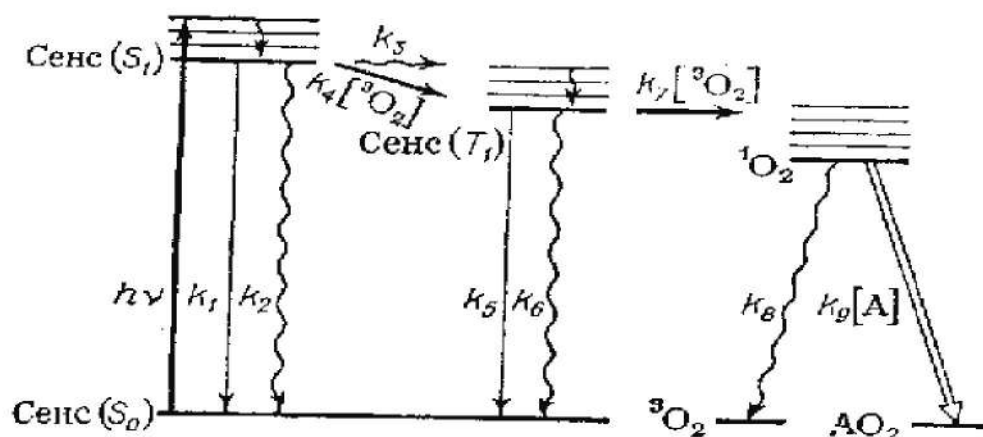
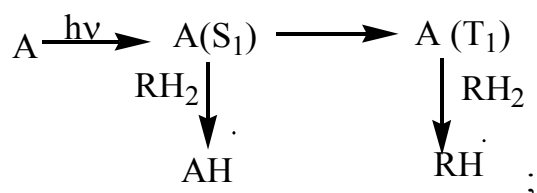
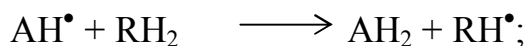
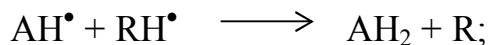


Рис.1.46. Схема фотохимического получения синглетного кислорода

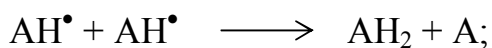
**Фотовосстановление красителей.** Эти процессы можно представить следующими схемами: (A – субстрат, RH – восстановитель или растворитель): В общем виде



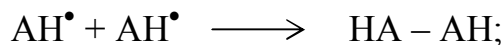
восстановление



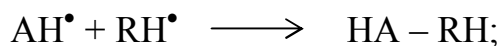
диспропорционирование



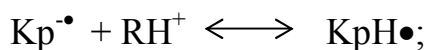
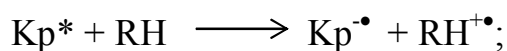
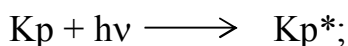
димеризация

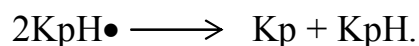


восстановительное присоединение



Под действием света красители восстанавливаются в соответствующие лейкосоединения:





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

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

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 (фотовосстановление и фотоокисление), наименее – полициклохиноновые. Поэтому окраски, полученные с помощью прямых, кислотных, активных, дисперсных красителей с азохромофором, отличаются невысокой, а с помощью кубовых красителей и производных 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 красителей. 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 к полимеру, 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 кра-

сителем на светостойкость окраски не столь существенно и не превышает  $\frac{1}{2}$  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, то это приводит к повышению светостойкости окраски на  $\frac{1}{2}$  - 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 – лучей и видимых лучей спектра. Поэтому светостойкость зависит от распределения красителя по сечению полимера. Если окраска имеет кольцевой характер, то светостойкость ее ниже при прочих равных условиях, чем в случае прокраса по всему сечению полимера.

Светостойкость окраски полимеров по международным стандартам оценивается по восьмибальной шкале. Для этого в стандартных условиях (источник облучения, состав атмосферы, влажность и т.д.) облучают испытуемый образец одновременно с эталонами синей восьмибальной шкалы. Каждый последующий эталон синей шкалы, окрашенный специально подобранными синими красителями отличается от предыдущего повышением 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 пятибальной 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 вверх по шкале выцветает приблизительно в два раза медленнее, чем предыдущий. Поэтому увеличение светостойкости даже на  $\frac{1}{2}$  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 действию не только 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 спектру 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 (Wether - 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. Не ясно, 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, сенсибилизированным, возможно, красителем. Проблема различения 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 азо- соединениях. Можно полагать, что более электроотрицательные, чем Н, 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 прямая на графике должна иметь отрицательный наклон для окислительного механизма и положительный - для восстановительного, что и было получено экспериментально (рис.1.47) [48].

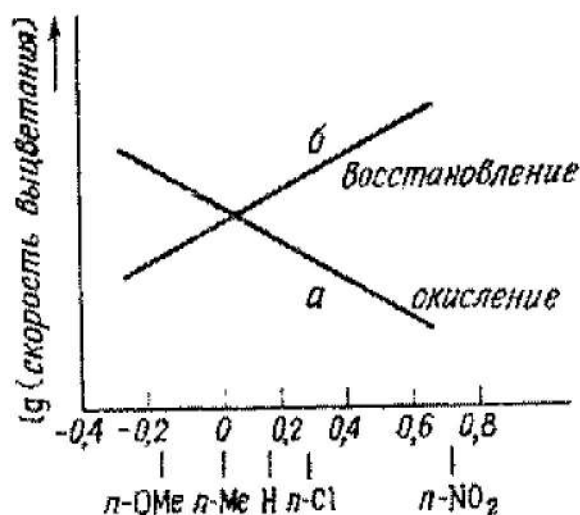
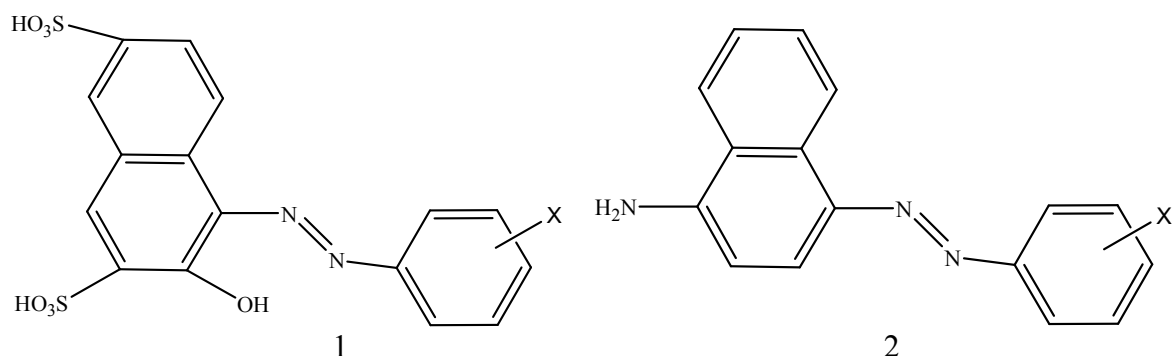


Рис.1.47. Зависимость логарифма скорости выцветания моноазокрасителей от константы Гаммета ( $\sigma$ ). В случае варьирования заместителя в *пара*-положении фенила: а- окисляющий субстрат; б- восстанавливающий субстрата

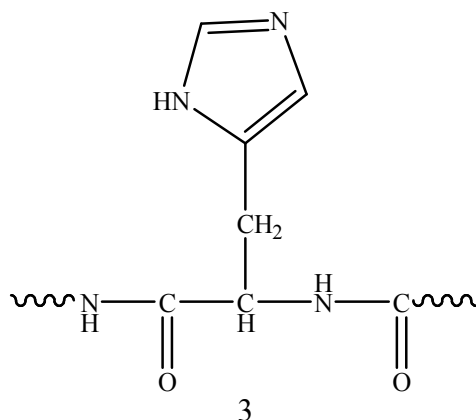
На шерсти азосоединения 1 выцветают по восстановительному механизму, поскольку наблюдается положительный наклон прямой. Однако на ацетате целлюлозы для красителей 2 наблюдается отрицательный наклон прямой, что указывает на окислительный механизм выцветания.



Впоследствии эти данные были подтверждены другими работами. Эти исследования показывают, что существуют 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. на 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 нитро- группы, на полиамидном волокне восстанавливаются:

При окислительном механизме небелковые волокна, по-видимому, не играют существенной роли в фоторазрушении красителя; но существуют убедительные доказательства того, что белковые волокна участвуют

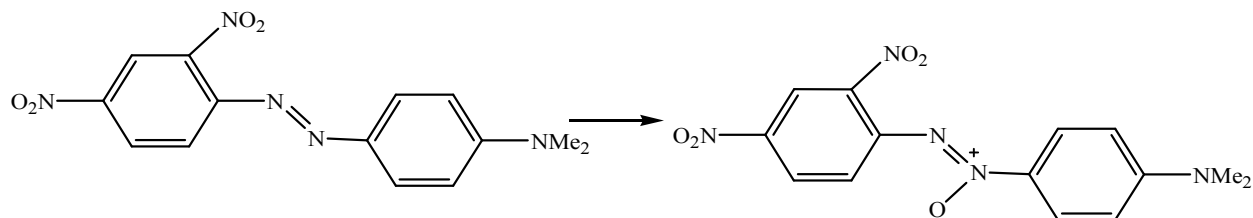
на некоторых стадиях в восстановительном выцветании. В частности, остатки гистидина (3) в молекуле белка непосредственно участвуют в восстановительном процессе, возможно, на какой-то ранней стадии.



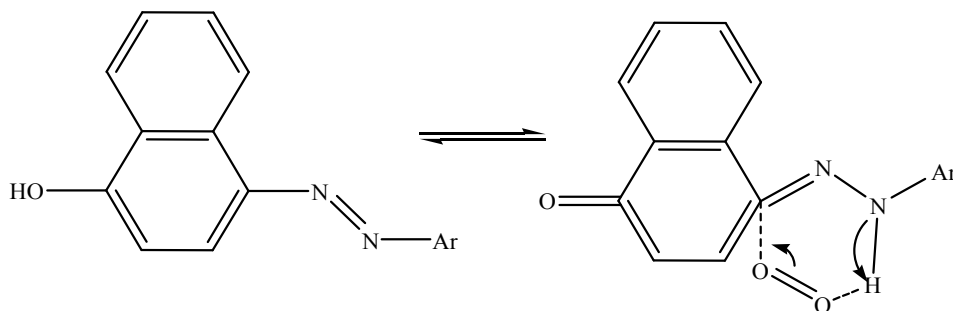
Это подтверждается тем, что восстановительное выцветание может происходить и на небелковом волокне, импрегнированном гистидином.

Как говорилось выше, кислород заметно ускоряет выцветание красителей на небелковых волокнах, и отсюда, естественно, можно прийти к заключению, что фотореакция включает стадию окисления.

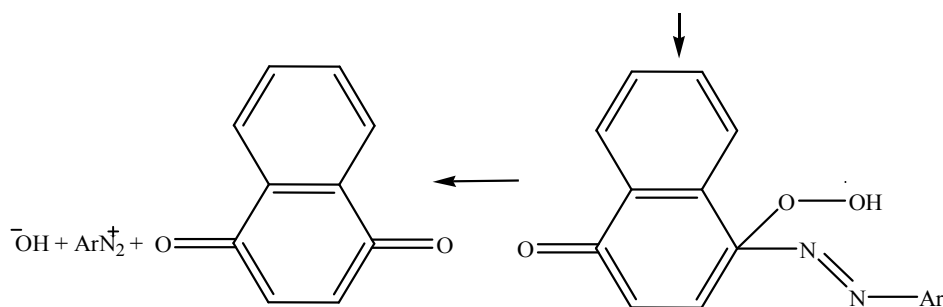
Предполагалось, что кислород участвует в превращении азогруппы в азоксигруппу. Однако эксперименты не подтверждают это в качестве общего механизма. Точно известен лишь один пример такой реакции.



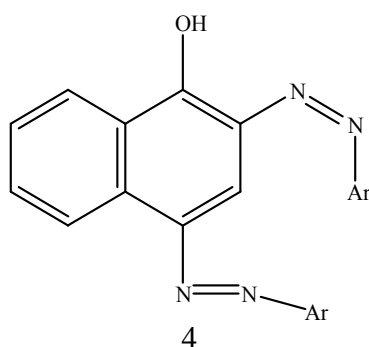
Затем были предложены более вероятные механизмы, которые, по-видимому, являются общими. Первый из них касается азокрасителей, склонных к азо-гидразонной таутомерии. В этих случаях фотодеструкция протекает, вероятно, с гидразонной формой, а не азо-формой.



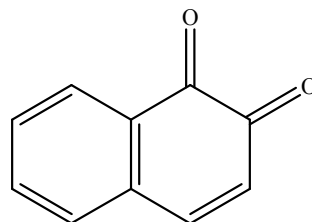
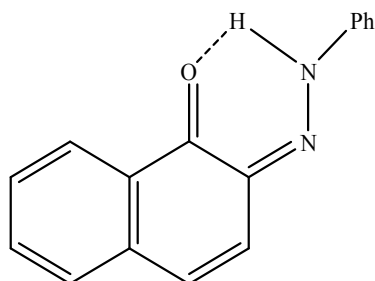




На примере показано, что этот механизм предполагает первоначальную атаку гидразонной формы синглетным кислородом. При этом синглетный кислород может образоваться благодаря сенсбилизации красителем основного состояния триплетного кислорода, хотя сенсбилизацию могут вызывать и другие молекулы (например, кетоны). Молекула активного синглетного кислорода затем участвует в термически разрешенном  $\pi\pi$ -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 азонатола со свободной арилдиазониевой солью, образовавшейся при разложении пероксида.



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

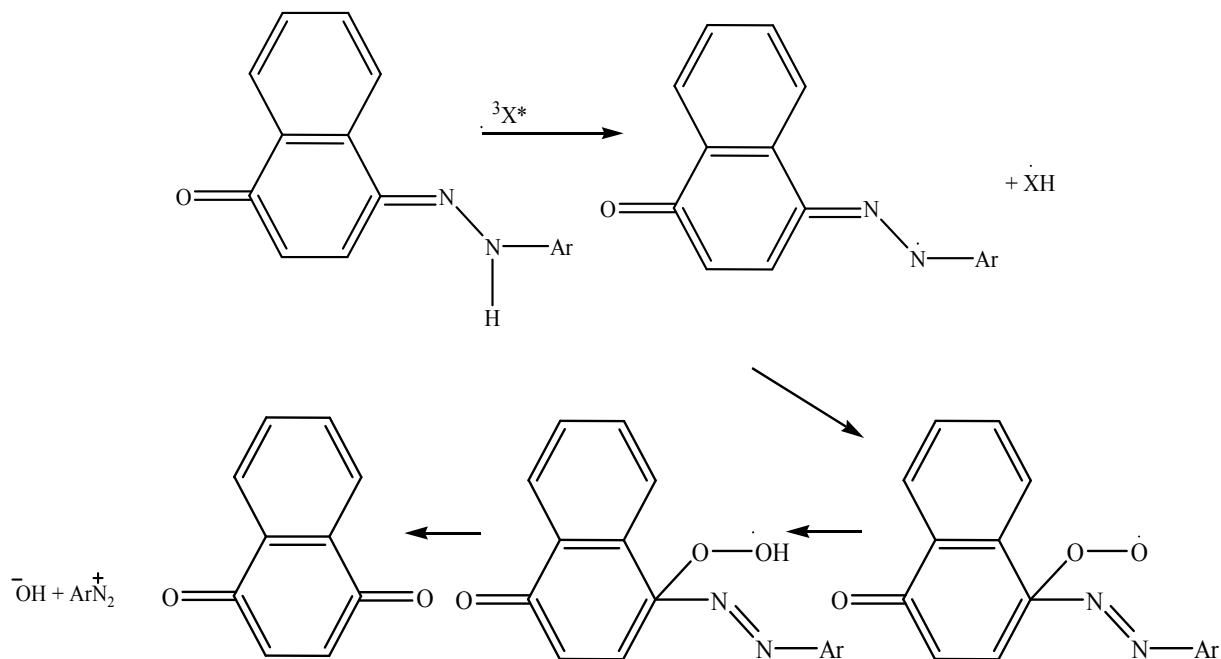


Имеются и другие наблюдения, подтверждающие общий механизм; приведенный на схеме выше, а именно: 1) синглетный кислород, образовавшийся не фотолитически, вызывает аналогичную реакцию, 2) сенсби-

лизаторы синглетного кислорода промотируют реакцию и 3) тушители подавляют выцветание.

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

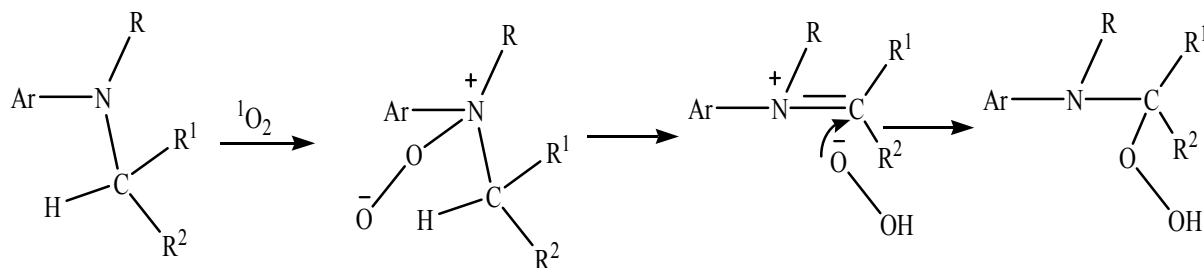
Другой механизм, не требующий участия синглетного кислорода, можно проиллюстрировать на примере 4-арилазнафтолов.

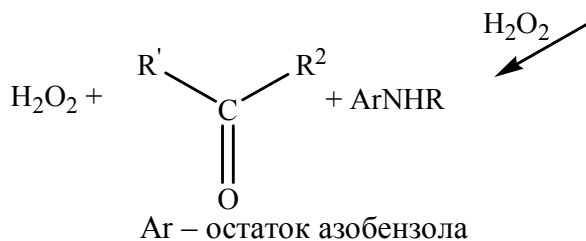


Этот механизм работает в тех случаях, когда краситель устойчив к атаке синглетного кислорода либо когда имеются факторы, промотирующие протекание реакции по этому механизму, например, способствующие образованию радикалов.

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:



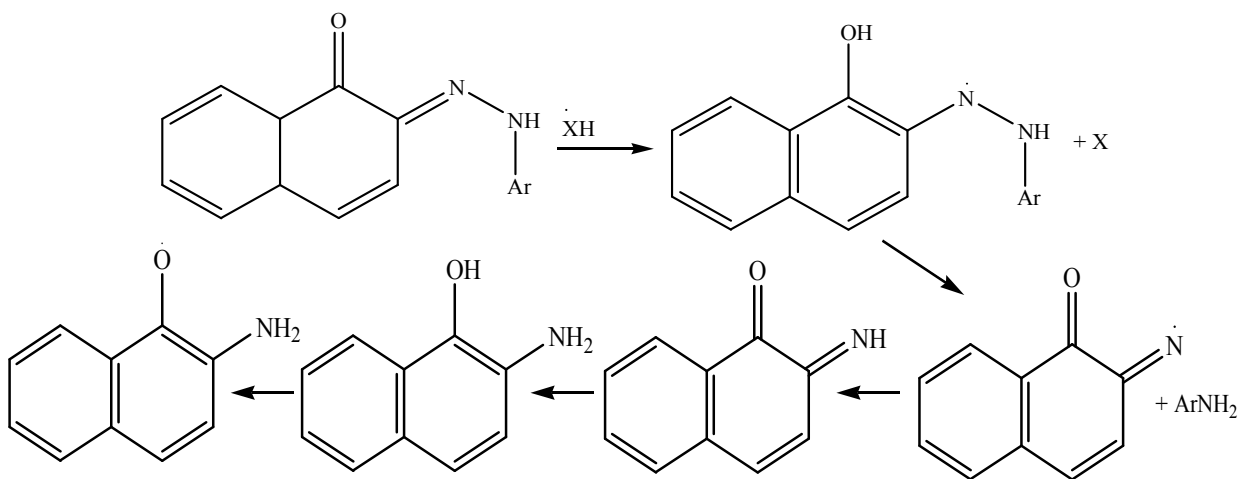


Он начинается с окислительного разрыва связи C–N с последующим освобождением пероксида водорода. Образовавшийся пероксид водорода может затем реагировать с азохромогеном, в результате чего получается сложная смесь продуктов реакции. Она подтверждается известными данными о светопрочности азокрасителей: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

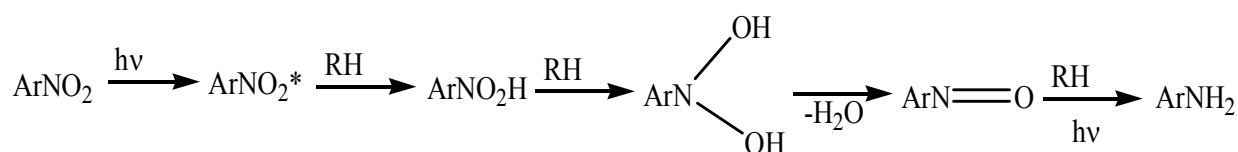
Восстановительный механизм доминирует в случае некоторых красителей на полипропилене в отсутствие кислорода. Но даже при наличии кислорода красители на белковых волокнах выцветают по восстановительному механизму. Решающую роль в этом изменении механизма, по-видимому, выполняет гистидин, который играет 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.



Азокрасители, содержащие нитрогруппы, имеют аномально низкую светопрочность на полиамидных волокнах (найлоне). Для объяснения этой аномалии был предложен восстановительный механизм со схемой, согласующиеся 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 также 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, именно:

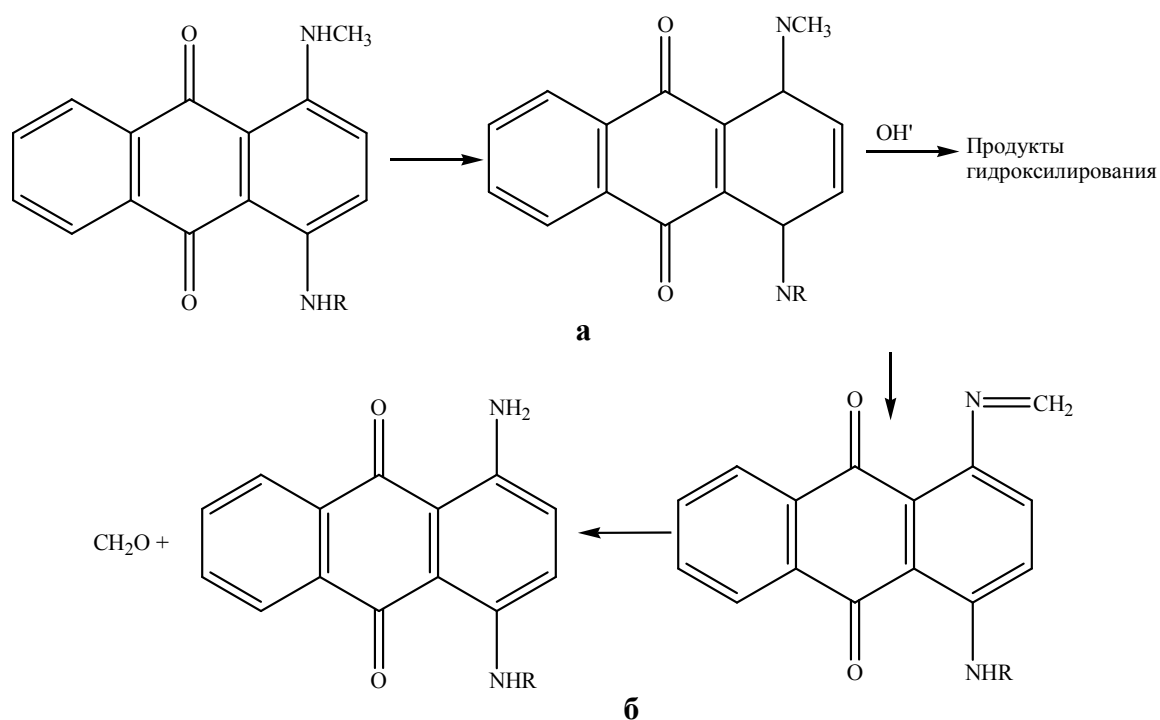
- металл защищает благодаря как пространственным, так и электронным факторам атомы азота азо-гидразогрупп от атаки, например, синглетного кислорода,
- металл способствует агрегированию красителей, что приводит к повышению светопрочности.

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. Далее, не всегда бывает так, что если один класс красителей показывает повышение светопрочностей 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 аминантрахиноны 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 того, что образуется промежуточное соединение. Однако справедлив также и механизм, предложенный при дезалкилировании аминазокрасителей. Поскольку это окислительный механизм, можно ожидать, что он, скорее, будет иметь место на небелковых волокнах, чем на нейлоне. Это предположение подтверждается тем, что некоторые антрахиноновые красители действительно быстрее выцветают на полиэфирном волокне, чем на нейлоне.

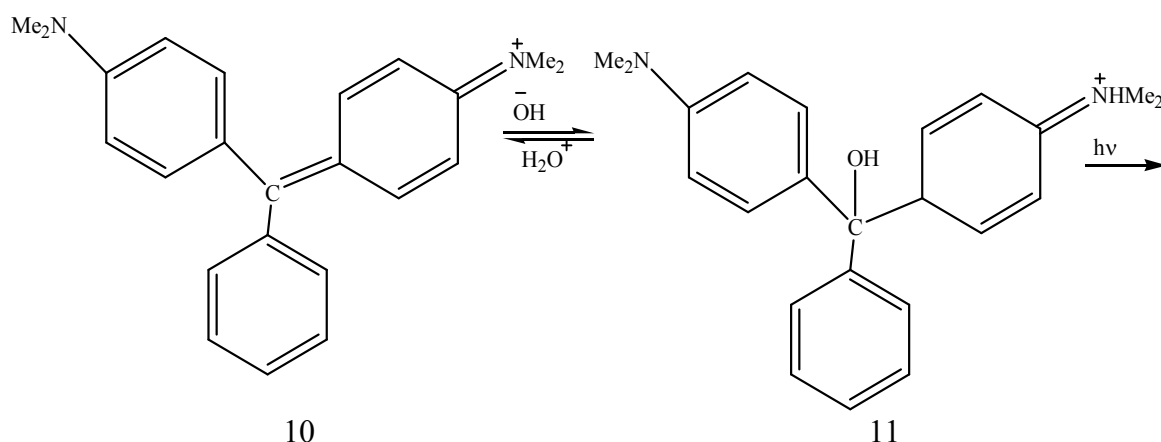
Методы повышения светопрочности аминантрахиноновых красителей почти всегда в качестве первой меры включают исключение алкиламиногруппы, что приводит к желаемым результатам. Антрахиноновые красители, содержащие, например, первичные аминогруппы, ариламиногруппы и группы, легко образующие водородную связь,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

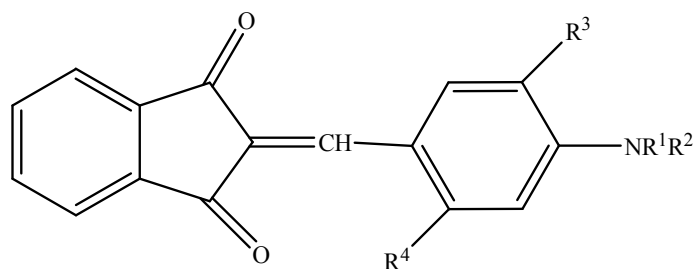
Вода и особенно кислород играют большую роль в снижении светопрочности арилкарбониевых красителей. Эксперименты на триарилкарбониевых красителях, например Малахитовом зеленом 10, показывают, что имеются два механизма, и оба они применимы ко всем арилкарбониевым красителям. Первый – механизм дезалкилирования, весьма сходный с тем, который был в случае антрахиноновых красителей и аминокрасителей. 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 сульфотилованном хлопке, чем на карбоксиэтилированном. 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, а от легкости их гомолиза. Так, известно, что карбоксильная группа значительно легче образует радикалы, чем сульфогруппа, и радикальный механизм,

инициируемый карбокси–радикалом, также может объяснить различие в светопрочности.

Подобно арилкарбониевым красителям, полиметиновые и цианиновые красители обладают низкой светопрочностью на всех волокнах, кроме полиакрилонитрильного. Об их механизме выцветания известно сравнительно немного, но, во всяком случае, можно предположить, что выцветание протекает по окислительному механизму. Например, светопрочность красителя 12 уменьшается при введении электронодонорных групп, таких, как –OMe:

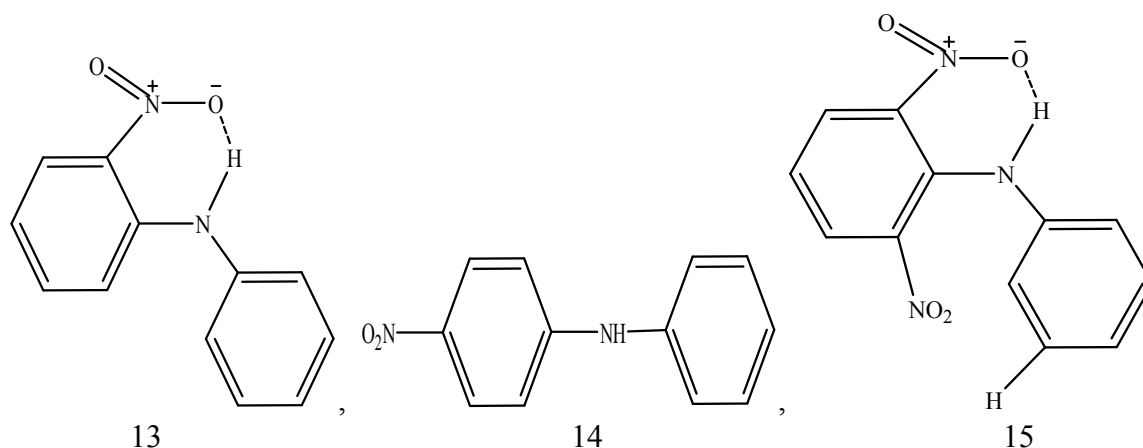


12

Однако из этого общего правила есть много исключений, и необходимы дальнейшие исследования. По окислительному механизму протекает, по-видимому, и выцветание индигоидных красителей. Доказательством служит тот факт, что после облучения красителей индиго и тетраброминдиго на хлопке были выделены соответственно изатин и дибромизатин. Это свидетельствует о том, что в реакции выцветания участвует синглетный кислород.

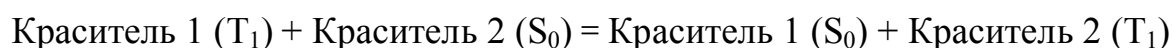
У некоторых красителей светопрочность возрастает, когда возможно образование водородной связи. Примером могут служить нитрокрасители. Показано, что 2-2 нитродифениламин 13 превосходит по светопрочности 4-нитродифениламин 14. Это объясняется влиянием водородной связи в возбужденном состоянии 2-нитроизомера, когда увеличивается фотостабильность и, возможно, электронодонорные и электроноакцепторные группы защищаются от атаки. Введение второй нитрогруппы 15 вызывает снижение светопрочности вследствие либо пространственных затруднений, которые дестабилизируют водородную связь, либо атаки незащищенной нитрогруппы.

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.

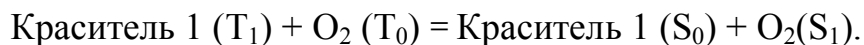


Это явление особенно сильно выражено в смесях, содержащих желтые и синие красители, т. е. в зеленых и серых смесовых красителях. Для объяснения этого явления предложены два механизма:

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



- 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 красителя значительно более вероятен, чем перенос энергии от возбужденного состояния батохромного красителя к основному состоянию гипсохромного. Это происходит потому, что краситель, отдающий 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. 1.48). Очевидно, межсистемный переход ( $S_1 - T_1$ ) для сенсibiliзирующего 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.



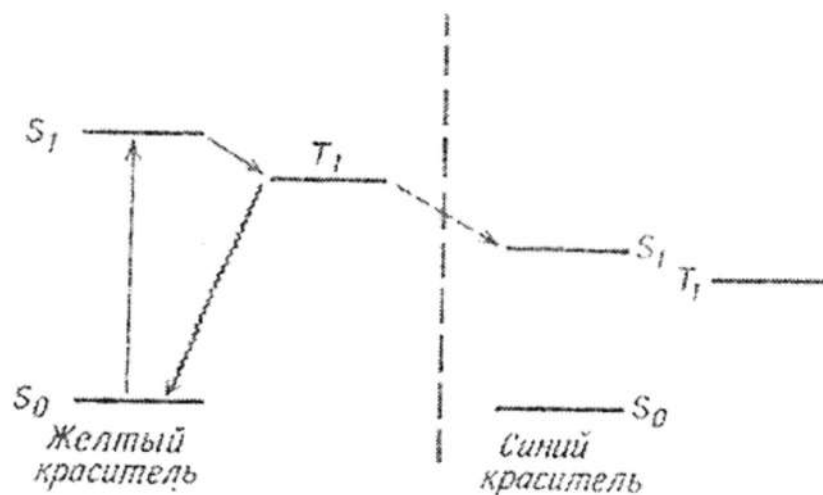
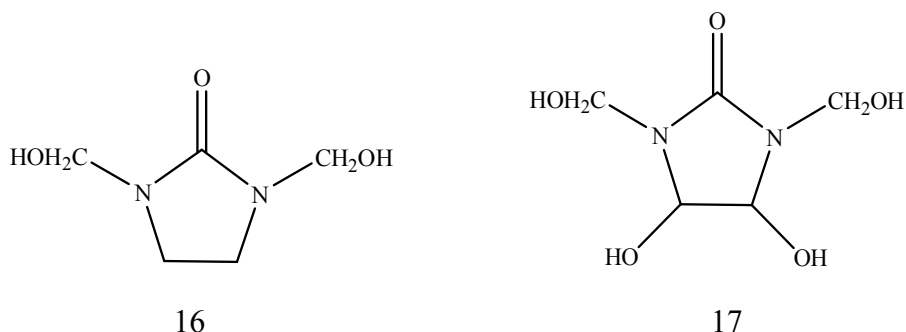


Рис.1.48. Сенсibilизация синего красителя желтым красителем

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. Это обобщение подтверждено экспериментами, показывающими, что краситель медленнее выцветает в более сухой атмосфере. Это объясняет 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: волокно при прямом солнечном свете находится при более вы-

сокой 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 гидроксилировании 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 также 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 не удивительно.

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 отказываться [47].

Фотостабильность красителя и его взаимодействие с субстратом – не единственные факторы, влияющие на светопрочность. Агрегация красителя также, по-видимому, весьма существенно влияет на скорость выцветания красителя на волокне. Существуют экспериментальные доказательства того, 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 вязкого 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. Это 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 этого опять же основано на явлении агрегации красителя, поскольку можно ожидать, что молекулы симметричного красителя будут агрегировать сильнее [48].

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. [49].

**Фотодеструкция окрашенного волокна.** Краситель, кроме его каталитического воздействия одного красителя на выцветание другого красителя может также вызвать изменения волокна; это явление известно как фотоослабление волокна. Обычно оно проявляется в изменении таких физических характеристик волокна, как уменьшение сопротивления разрыву, истиранию и др. Фотоослабление чаще встречается в случае целлюлозных волокон, окрашенных кубовыми красителями, особенно желтыми и красными. Азокрасители такого явления не вызывают.

Предложены два механизма фотоослабления [50]. Первый включает атаку синглетного кислорода, генерируемого из кислорода в триплетном основном состоянии и кубового красителя в возбужденном состоянии. Согласно второму механизму 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 тетрафенилциклопентадиенона. Далее, фотоослабление наблюдается также и в не окрашенном волокне, если его поместить очень близко (но, не касаясь) к окрашенному. Это строго доказывает, что летучие вещества, такие как синглетный кислород или образовавшийся из него пероксид водорода, вызывают фотоослабление.

Второй механизм менее обоснован, однако он довольно стройно

объясняет, почему желтые кубовые красители вызывают фотоослабление, а синие – нет.

На рис. 1.49 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.

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 [51].

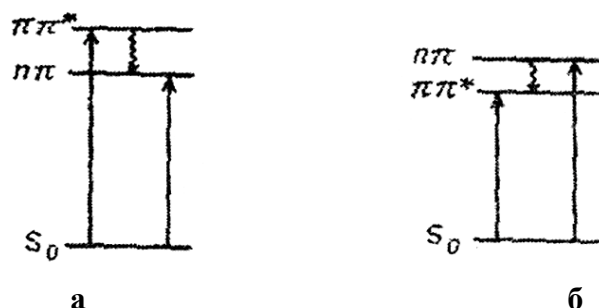


Рис.1.49. Энергетические уровни типичного желтого и синего кубовых красителей  
( а ) – желтый; б) – синий)

### 1.16. Методы оценки светостойкости

В первых методах в качестве источника света использовался солнечный свет, что соответствовало природным красителям с их низкой светопрочностью. 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, что значительно сократить продолжительность испытания. Трудность здесь заключается в том, что характеристики излучения этого другого источника света могут не соответствовать солнечному излучению. Какой смысл, если краситель будет показывать отличные светопрочности 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 прекрасные светопрочности, 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. 1.50).

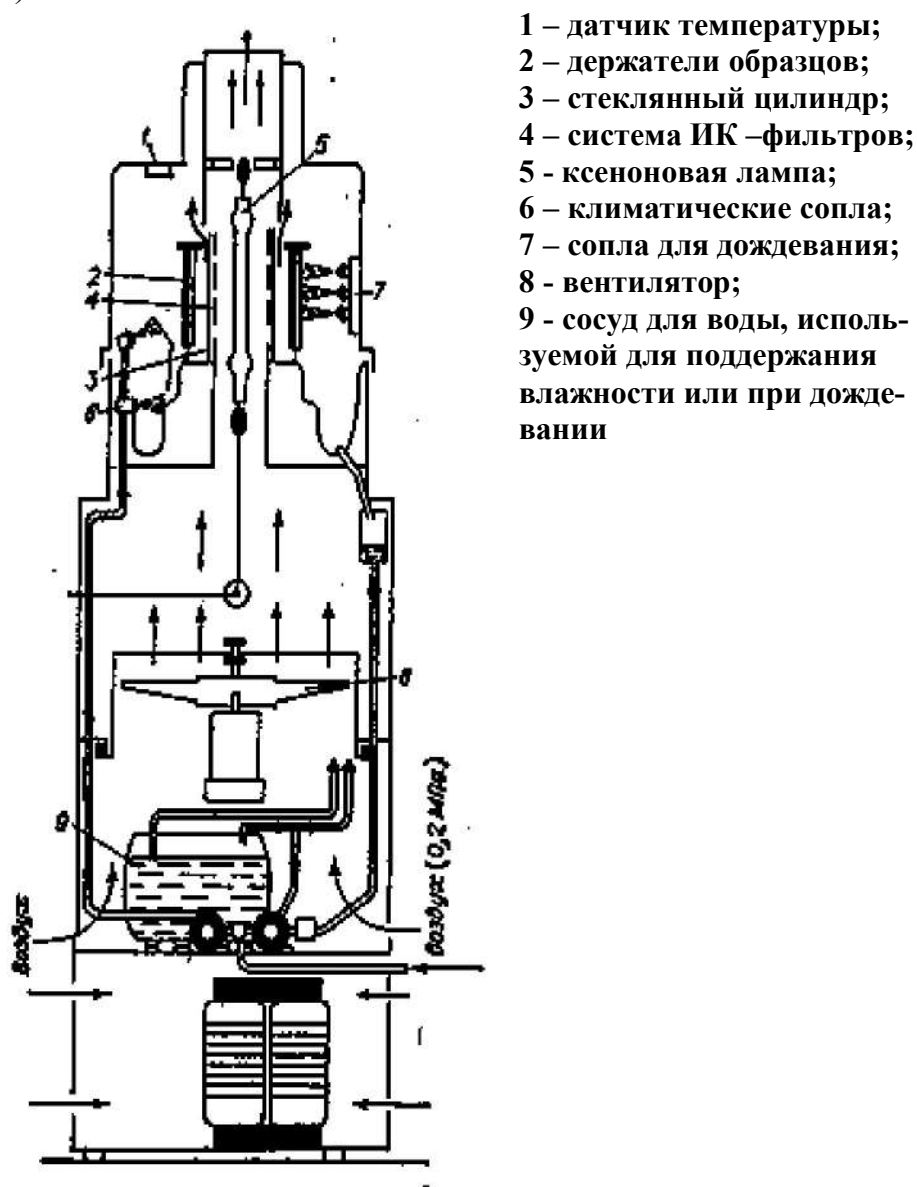
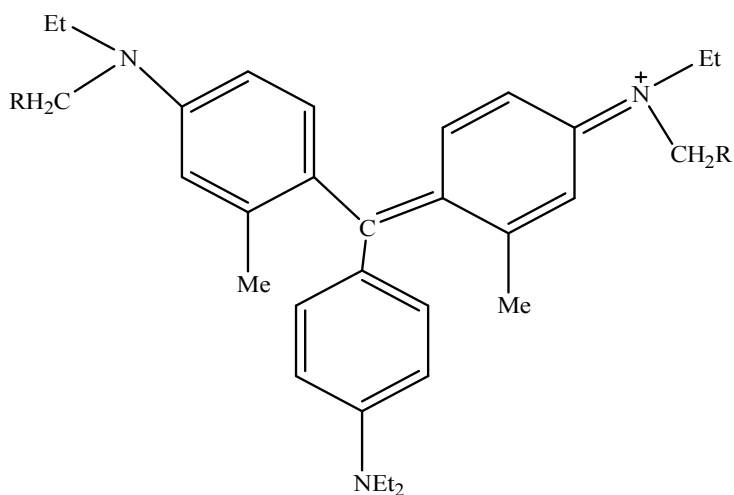


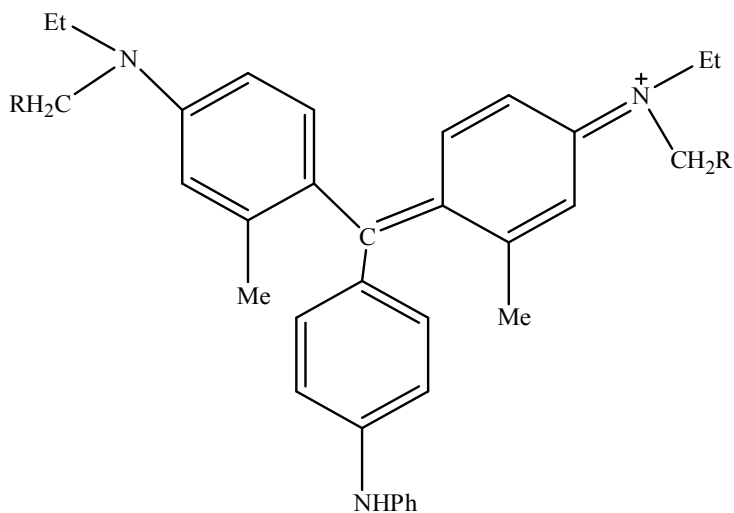
Рис. 1.50. Схематическое устройство ксенотеста [51]

Устойчивость красителя к действию света обычно оценивается по ряду стандартных выкрасок. Международная организация по стандартизации (International Organisation for Standardisation, ISO) выбрала в качестве эталонов восемь синих красителей 18-25, светопрочность которых (на шерсти) варьирует от очень низкой (1 балл) до отличной (8 баллов). При испытаниях окрашенное волокно облучают вместе с 8 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.

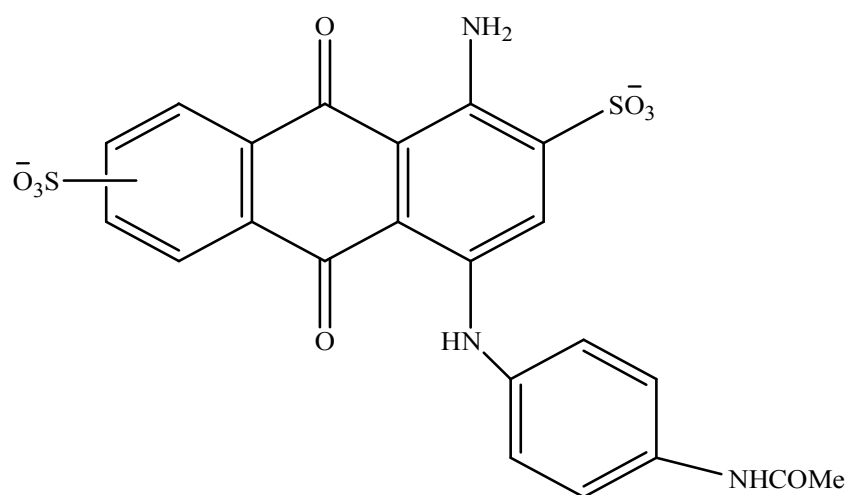


**Кислотный синий 104**

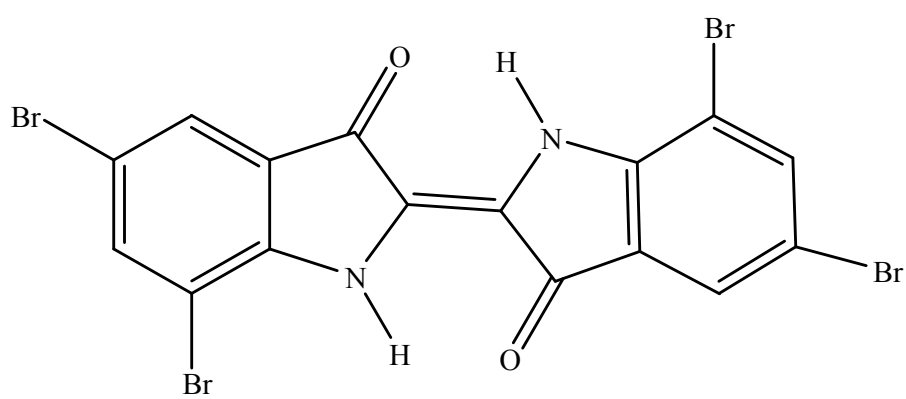


**Кислотный синий 109**

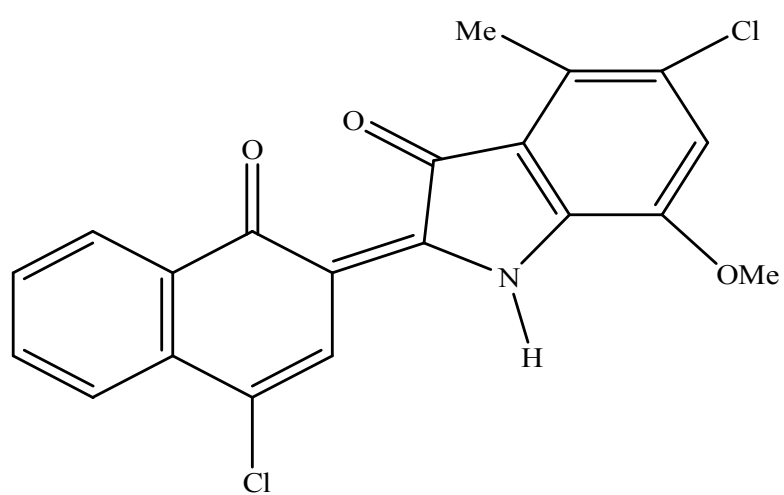




**Кислотный синий 23**

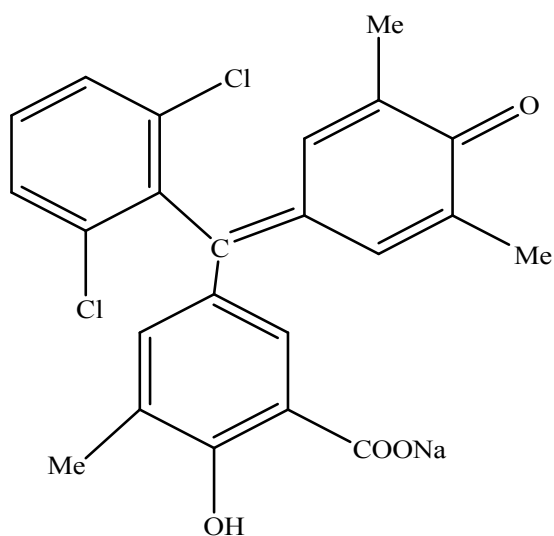


**Кубовый синий 5**



**Кубовый синий 8**





26

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. Наряду с методом ISO существует методе Американской ассоциации химиков-колористов (ААТСС). В этом метод используются 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 красителя 25, естественно, увеличивается устойчивость к свету смеси.

### 1.17. 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 рН = 3–8 усиливает выцветание на 36% [52].

Исследовано влияние поглотителей УФ - 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 при добавлении поглотителей УФ - излучения светопрочность повышается на 80-100% [53].

Рассматривается эффект синергизма, который заключается во взаимном усилении защитного действия различных стабилизаторов и имеет практически важное значение для практики стабилизации красителей. На основе оценки эффектов синергизма по существующим механизмам можно заключить, что в сильно поглощающих образцах использование синер-

гетических смесей стабилизаторов целесообразно [54], например, повышается светопрочность окраски ткани, обработанные составом на основе поликарбоновых кислот, не содержащих формальдегид, в присутствии гидрхлорида триэтаноламина 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 волокна для придания стойкости к действию ультрафиолетового излучения [55].

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-1H-1,2,4-триазола и диметилдоктадецил-(-3-триметоксисилил)пропиламоний хлорида (A2), способны проявлять антимикробные свойства, а также способность поглощать ультра фиолетовое излучение [56].

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 ультра фиолетовых адсорберов и стабилизаторов не давало существенного эффекта замедления процесса выцветания [57].

Спектрофотометрическими методами была исследована прочность окраски хлопчатобумажной ткани окрашенной реактивными монофтор-S-триазиновыми красителями производства фирмы Clariant с использованием оксальанилиновых поглотителей ультра фиолетового излучения. Определили изменение хромотических координат окрашенной ткани при испытании в аппарате Xenotest 150 [58].

Рассмотрена способность материалов из синтетических (ПЭФ, ПА, ПП) и природных (хлопок, шерсть, шелк) волокон задерживать УФ излучение при использовании в качестве поглотителей ультра фиолетового излучения производных бензотиазолов, бензофенонов, бензоксазолов, триазинов, метинов, цианкрилатов, антиоксидантов – пространственно затрудненные амины и фенолы, эфиры бензойной кислоты, комплексы никеля, меди, марганца, оксамины, гидразоны, бис-азометины [59].

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-оксифенилбензотиазола, 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) кри-

тическую 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 образования некоторых побочных продуктов [60].

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

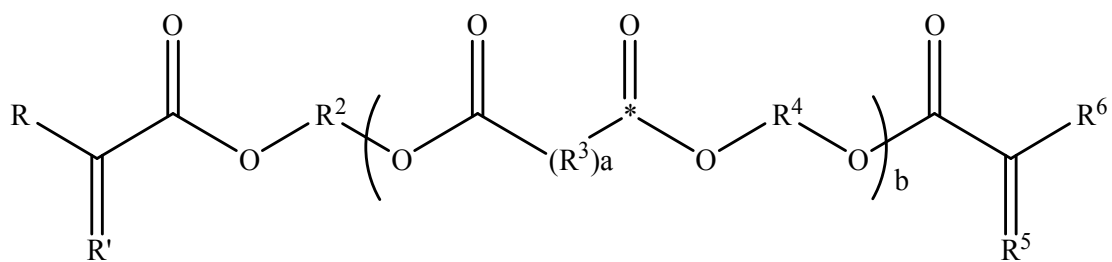
Исследованы спектрофотометрически красители на основе N-аллилфталимидов в разных растворителях и сделан вывод о переносе в них заряда при  $\pi-\pi^*$  переходе. При окраске растворами красителей текстильного материала получали яркое флуоресцентное желто-зеленое окрашивание. Радикальной сополимеризацией красителей с метилметакрилатом получают интенсивно окрашенные высокофлуоресцентные сополимеры, обладающие высокой ультрафиолетовой стабильностью [61].

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) -  $\text{Eu(Phen)}_2(\text{NO}_3)_3$  в полиэтилене высокого давления [62].

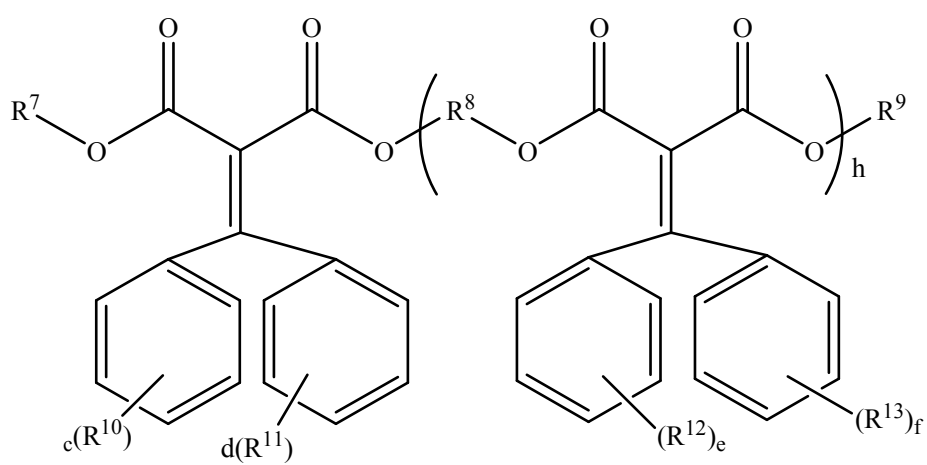
Изучена температурная зависимость реакций фотостабилизирования красителей флуоресцеина и бенгальского розового в матрице поливинилового спирта в присутствии различных добавок под действием света ртутной лампы высокого давления с длинами волн в максимуме полосы поглощения красителя. Найденные энергии активации фотостабилизирования сильно зависят от типа добавок. Найдено, что добавка диэтилентриамин является тушителем все возбужденные состояния красителей. Бихромат калия является электронным акцептором в комплексах с полимерными цепями и ингибирует фотостабилизацию. Добавка 2-аминоэтантиола гидрохлорида является эффективным тушителем триплетного состояния [63].

Потенциальным солнцезащитным составом является состав содержащий смесь фотоактивного соединения, например n-аминобензойной кислоты, антранилата, дибензоилметана и т.д., и 0,1 - 25 % соединения формул 27 или 28 (где  $\text{R}^2 - \text{R}^4$  и  $\text{R}^{17} - \text{R}^{13}$  — замещенные или незамещенные алкилы  $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ , циклоалкилы  $\text{C}_3 - \text{C}_8$ , арил, гетарил, гетероциклоалкил, фрагмент сложного эфира, или  $\text{NH}_2$ ;  $\text{R}$  и  $\text{R}^6$  замещенные или незамещенные алкилы  $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ , арил, нитрил;  $\text{R}^1 - \text{R}^5$  — замещенные или незамещен-

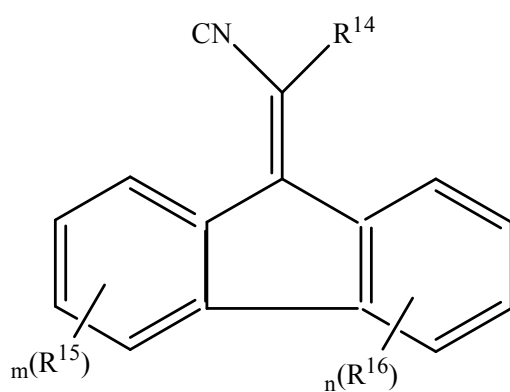
ные дифенилметан, фрагмент 9Н- флуорона; а и h =1–100, b = 0–100, с, d, e, f= 0-4) или смесь 27 и 28.



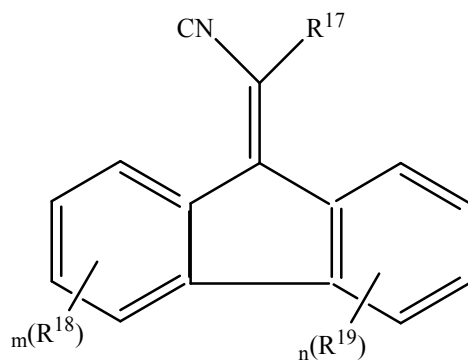
27



28



29



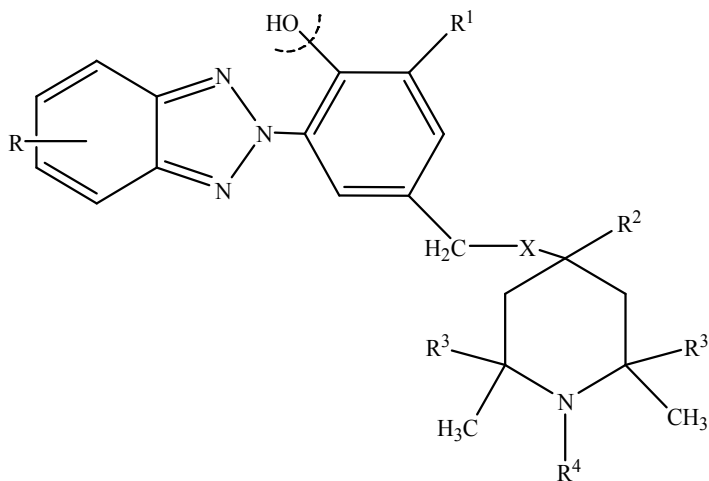
30

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 [64].

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 [65].

Поли-(пара-фениленвинилены), содержащие ароматические циклы с двумя замещенными группами  $CF_3$  в пара положений друг к другу, обладают высокой фотоокислительной стойкостью, что позволяет их использовать в практических целях [66].

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).

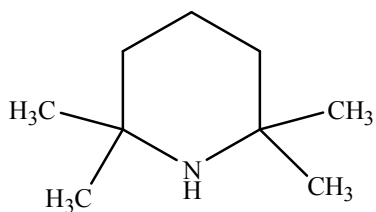


31

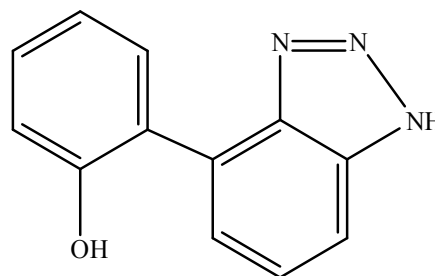


диоксибензофенон более эффективен, чем стабилизатор 2(2-окси-3- трет-бутил -5- )2-оксимлоксикарбонил - 2Н –бензотриазол [70].

Сообщено о синтезе фотостабилизаторов полимеров нового типа, способных к сополимеризации, т.е. объединению 2,2,6,6-тетраметилпиперидина 36 и 2-гидроксифенилбензотриазола 37 в одну молекулу:



36



37

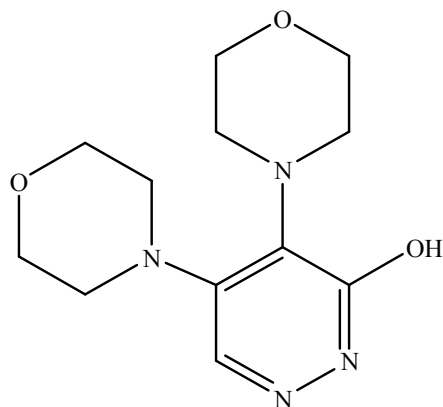
Получены их сополимеры и тройные сополимеры, индивидуально стабилизированные с метилметакрилатом. Добавки полимерных стабилизаторов к мономерам не влияют на скорость их полимеризации. Наблюдается заметный фотостабилизирующий эффект [71].

Для защиты материалов от действия ультра фиолетового излучения вводят 1-4 % ультрафиолетового стабилизатора состоящего из: о-окситрис(арил)-S-триазина 0,1-1% заторможенных оксибензолов и 0,1-4% заторможенных аминов (2,2,6,6-тетраалкилпиперидильных или 2,2,6,6- тетраалкилпиперазиновый радикал) [72].

Синтезирован светостабилизатор GW -944 на основе циануратхлорида, трет-октиламина и N,N-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)-1,6-гексаметил-диамина. На первой стадии ведут реакцию цианурхлорида и трет-октиламина при температуре 50С° в течение 3 часов, затем добавляют N,N-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пи-перидил)-1,6-гексаметилдиамина и ведут реакцию при температурае 170- 180С° в течение 8 часов [73].

Для повышения стойкости к воздействию атмосферных факторов (ультра - фиолетовые лучи) в 100 частей пропиленового термоэластопласта вводят  $\leq 10$  частей алкилбензоата с формулой  $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{C}(=\text{O})\text{OR}^3$ , 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) амминного фотостабилизатора (эфир карбоновой кислоты и 1,2,2,6,6- пентаметил-4-пиперидинол) и возможно  $\leq 10$  частей фосфорсодержащего антиоксиданта [74].

Патентуется адсорбент ультра фиолетового света, содержащий производные пиридазина или их соли и применяемых в качестве фотостабилизатора. Получен фотостабилизатор 38 реакцией 4,5- дихлор-3-гидроксипиридазина или 4,5-дибром-3-гидроксипиридазина с морфолином при 70 С° [75].



38

### 1.18. 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 [76].

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

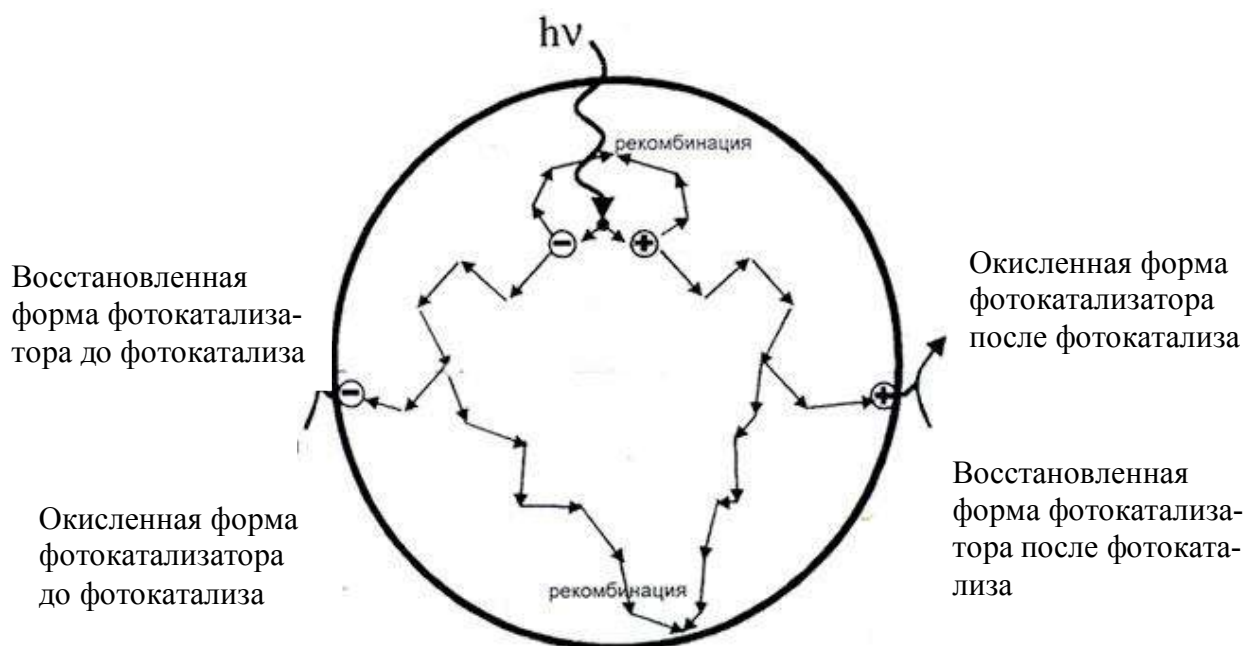
В случае поглощения кванта света фотокатализатором (прямой фотокатализ) в его частице происходит образование пары элементарных носителей заряда – отрицательно заряженного электрона и положительно заряженной дырки. Дырku можно рассматривать как незанятую электронную вакансию. Поскольку, в основном, только 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.1.51.

Основным параметром полупроводника при его использовании в прямом фотокатализе является ширина запрещенной зоны, т.е. значение энергии, необходимый для разделения пары электрон-дырка. Соответственно, для каждого фотокатализатора активным будет только свет, содержащий кванты с энергией большей, чем ширина запрещенной зоны. В табл. 1.2. проведены ширина запрещенной зоны и максимальная длины



волн активного света для различных полупроводников, используемых в качестве фотокатализаторов [77].



**Рис.1.51. Перемещения электрона и дырки в частице фотокатализатора при прямом фотокатализе**

Данные, табл. 1.2 показывают, что наибольшую часть спектра излучения охватывает область поглощения оксида кадмия, наименьшую – область поглощения двуокиси олова.

Таблица 1.2

Квантово-энергетические параметры некоторых полупроводников, обладающих фотокаталитической активностью

Полупроводник	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

Существуют также материалы, охватывающие весь видимый диапазон часть ультрафиолетового диапазона излучения, например, арсенид галлия, используемый в полупроводниковых фотоэлементах.

Как видно из представленных в табл. 1.2 данных, фотокаталитическую активность проявляют оксиды и сульфиды многих металлов. Однако

большинство из этих материалов не пригодно для использования в процессах обработки сточных вод. Некоторые из них, как  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdO}$ , содержат потенциально вредные элементы, которые в процессе взаимодействия с водой могут переходить в раствор. Другие, как, например,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , не обладают высокой активностью, поскольку ширина их запрещенной зоны, и соответственно 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.

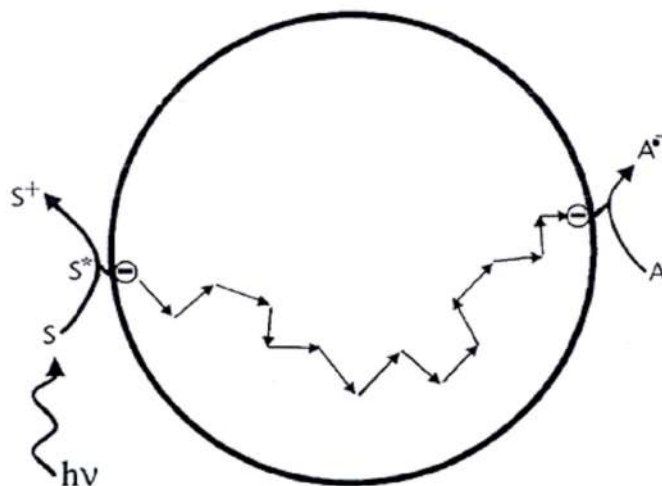
Оксиды цинка и титана являются наиболее привлекательными фотокатализаторами, поскольку они проявляют высокую фотокаталитическую активность, имеют невысокую стоимость и широко используются в промышленности – в качестве белых пигментов [78].

Сенсибилизированный фотокатализ отличается от прямого фотокатализа 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 [79]. 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) [80]. 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  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Схема данного процесса изображена на рис. 1.52, 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.

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.



**Рис.1.52. Перемещение электрона в системе «сенситизатор-полупроводник-акцептор» при сенситизированном фотокатализе**

Максимум солнечного излучения приходится на диапазон 400-700 нм, т.е. на излучение видимой области спектра, в которой интенсивно поглощаются большинство красителей, и которая недоступна для наиболее активных фото катализаторов, 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.

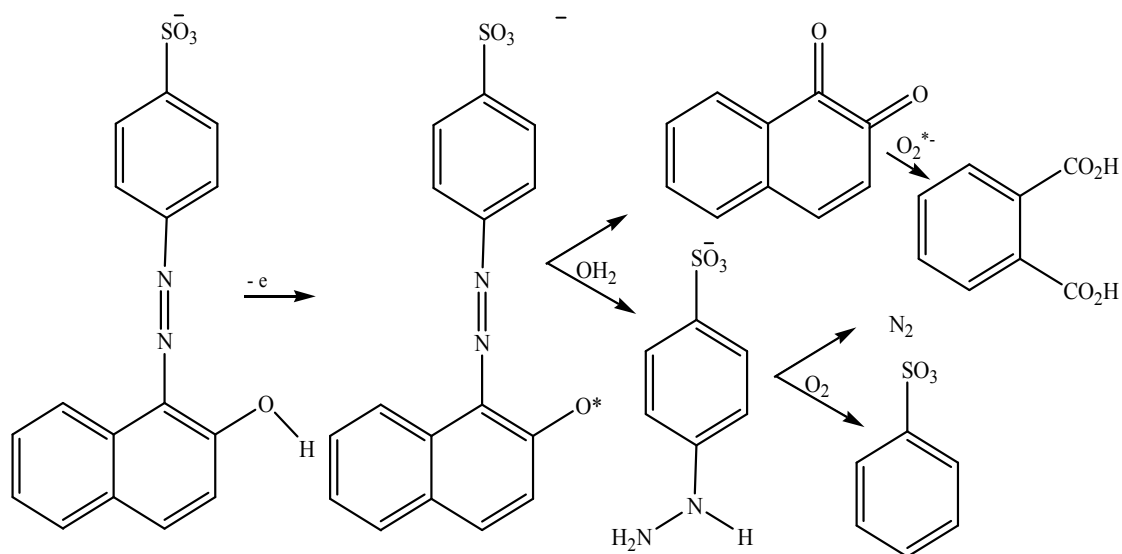
Хемосорбция кислорода на поверхности оксидных адсорбентов (такими являются  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ ) приводит к образованию на их поверхности отрицательного заряда [81]. При последующей адсорбции красителя происходит образование водородной связи между гидроксильными группами красителя и кислородными центрами на поверхности оксида [82]. Поэтому адсорбционная связь красителей, содержащих  $\text{OH-}$  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 суперок-

сидные 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 [83]. Наиболее подробно предполагаемый механизм реакции сенсibilизированного фотокатализа при обесцвечивании красителя представлен в работе [82] на примере азокрасителя Кислотный оранжевый 7 (С.І.) 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  $0,76$  В до  $-1,24$  В, то есть молекула может передать свой электрон катализатору. Схема предполагаемого механизма деструкции красителя Кислотного оранжевого 7 в ходе сенсibilизированного фотокаталитического процесса представлена ниже:



**Рис.1.53. Сенсibilизированная фотокаталитическая деструкция красителя Кислотный оранжевый 7**

На первом этапе процесса адсорбированный на поверхности фотокатализатора краситель переходит в синглетное или триплетное состояние, в результате чего становится способным 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 кисло-

рода. 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 бензолсульфоновую кислоту, фталевую кислоту и нафтохинон. Бензолсульфоновая 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 сенситизатором окислительно–восстановительных процессов в полупроводнике, так как поглощает свет в видимой области [82].

В отсутствие любого из необходимых компонентов – кислорода или воды – реакция, вышеприведенная, 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.

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 [84].

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 [85]. Объясняется это в первую очередь тем, что оксид цинка обладает большей адсорбционной способностью по отношению к некоторым веществам, в частности, текстильным красителям [86]. Частицы оксида титана имеют малоразвитую внутреннюю поверхность, поэтому для эффективного фотокатализа необходимо использовать частицы  $\text{TiO}_2$  с размерами  $20\div 50$  нм [87].

Следует отметить, что введение фотокатализатора в очищаемую воду в форме суспензии является наиболее распространенным на практике методом [88, 89]. При столь малом размере частиц суспензии оксида тита-

на обладают высокой устойчивостью, что существенно затрудняет отделение твердой фазы от раствора после завершения процесса обработки сточных вод. Суспензии оксида цинка разделяются значительно быстрее, поскольку ZnO обычно представлен частицами более крупных размеров и обладает меньшей гидрофильностью, чем TiO<sub>2</sub>.

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 [90], обычное и пористое стекло [91], стеклянные волокна [92], керамические мембраны, цеолиты [93]. 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 [94, 95].

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 [96] данные по очистке сточных вод от красителей.

## ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 1

1. Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров./ Пер. с англ.. М.: Мир, 1988. – 435 с.
2. Дяткина М.Е. Основы теории молекулярных орбиталей. – М.: Наука, 1975. – 189 с.
3. Лазеры на красителях. /Под ред. Ф.П.Шефера. – М.: Мир, 1976. – С. 15.
4. Уэйн Р. Основы и применение фотохимии. - М.: Мир.- 1991.- С.16.
5. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. - М.: Мир, 2000. – 192 с.
6. Сафонов В.В. Электронные процессы в отделке тканей. - М.: Легпромышлениздат, - 1999.- 157 с.
7. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизация полимеров. – М.: Наука, – 1982. – 359 с.
8. Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров.- М.: Химия, – 1979.
9. Мельников М.Я., Смирнов В.А. Фотохимия органических радикалов. – М.: Изд. МГУ, 1994. – 333 с.
10. Natta Y.Ooi T., Shinochara K. “Polymer”. – 1974. – V. 15. – №12. – P.787.
11. Кузина С.И., Михайлов А.И. //Теоретическая и экспериментальная химия. – 1984. – Т. 20. - №3. – С.372.
12. Zhuravlev M.A., Ivanov V.B. – Eur. Polym. J. – 1989. – V. 25. – №4. – P.391.
13. Warnock M., Gardner D.G. – Journal of Applied Polymer Science. – 1968. – V.12.-№10. – P. 2325.
14. Tanaka M., Yoshida H., Ichikawa T. – Polym. J. – 1990. – V. 22. – №9. -P.835.
15. Фуки В.К., Зиньковская О.В., Беттгер Т. и др. //ДАН СССР. – 1975. – V.221. - №5. – С.1136.
16. Парийский Г.Б., Постников Л.М., Давыдов Е.Я., Топтыгина Д.Я. //Высокомолекулярные соединения. – 1979. – Т.А21. - №6. – С.1284.
17. Давыдов Е.Я., Давыдов Е.В., Карякина М.И. и др. //Высокомолекулярные соединения. – 1980. – Т.А22. - №1. – С.189.
18. Богатырева А.И., Бучаченко А.Л. //Успехи химии. – 1975. – Т.44. - №12. – С.2171 – 2204.
19. Шляпинтох В.Я. и др. //Известия АН СССР. Сер. Химия. – 1973. - №8. – С.1915.
20. Органические полупроводники./ Под ред. А.В.Топчиева, изд. АН СССР. – 1962.
21. Органические полупроводники./ Под ред. В.А.Каргина, - М.:Наука. 1968.

22. Электрические свойства полимеров. /Под ред. Б.И.Сажина. – Л.: Химия, 1970. – С.82-108.
23. Богуславский Л.И., Стильбанс Л.С. «Высокомолекулярные соединения». – 1964. – Т.6. – С.1802.
24. Мыльников В.С. //Успехи химии. – 1968. – Т.37. - №1. – С.78.
25. Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. – М.:Химия., 1990. – С.161 – 162.
26. Ванников А.В. Органические полимерные светоизлучающие устройства. – //Рос.хим. журнал (Ж. РХО им. Д.И.Менделеева. – 2001. – Т.45. - № 5 – 6. – С. 41 – 50.
27. Фотохимические процессы в слоях./Под ред. А.В.Ельцова, Л.:Химия. – 1978. – 231 с.
28. Ванников А.В., Гришина А.Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. – М.:Наука, 1984. – 261 с.
29. Ванников А.В. //Высокомолекулярные соединения. Сер. А – 2009. – Т.51. - №4. – С.547 – 571.
30. Берлин А.А., Вонсяцкий В.А., Лобченко Л.С. //Известия АН СССР. – Сер. Химия. – 1964. – С.1193.
31. Паушкин Я.М., Вишнякова Т.П., Лунин Н.Ф., Низова С.А. Органические полимерные полупроводники. / Труды. – выпуск №82. – М.:Химия, 1972. – С.27.
32. Картунова Е.В., Макаева Е.Е., Смирнов В.А., Хохлов А.Р. Высокомолекулярные соединения. Серия А – 2003. – Т.45. - №2. – С.307 – 315.
33. Akcelrud L. Prog. Polym. Sci. – 2003. – V.28. – №6. – P.875.
34. 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.
35. Kozma E., Kotowski D. Bertini F., Zuzattys S., Catellani M./ Polymer. – 2010. – V.51. - №11. – P.2264.
36. Mikroyannidis J.A., Stylianakis M.M., Sharma G.D., Balraju P., Roy M.S. Journ. Phys Chem. – 2009. – V.113. – №18. – P.7904.
37. Кештов М.Л., Марочкин Д.В., Кочуров В.С., Паращук Д.Ю., Перевалов В.П., Хохлов А.Р.// Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2012. – Т.54. - №3. – С. 514 – 524.
38. Адамчик А., Стругальский З. Жидкие кристаллы./Пер. с польск. – М.: Советское радио, 1979. – 157 с.
39. Михайлин Ю.А. //Полимерные материалы. – 2006. – №12. – С.;) – 44.
40. Wulff G., Sarchan A.// Angew. Chem. Int. Ed. – 1972. – V. 11. – P. 341.
41. Ulbricht M. //J. Chromatogr. B. – 2004. - V. 804. – №1. – P. 113.
42. 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.*

43.А. с. 532076 СССР. *Сонова О.И. Саданова М.С.* Светокопировальные материалы для глубокой печати. – М.:Книга. – 1975. – 125 с.

44.*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.*

46.*Кричевский Г.Е.* Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. – М.: Химия, – 1986. – 284 с.

47.Wasserman H.H., Murray R.W. Singlete Oxigen of Organic Chemistry.”Academic Press”. – New York, San Francisco, London. – 1979. – V.40. – 684 p.

48.*Гордон П., Грегори П.* Органическая химия красителей./Пер. с англ. – М.:Мир. – 1987. – 344 с.

49.*Giles C.H., McKay R.B.* Textile Research Journal, T. –33. – P. 528.

50.*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.

51.*Рэнби Б., Рабек Я.* Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров /Пер. с англ. В.Б.Иванова. – М.: Мир, 1978. – 675 с.

52.*Batchelor S.N., Carr P., Coleman C.F.* The photofading mechanism of commercial reactive dyes on cotton. Dyes and Pidm. –2003. –V. 59. – №3. – С. 269-275.

53.*Modi Kimiyo, Kubokawa Hiroh, Komatsu Hidekazu.* Sen-i dakkaishi Fiber. – 2003. –V.59. – №5. – P. 198-202.

54.*Сирбиладзе К.* Теоретические предпосылки целесообразности применения синергических смесей стабилизаторов для светостабилизации окраски текстильных материалов. //Мецниереба технол. – 2004. –№7-9. – С. 108-111.

55.*Jbrahim N.A., Refai R.,Youssef M.A.* Proper finishing treatments for sun -protective cotton-containing fabricis. J. Appl.Polum. Sci. – 2005. – V. 97. – №3. – P. 1024-1032.

56.Simoucic B., Tomsis B. Utjecaj komponenti na efekte miltifunkionalne uejeodbojne i antimikrobne aperture u hombinaciji s UV zastitom. Tekstil. – 2005. – V. 54. –№1. –P. 1-11.

57.*Oda Hironori.* Improving the light fastness of dyed nylon fabrics using nickel arylsulphonates. Colorat. Techol. 2005, V. 121, №4. – P. 216-220.

58.*Bracko S., Turnsek N.* Utjecaj UV apsolbera na UV zastitna svojstava i postojanost obojenja na svjetlo patispe tkanine bojadisane s monofluorotriazinskim reaktivnim bogilima. Tekstil. 2005, V. 54, №3. – P. 119-125.

59.*Dumitrescu I., Niculescu M.* Realizarea de materiale textile cu protectie ridicate la cictiunea radiatiilor solare. Jnd.,text. 2005, V. 56, №1. – P. 31-35.

- 60.10228186, U – stabilisierte partied. – 2004.
61. *Konstantinova T., Lazarova R.* J.Univer. Chem Technical and Met. – 2003. - №2. – P. 81 – 83.
62. *Мирончик А.Г., Жухарева Л.А., Карасев В.Е.* Механизм фотостабилизации комплекса европия (III) в полиэтилене тинувином. //Ж. прикладной химии. - 2004, №9.
63. *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.
64. Патент США 6800274. – 2005.
65. *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.
66. *Kim Youngmi.* Ultra-photostable n-type PPVS. J.Chem.Cotton. 2005, №3.
67. *Li Cand, Kim Dong Ho.* Brightness reversion of mechanical pulps XIX. Photostabilization of mechanical pulps absorbers. Wood Chem. And Tehnol. 2004, №1.
68. Патент США 6559311. – 2003.
69. Патент США 6489482. – 2003.
70. *Bojinov V., Grabchev I.* Synthesis and properties of new adducts of 2,2,6,6 tetramethylpiperidine and 2-hydroxyphenylbenzotriazole as polymer photostabilizers. J. Photochem. and Photobiol. 2002, №1-3.
71. Патент США 6843939. – 2005.
72. *Meng Yi., Chen Yi-gong.* Fine Chem. – 2003. - №9.
73. Патент США 6897250. – 2005.
74. Патент США 647604. – 2002.
75. *Синицкий С.В.* Фотокаталитическое обесцвечивание и снижение токсичности сточных вод, содержащие растворенные азокрасители: дисс...канд. техн. наук. – СПб, – 2003.
76. *Galvas J.B., Rodrigues S.M.* Part of the World Solar Programme 1996 – 2005. – UNESCO. – 2001. – 235 p.
77. *Спицкин.* дисс. «Фотокаталитическое» канд. наук.
78. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. – Л.: Наука – 1967. – 616 с.
79. *Панченков Г.М., Лебедев В.П.* Химическая кинетика и катализ. – М.:– МГУ. 1961. – С.552.
80. *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронная теория «фотокатализа на полупроводниках». – М.: – Гос. изд. физ-мат. лит – ры. 1960. – 188 с.
81. *Vinodgopal K., Wynkoop D. E., Kamat P.V.* Environmental Science And Technology. – 1996. – V.30. – №5. – P.1660 – 1666.
82. *Ilisz I., Laszlo Z., Dombi A.* Applied Catalysis A: General. –1999. – V. 180. –P. 25 – 33.

83. *Rajeshwar K.* Chemistry and Industry. – 1996. – № 6. – P. 454 – 458.
84. *Лучинский Г.П.* Химия титана. – М.: Химия, 1971. – 586 с.
85. *Dindar B., Siddik I.* Journal of Photochemistry and Photobiology. – S.A.; Chtmistry. – 2001. – V. 40. – P.263 – 268.
86. *Gonvla C.A.K et al.* Chemosphere. – 2000. – v. 40. – P. 433 – 440.
87. *Lei L. et al.* Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – V. 38. P. 3381 – 3385.
88. *Huang C.P., Dong C., Tang Z.* Waste management. – 1993. – V. – P.361 – 377.
89. *Dijkstra M. F. J.* Catalysis Today. – 2001. – V. 66. – P.478 – 494.
90. *Taylor A.* Oxidation of phenolic compounds using novel photocatalysts. E 1445 Thesis report, University of Queensland. – 1998. – 57 p.
91. *Vinodgopal K. Kamamt P.V.* Environmental Science and technology. – 1995. – V. 29. - №9. – P.841 – 845.
92. *Brezova V. et al.* Collection of Chechoslovak Chemical Communication. – 1995. – V. 60. - №5. – P.788 – 794.
93. *Coleman H.M. et al.* Applied Catalysis B: Environmental. – 2000. – №24. – P. L1 – L5.
94. *Ollis D.F., Pelizetti E., Serpone N.* Environmental Science and technology. – 1991. – V.25. – №9. – P. 1523 – 1529.
95. *Kormann C., Bahnemann D.W., Hoffmann M.R.* Environmental Science and technology. – 1991. – V.25. – №3. – P. 494 – 500.
96. *Краснобродько И.Г.* Деструктивная очистка сточных вод от красителей. – М.: Химия, 1988. – 352 с.

## ГЛАВА 2. УФ – ПОЛИМЕРИЗУЮЩИЕСЯ ЦВЕТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

### 2.1. Отвержденные олигомерные композиции

Технология нанесения цветных покрытий на полимерные материалы представляет собой одну из доминирующих технологий благодаря ряду принципиальных преимуществ: универсальности, экологичности и безэнергетичности и одновременно защите поверхности материалов.

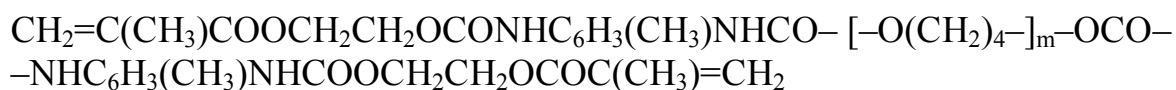
В последнее время широкое распространение в различных областях техники, особенно в полиграфии [1-3], получили УФ-краски (окрашенные олигомерные композиции). Преимущества данной технологии обусловлены высокой устойчивостью окраски, экономичностью, высокой экологичностью как самого процесса окраски, так и получающегося окрашенного пленочного покрытия [4-6].

В качестве связующего широко используются олигоуретанметакрилаты. Этот выбор обоснован несколькими причинами:

- доступностью олигоуретанметакрилатов 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 олигоуретанметакрилат (ОУМА) со среднечисленной молекулярной массой  $M_n=1400$ , синтезированный на основе олиготетрагидрофурана с концевыми толуиленизоцианатными группами:



и промышленный олигоуретандиметакрилат марки Акрол У-5003 ( $M_n=5500$ ,  $\eta=23060$  мПа·с).

Сшивающими агентами служили триакриловый эфир триметилпропана (ТАМП)



и диметакрилатбутандиола (ДМАБ)



Промышленные образцы 2,6-ди-трет-бутилантрахинона, 2-изобутил-антрахинона и фенил-бис-(2, 4, 6-триметилбензоил)-фосфиноксида использовались как фотоинициаторы. 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  $C=C$ -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- области и в видимой области. Кинетику расходования двойных связей, фотоинициаторов и красителей моделировали на ЭВМ. Интенсивность падающего на образцы света определяли, применяя в качестве химических актиметров поливинилхлоридные и полиэтиленовые пленки, содержащие бензофенон или 2,6-ди-тре-бутилантрахион. В расчетах интенсивности использовали значения квантовых выходов расходования бензофенона в поливинилхлориде и полиэтилене 0,16 [8] и 0,20 [9] соответственно.

На светочувствительность фотоинициирующей системы оказывают влияние как природа фотоинициаторов, так и состав олигомер/мономерной композиции. В частности, время отверждения ОУМА, инициированного 2,6-ди-трет-бутилантрахионом (3 мас. %), составляет 10 мин. Введение в качестве сшивающего агента 10 - 30% ТТМП приводит к существенному снижению времени отверждения композиции – до 3,5 мин (рис. 2.1, 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. 2.1, 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 ТТМП.

Облучение УФ-светом образцов, содержащих различные фотоинициаторы, в отсутствие красителей приводит к быстрому расходу двойных связей (рис. 2.2) и исчезновению липкости вследствие сшивания композиции (табл. 2.1). 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 мас. %. По эффективности фотоинициаторы существенно различаются: наиболее активными являются фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксид, а также производные антрахинона и ти-

оксанта (рис. 2.2, кривые 1-4), а наименее активными - бензофенон и бензил (рис. 2.2, кривые 5 и 6).

Приведенные на рис. 2.2 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. 2.2 соответствуют экспериментальным данным; кривые 3, 6 получены по результатам расчетов по уравнению (2.1), кривые 1, 2 – по уравнению (2.2) при значениях  $k_p$ , приведенных в табл. 2.1.

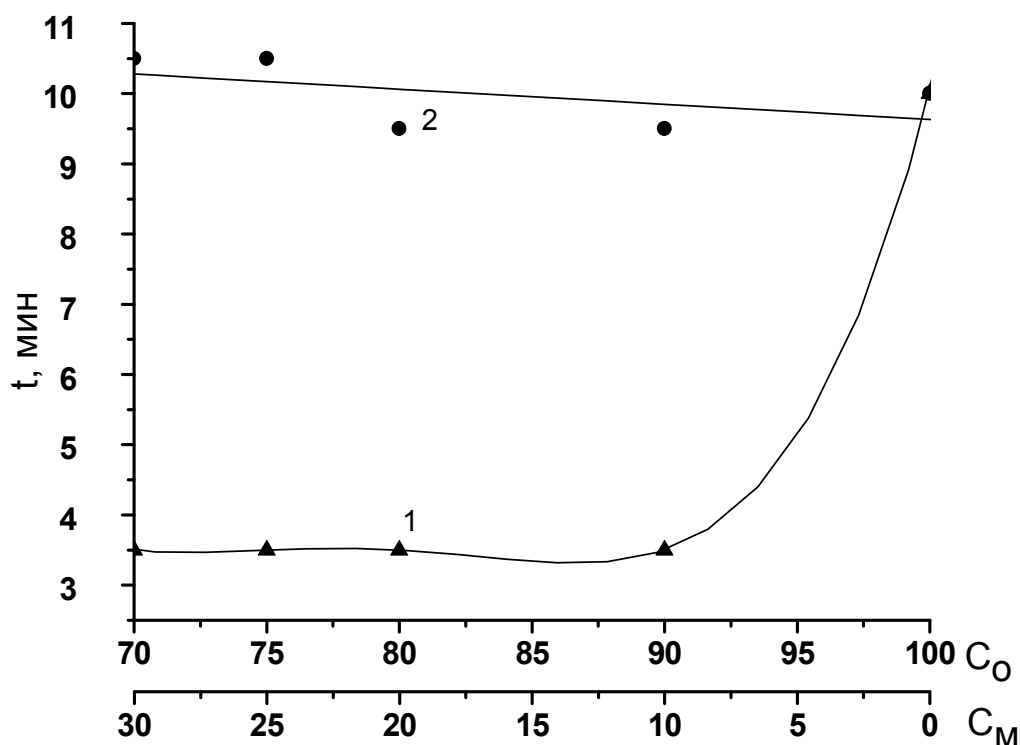


Рис. 2.1. Зависимость времени отверждения от содержания олигомера  $C_O$  и сшивающего агента  $C_M$  для фотополимеризующейся композиции на основе ОУМА: 1 – ТТМП; 2 – ДМАБ

Таблица 2.1

Эффективность фотоинициаторов при облучении УФ-светом  
неокрашенных полимерных композиций

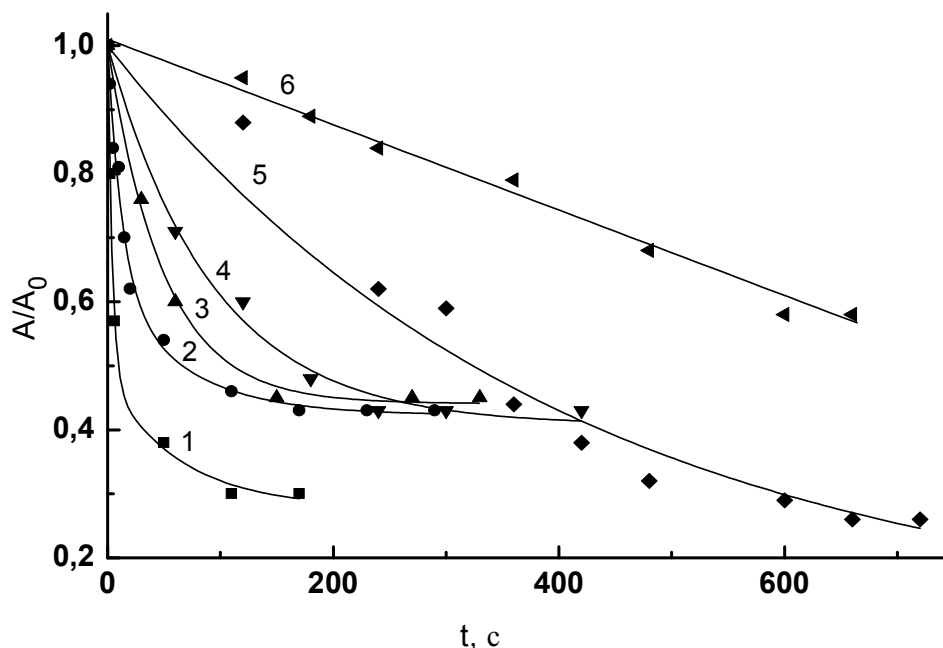
№ п/п	Фотоинициатор	$A_\infty/A_0$	$k_p, c^{-1}$	$V_p, c^{-1}$	$\Phi_p$	$\tau_p, \text{мин}$
1	Фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксид	0,29	0,36*	0,14	180	3,0
2	2,6-ди-трет-бутил- антрахинон	0,42	0,079*	0,032	32	3,5
3	2-изобутил-антрахинон	0,44	0,020	0,011	7,8	4,5
4	1-хлор-4-пропокситио-ксантон	0,41	0,011	0,0064	2,8	5,0
5	Бензофенон	0,094	0,0025	0,0022	7,3	9
6	Бензил	1,0	0,00068	0,00068	1,4	12

\* Константы скорости быстрой стадии.

Кинетика расходования двойных связей для процессов сшивания, инициированных 2-изобутилантрахиноном, 1-хлор-4-пропокситиоксантоном, бензофеноном или бензилом (рис. 2.2, кривые 3-6) удовлетворительно описывается уравнением реакции 1-го порядка вида

$$(A_t - A_\infty) = (A_0 - A_\infty) \exp(-k_p t), \quad (2.1)$$

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.



**Рис. 2.2. 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-бутилантрахинон; 3 – 2-изо-бутилантрахинон; 4 – 1-хлор-4-пропокситиоксантон; 5 – бензофенон; 6 – бензил**

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-бутилантрахинона (рис. 2.2, кривые 1 и 2) кинетика процесса описывается суммой двух экспонент:

$$(A_t - A_\infty) = (A_0 - A_\infty) [a \exp(-k_{p1} t) + (1 - a) \exp(-k_{p2} t)], \quad (2.2)$$

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. 2.1) различие значений времени облучения до отверждения  $\tau_p$  оказывается далеко не столь значительно (всего в 4 раза).

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  $29 \pm 7$ . Это 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 фото-инициатора, однако, лишь в области относительно небольших концентраций (1-3%). При дальнейшем повышении концентрации этот параметр уменьшается незначительно.

## **2.2. Влияние дисперсных красителей на скорость фототверждения олигомерных композиций**

Было исследовано влияние дисперсных красителей на полимеризацию. Покрывтия 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 покрытия 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, в принципе, выше должна быть устойчивость окраски к трению и мокрым обработкам.

Имеется целый ряд патентов [10-13] по применению фотополимеризующихся красителей, а также отдельных патентов [14], в которых декларируется использование окрашенных дисперсными красителями олигомер/мономерных композиций для печати по полимерным материалам с ис-



пользованием 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. 2.2 приведены данные для окрашенных композиций на основе ОУМА и ТТМП (75:25) при иницировании 2,6-ди-трет-бутилантрахиноном или фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксидом (значения в скобках). Концентрация фотоинициатора составляла 3 мас.%, облучение светом с  $\lambda = 365$  нм.

При этом кинетика процесса (рис. 2.3) достаточно хорошо описывается уравнением (2.1), соответствующим реакции 1-го порядка (рис. 2.3, кривые 1-4). Только в одном случае, в присутствии красителя желтого К, наблюдается биэкспоненциальная зависимость типа (2.2).

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.

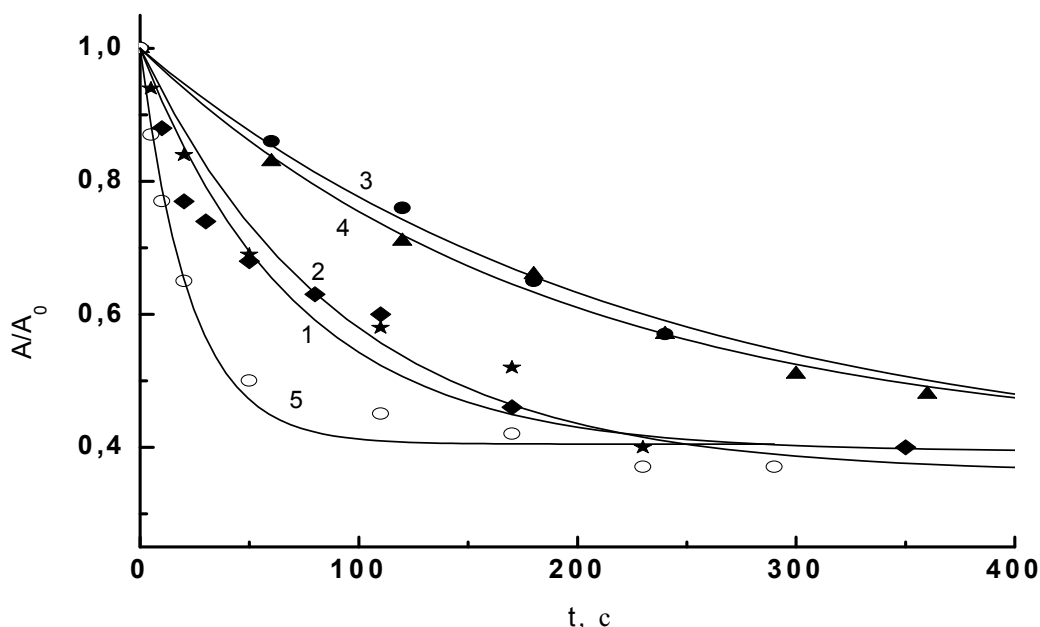


Рис. 2.3. Влияние дисперсных красителей на расходование двойных связей ( $816 \text{ см}^{-1}$ ) при фотоотверждении композиций на основе ОУМА и ТТМП (75:25), содержащих в качестве фотоинициатора 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (3 мас.%): 1 – синий К; 2 – оранжевый Ж; 3 – красно-коричневый; 4 – желтый К; 5 – без красителя

При более детальном анализе данных табл. 2.2 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 увеличивается время облучения до отверждения  $\tau_p$  (как правило, лишь в несколько раз);

– влияние красителей на отверждение композиций, содержащих фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксид, выражено значительно сильнее, чем на отверждение композиций, содержащих 2,6-ди-трет-бутилантрахинон. Так, например, скорость полимеризации, инициированной фосфиноксидом, в присутствии красителя синий К, оранжевый Ж или желтый З снижается в 5,0, 17 или в 390 раз, а инициированной антрахиноном – лишь в 1,6, 4,4, или в 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 фенил-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-бутилантрахинон (рис. 5.4, кривые 3 и 4).

Таблица 2.2

Влияние дисперсных красителей на относительные начальные скорости  $V_i$  и квантовые выходы  $\Phi_i$ , полимеризации, а также на время отверждения окрашенных композиций на основе ОУМА и ТАМП (75:25) при инициировании 2,6-ди-трет-бутилантрахинона или фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксида (значения в скобках)

№ п/п	Дисперсный краситель	C, %	$A_{p\infty}/A_{p0}$	$V_p \cdot 10^3, c^1$	$\tau_p, \text{мин}$	$\Phi_p$	$\gamma$	$\Phi^*_{pc}$
1	Желтый З	1	- 0,75	0,23 (0,28)	9 (>25)	0,087 (0,10)	2,52 (3,00)	0,22 (0,3)
2	Желтый 4 З	0,32	0,32 (0,29)	14 (26)	3,5 (4)	8,8 (26)	1,42 (1,22)	12 (32)
3	Желтый 6 З	0,03	0,41 (0,35)	22 (19)	3,5 (4)	18 (21)	1 (1,20)	18 (25)
4	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)
5	Желтый К	1	0,46 (0,7)	18 (11)	4 (6)	12 (7,3)	1,39 (1,25)	17 (9,1)
6	Желтый проч- ный 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)
7	Желтый проч. 4К	0,47	- (0,79)	42 (1,0)	10 (>24)	0,18 (0,5)	1,99 (1,70)	0,36 (0,85)
8	Красно- коричневый	0,69	0,37 (0,45)	2,8 (12)	7 (20)	1,7 (8,7)	1,42 (1,35)	2,4 (12)

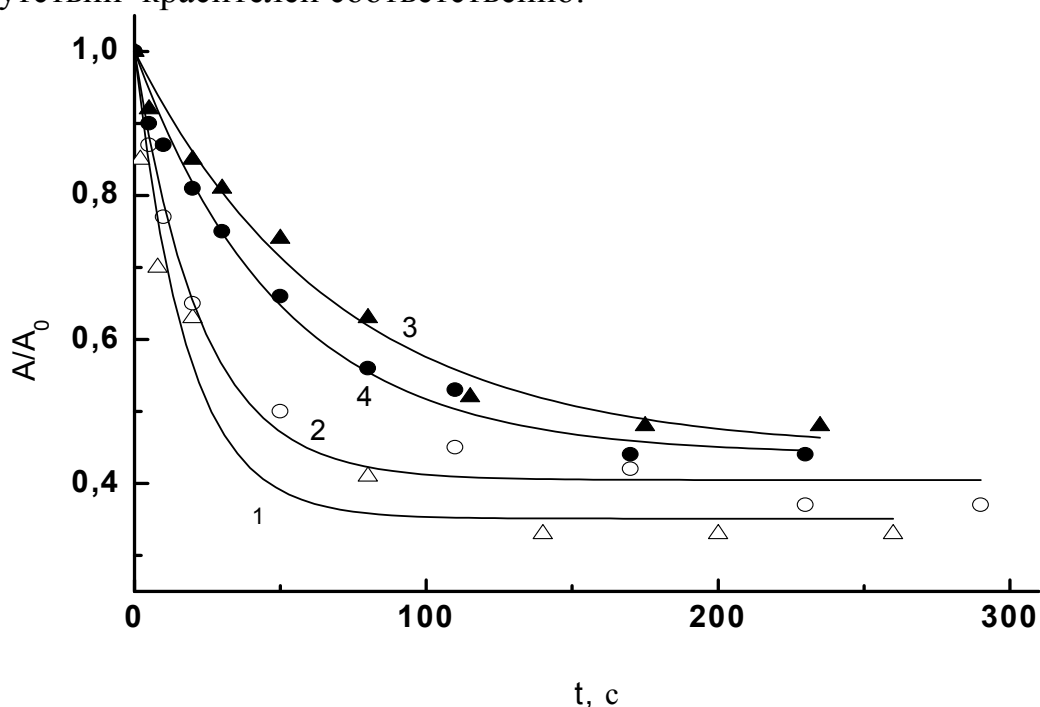
9	Оранжевый Ж	0,33	0,36 (0,60)	6,8 (6,6)	8 (11)	4,1 (7,3)	1,44 (1,20)	5,9 (8,8)
10	Розовый 2 С ПЭ	1	0,44 (0,45)	10 (4,3)	4,5 (4,5)	26 (5,0)	1 (1,17)	26 (5,85)
11	Синий К	0,50	0,36 (0,64)	19 (22)	6 (>39)	16 (24)	1,30 (1,0)	21 (29)
12	Синий ПЭ	0,50	0,39 (0,49)	18 (23)	4 (17)	12 (32)	1,35 (1,15)	16 (37)
13	Без красителя	-	0,25 (0,32)	30 (110)	3,5 (3,0)	29 (175)	- -	- -

\* $\Phi_{pc} - (\Phi_{pc} = \gamma \cdot \Phi_p)$  – скорректированное значение квантового выхода с учетом коэффициента экранирования  $\gamma$ .  $\Phi_p$  – квантовый выход полимеризации (относительная величина).

Из общих соображений можно полагать, что одним из главных механизмов влияния красителей на полимеризацию является экранирующее действие. В табл. 2.3 приведены значения коэффициентов экранирования  $\gamma$ , рассчитанные по известному из литературных данных [15] соотношению:

$$\gamma = [(A_1 + A_2)/A_1] * [(1 - 10^{-A_1}) / (1 - 10^{-(A_1 + A_2)})], \quad (2.3)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  – оптические плотности неокрашенных образцов и образцов в присутствии красителей соответственно.



**Рис. 2.4. Влияние природы фотоинициатора на фотоотверждение композиций на основе ОУМА и ТТМП (75:25): 1, 3 – композиции, инициированные фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксидом, неокрашенные и содержащие краситель дисперсный желтый 63 ПЭ (0,25масс.%) соответственно; 2,4 – композиции, инициированные 2,6-ди-трет-бутилантрахиноном, неокрашенные и содержащие краситель дисперсный желтый 63 ПЭ (0,25масс.%) соответственно**

Таблица 2.3

Влияние красителей на время отверждения композиций на основе  
Акрола У и ТТМП (75:25)

№ п/п	Фотоинициатор	Дисперсный краситель	С <sub>кр.</sub> , %	τ <sub>p</sub> , мин
1	2,6-ди-трет-бутилантрахинон	Оранжевый Ж	0,33	8
		Синий ПЭ	0,5	13
		Без красителя	-	5,5
2	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  $\Phi_{pc} = \gamma \cdot \Phi_p$ . Величины  $\Phi_{pc}$ , как правило, несколько выше значений  $\Phi_p$  (табл. 2.2), 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  $\Pi_p$  для неокрашенных. Это свидетельствует о том, что большинство изученных красителей действует не только по механизму экранирования (т. е. 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 63) < 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. 2.2).

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. 2.2 и 2.3).

В присутствии красителя оранжевого Ж величина  $\tau_r^{\text{антрахинон}} / \tau_r^{\text{фосфиноксид}}$  составляет лишь 0,7 (табл. 2.3), 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  $\tau_r^{\text{антрахинон}} / \tau_r^{\text{фосфиноксид}}$  также составляет 0,7). Подчеркнем, что близкие по величине эффекты наблюдаются в заметно отличающихся по светочувствительности композициях, поскольку в отсутствие красителей  $\tau_r^{\text{Акрол У}} / \tau_r^{\text{ОУМА}} \approx 1,5$ .

Расходование фотоинициаторов в присутствии красителей описывается зависимостями типа 2.1 и 2.2, характерными и для неокрашенных композиций. При этом эффекты торможения данного процесса на порядок меньше, чем реакции полимеризации, и не превышают 7-8 (табл. 2.4). Другой особенностью расходования фотоинициаторов является сопоставимое влияние красителей на скорость превращения различных по своей природе веществ (табл. 2.4). Концентрация фотоинициатора составляла 3 мас.%, облучение светом с  $\lambda = 365$  нм.

Таблица 2.4

Влияние дисперсных красителей на расходование фотоинициаторов в присутствии 2,6-ди-трет-бутилант-рахинона или фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксида (значения в скобках) в окрашенных композициях на основе ОУМА и ТТМП (75:25)

Дисперсный краситель	C, %	$A_{i\infty}/A_{i0}$	$V_i \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$\Phi_p$	$\gamma$	$\Phi^*_{pc}$
Желтый 3	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 2К	0,41	0,47 (0,72)	1,3 (2,1)	0,073 (1,3)	1,57 (1,45)	0,11 (1,88)
Желтый прочный 4К	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)	- (-)	

\* $\Phi_{pc}$  – ( $\Phi_{pc} = \gamma \cdot \Phi_p$ ) – 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. 2.4). Об этом свидетельствует относительно небольшое увеличение значения скорректированного с учетом экранирования квантового выхода процесса  $\Phi_{ic}$  (ср. значения  $\Phi_{ic}$  и  $\Phi_i$  в табл. 2.4).

Действие красителей сверх эффекта экранирования, по-видимому, обусловлено тушением возбужденных состояний фотоинициаторов по механизму переноса энергии. Этот процесс, естественно, приводит к снижению скорости образования свободных радикалов, т. е. к снижению скорости инициирования.

Уменьшение скорости расходования фотоинициаторов в присутствии красителей лишь частично обусловлено экранирующим действием (табл. 2.4). Об этом свидетельствует относительно небольшое увеличение значения скорректированного с учетом экранирования квантового выхода процесса  $\Phi_{ic}$  (ср. значения  $\Phi_{pc}$  и  $\Phi_p$  в табл. 2.4).

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 2.1 и 2.2. Наиболее важными особенностями этого процесса являются следующие:

- Скорость расходования красителя и предельная глубина его превращения в существенной мере зависят от структуры красителя (рис. 2.5, 2.6 и табл. 2.5). 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 фенил-бис-(2,4,6-триметил-бензоил)-фосфиноксид (3 мас.%). Наименее устойчивы красители, содержащие аминогруппу (желтый 43, желтый 2К, оранжевый Ж, розовый 2С, синий К и синий ПЭ).

- Скорость и предельная глубина превращения красителя в существенной мере зависят также от природы фотоинициатора (рис. 2.7 и табл. 2.5). 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. 2.7).

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 2С, несколько быстрее расходуется в присутствии 2,6-ди-трет-бутилантрахинона. Красители желтый 63 и желтый К наиболее устойчивы

и заметно не расходятся в присутствии любого из изученных фотоинициаторов.

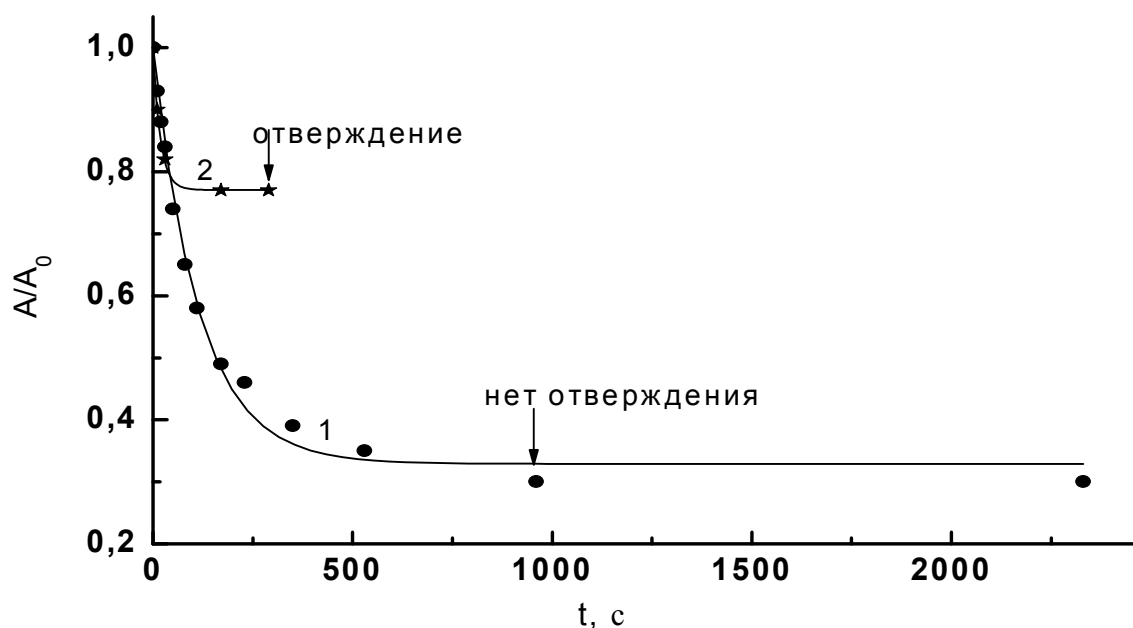


Рис. 2.5. Изменение оптической плотности в области максимума поглощения красителя: 1 – дисперсный синий К (0,5 мас.%); 2 – дисперсный желтый К (1 мас.%)

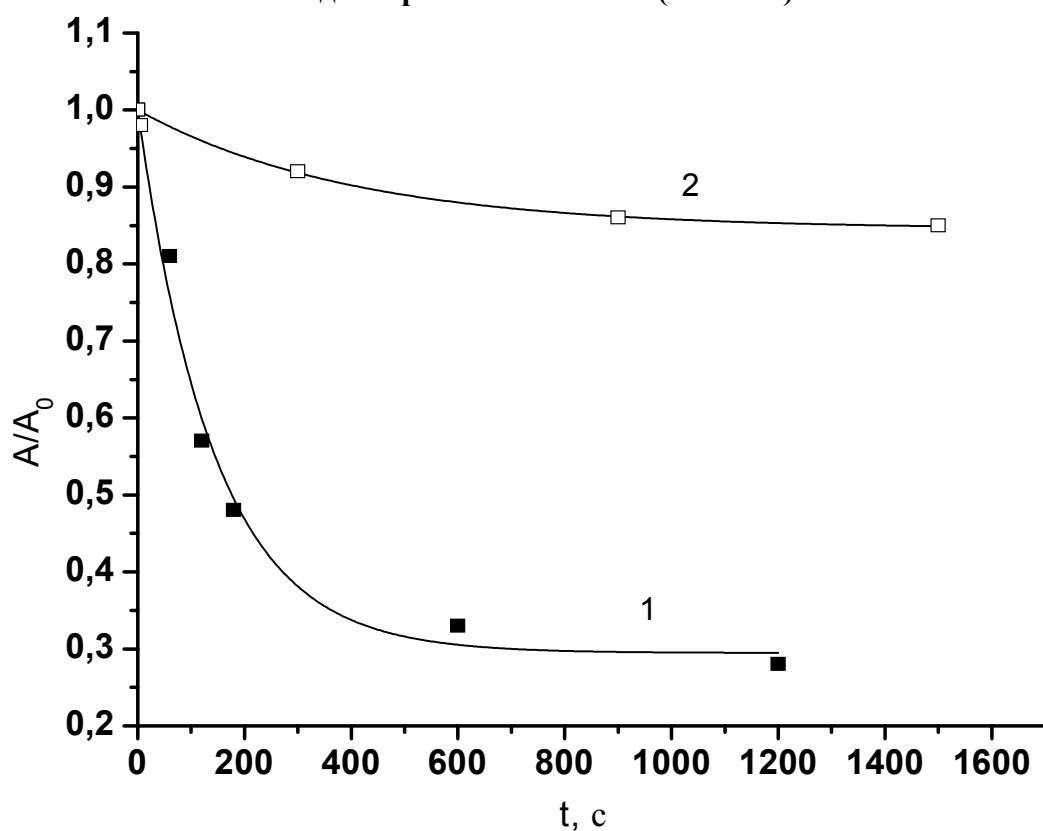
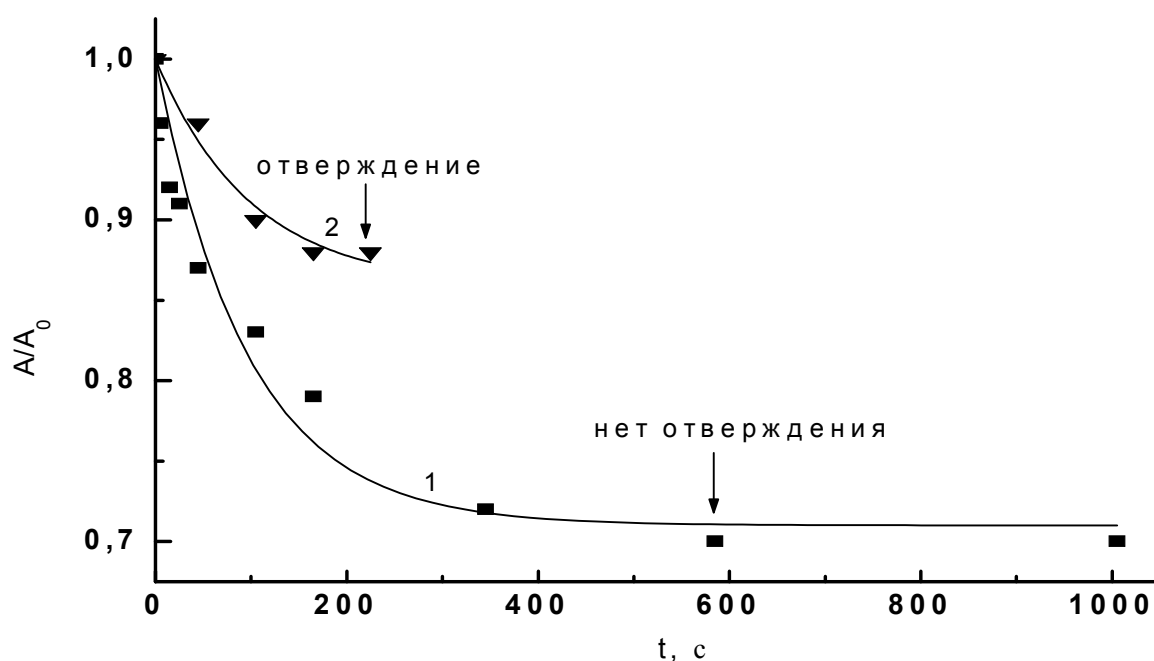


Рис. 2.6. Изменение оптической плотности в области максимума поглощения красителя: 1 – дисперсный желтый 2К (0,41 мас.%); 2 – дисперсный желтый 3 (1 мас.%)

На рис. 2.7 представлены кривые зависимости расходования красителя дисперсного синего ПЭ (0,5 мас. %) от природы фотоинициатора при облучении светом с  $\lambda=365$  нм Hg-лампы ДРШ-1000 фотополимеризующейся композицией на основе ОУМА и ТТМП (75:25).

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. 2.5). В табл. 2.5 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), инициированном 2,6-ди-трет-бутил-антрахиноном или фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксидом (значения в скобках). Концентрация фотоинициатора 3 мас.%. Облучение светом с  $\lambda=365$  нм Hg-лампы ДРШ-1000.



**Рис. 2.7.** Зависимость расходования красителя дисперсный синий ПЭ (0,5 мас. %) 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 мас. %)

Наблюдается корреляция между скоростью превращения красителей и их влиянием на расходование двойных связей. Например, красители желтый 4З, желтый 6З, желтый 6З ПЭ и желтый К при инициировании 2,6-ди-трет-бутилантахиноном мало расходуются сами и лишь в небольшой степени снижают квантовый выход превращения двойных связей (табл. 2.3 и 2.5), в отличие от желтого прочного 4К, 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:

- 1) поглощением фотохимически активного света (экранированием);
- 2) взаимодействием с инициатором, вызывающим снижение скорости его расходования и, следовательно, скорости инициирования;
- 3) ингибированием полимеризации вследствие взаимодействия со свободными радикалами, что приводит также к расходованию красителей.

Учет изменения ряда активности фотоинициаторов в присутствии красителей и влияния природы фотоинициаторов на расходование красителей при фотоотверждении композиций позволяет разработать оптимальные составы окрашенных композиций, обладающих достаточно высокой светочувствительностью и сохраняющих окраску в процессе фотоотверждения.

Таблица 2.5

Относительные скорости  $V_d$  и квантовые выходы  $\Phi_d$  расходования красителей в процессе фотоотверждения композиций на основе ОУМА и ТТМП (75:25), иницированном 2,6-ди-трет-бутил-антрахиноном или фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксидом (значения в скобках)

№ п/п	Дисперсный краситель	C, %	$A_{d\infty}/A_{d0}$	$V_d \cdot 10^3, c^{-1}$	$\Phi_d$	$\gamma$	$\Phi_{dc}$
1	Желтый 3	1	0,86 (0,85)	0,56 (0,39)	0,0094 (0,0064)	2,52 (3,00)	0,024 (0,019)
2	Желтый 43	0,32	* (0,43)	* (30)	* (0,41)	1,42 (1,22)	* (0,50)
3	Желтый 63	0,03	* (0,068)	* (14)	* (0,032)	1 (1,20)	* (0,038)
4	Желтый 63 ПЭ	0,25	* (0,78)	* (44)	* (-)	1,32 (1,17)	* (-)
5	Желтый К	1	0,87 (0,77)	16 (12)	* (*)	1,39 (1,25)	* (*)
6	Желтый прочный 2К	0,41	* (0,29)	* (4,9)	* (0,055)	1,57 (1,45)	* (0,080)
7	Желтый прочный 4К	0,47	0,57 (0,57)	2,0 (1,5)	0,015 (0,013)	1,99 (1,70)	0,030 (0,022)
8	Красно-коричневый	0,69	0,59 (0,85)	1,6 (0,58)	0,022 (0,0064)	1,42 (1,35)	0,031 (0,0086)
9	Оранжевый Ж	0,33	0,57 (0,75)	2,8 (1,5)	0,026 (0,020)	1,44 (1,20)	0,037 (0,024)
10	Розовый 2С ПЭ	1	0,90 (0,58)	5,1 (0,47)	0,22 (0,14)	1 (1,17)	0,22 (0,16)
11	Синий К	0,5	0,49 (0,29)	3,1 (6,9)	0,050 (0,15)	1,30 (1,20)	0,065 (0,18)
12	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.

Использование в качестве фотоинициатора 2,6-ди-трет-бутилантрахинона, а в качестве красителей соединений, не содержащих в п-положении amino- или гидроксигруппу (например, красителей желтый 43 или желтый 63), 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. 2.6 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 2.6

Устойчивость окраски к физико-химическим воздействиям при печати УФ-красками на основе ОУМА и дисперсного красителя желтый 63, баллы

Время облучения, мин	Физико-химическое воздействие						
	Стирка	Дист. вода	«Пот»	Глажение	Орган. раств.	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

### 2.3. Влияние пигментных красителей на скорость фотоотверждения композиций

Введение органических пигментов (IRGALITE BLUE NGA и IRGALITE YELLOW NGA) в концентрации до 2 мас.% не приводит к заметному изменению скорости отверждения композиций на основе олигоуретанметакрилатов, оцениваемой по исчезновению липкости. Дополнительные компоненты – микротальк СМЕ-3К, 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. 2.8), 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 фото-

инициатора использовали фотоинициатор 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (3 мас.%).

Ткани, окрашенные разработанными композициями, характеризуются высокой устойчивостью окраски практически ко всем видам физико-химического воздействия даже при относительно небольшом времени облучения. В табл. 2.7 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.

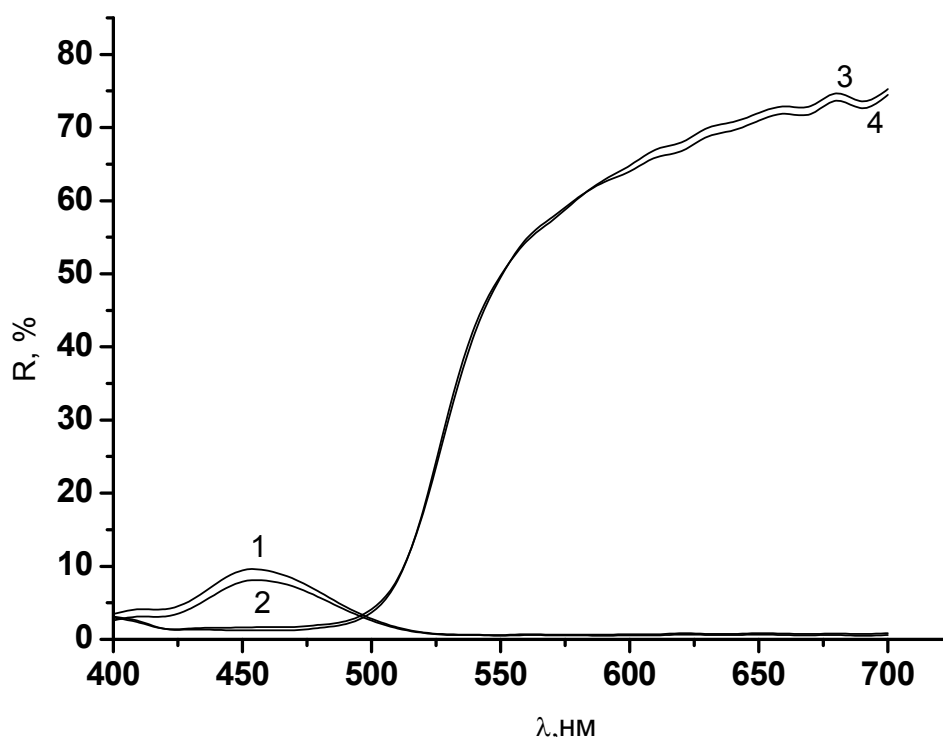


Рис. 2.8. Спектры отражения до (1, 3) и после (2, 4) фотоотверждения ткани с УФ-краской на основе композиций ОУМА и ТАМП (75:25), содержащих пигменты: 1,2 – IRGALITE BLUE NGA (синий); 3, 4 – IRGALITE YELLOW SBA (желтый)

Использование в качестве основы связующего ОУМА и увеличение времени облучения приводят к улучшению показателей, и для краски на основе ОУМА уже через 3 мин удается достигнуть устойчивости окраски, соответствующей степени «особо прочная» по ГОСТу 29298-2005 (табл. 2.7, 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.

Таблица 2.7

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, баллы						
	Стирка	Дист. вода	«Пот»	Глажение	Орган. раств.	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. 2.7, 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. 2.8). 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 мас. %).

Таблица 2.8

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	>100000
Исходный	412	250	4,8	28	5347

Реологические характеристики печатных красок на основе олигоуретанметакрилатов 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  $\dot{\gamma}$  от напряжения сдвига  $\tau$ , как и для других печатных красок [8], соответствует уравнению Освальда-де-Вила (2.4)

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}^m \quad (2.4)$$

или в логарифмическом виде

$$\lg \dot{\gamma} = (1/m) \lg \tau - (1/m) \lg \eta, \quad (2.5)$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига, Па;  $\eta$  – вязкость, Па·с;  $\dot{\gamma}$  – градиент скорости, с<sup>-1</sup>;  $m$  – индекс течения.

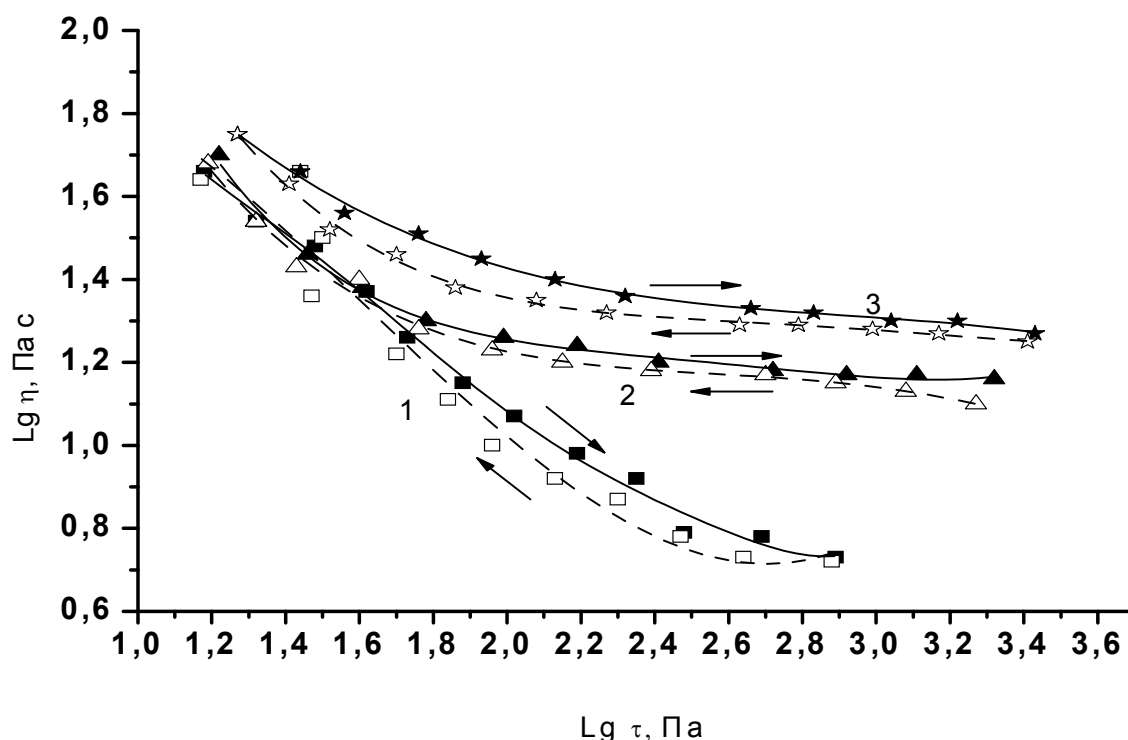
Рассчитанные из наклона прямых зависимостей  $\lg \dot{\gamma}$  от  $\lg \eta$  в соответствии с уравнением (2.5) величины индекса течения  $m$  для красок на основе ОУМА и Акрола У близки и составляют 0,84 и 0,83, соответственно.

На рис. 2.9 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-бутилантрахион (3 мас.%). Краски являются аномально вязкими и ведут себя как псевдопластические жидкости, поскольку с ростом скорости сдвига наблюдается снижение их эффективной вязкости.

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. 2.9 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 удастся преодолеть, применяя эмульсионные УФ-краски.



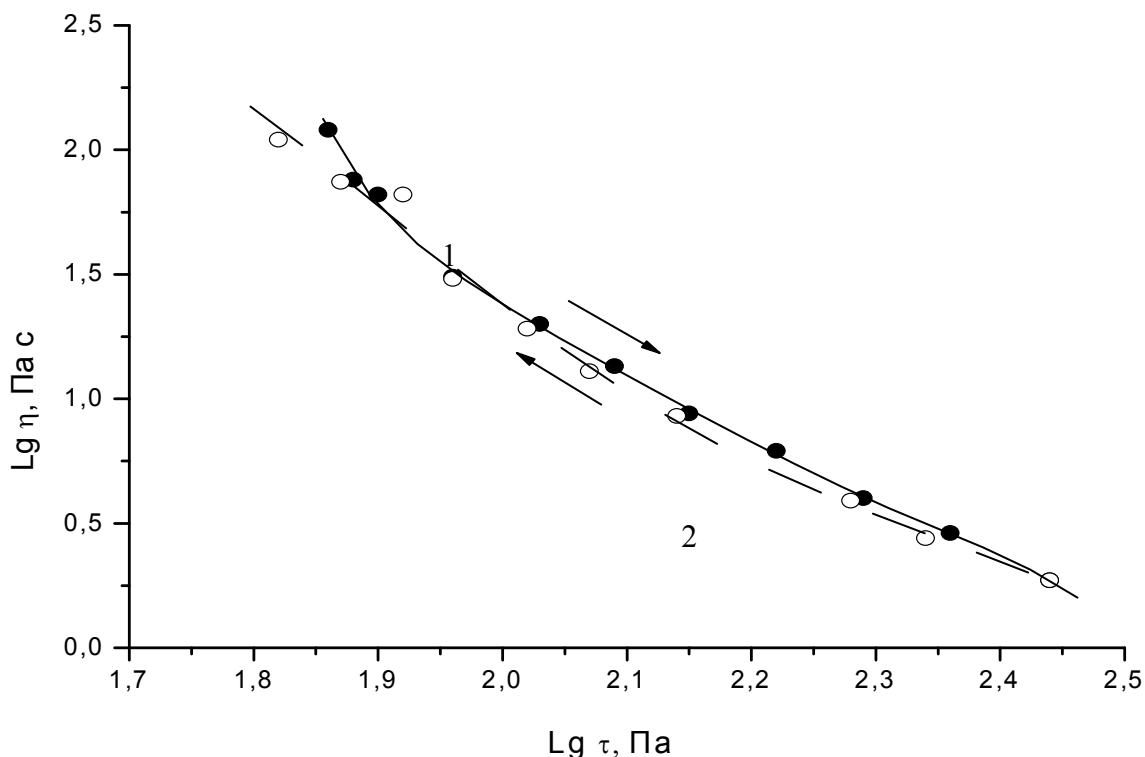
**Рис. 2.9.** Изменение вязкости  $\eta$  при увеличении (сплошные линии) и уменьшении (пунктир) напряжения сдвига  $\tau$  для печатных УФ-красок: 1 – на основе Акрола У и ТТМП (75:25); 2 – на основе ОУМА и ТТМП (75:25)

Эмульсионные УФ-краски получены путем механического или ультразвукового диспергирования «обычных» УФ-красок на основе олигоуретанметакрилатов 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 2.5 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. 2.10 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-бутилантрахинона, 2% пигмента IRGALITE BLUE NGA, 1,8% ПАВ, 0,3% пеногасителя и 1,8% загустителя.



**Рис. 2.10.** Изменение вязкости  $\eta$  при увеличении (1) и уменьшении (2) напряжения сдвига  $\tau$  эмульсионной печатной УФ-краски на основе ОУМА (9%)

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 олигоуретанметакрилатов относятся к неньютоновским жидкостям, так как их вязкость сильно зависит от напряжения сдвига. Краски являются аномально вязкими и ведут себя как псевдопла-

стические 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 олигоуретанметакрилата, 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 таких 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.

Напечатанные с помощью эмульсионных УФ-красок ткани характеризуются достаточно высокой устойчивостью к физико-химическим воздействиям (табл. 2.9).

Таблица 2.9

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	Дист. вода	«Пот»	Глажение	Орган. раств.	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.



2.10), однако, наблюдаемые эффекты меньше, чем для "обычных" УФ-красок. Это 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 мас.%). Облучение проводили лампой ДРТ-400 в течение 10 мин.

Таблица 2.10

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

## 2.4. УФ – краски

Ультра-фиолетовые 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:

- мгновенное высыхание или отверждение красок под воздействием УФ-излучения и, следовательно, возможность немедленной послепечатной обработки;

- отсутствие летучих растворителей, что обеспечивает высокую экологичность процесса. Значительно меньше проблем с запахом, в том числе с остаточным;

- высокие эксплуатационные характеристики 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;

- постоянная вязкость в процессе печати. Стабильность физических свойств УФ-красок исключает необходимость в постоянном контроле вязкости краски;

- снижение энергетических затрат на сушку по сравнению с энергетическими затратами на сушку с использованием тепловых сушильных устройств;

- отсутствие или только небольшое нагревание запечатываемого материала в процессе печати;

- компактность оборудования [20].

Однако помимо преимуществ, УФ-отверждаемые краски имеют ряд недостатков. К ним относятся:

- относительно высокая стоимость, что связано, прежде всего, с небольшой долей их использования в общем объеме потребляемых красок.

- 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 фотоинициирующей системы. В другой работе [25] авторы сделали вывод, основываясь на полученных результатах, 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 гидроксипропилакрилатом, который в дальнейшем был использован в печатной краске. Исследования показали, что приготовленный биндер обладает низкой вязкостью (0,0042 Па·с). Высокие цветовые устойчивости, так же 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 ink-jet 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. 2.11).

Необходимо отметить, что именно мономеры в основном ответственны за характерный запах «сырых» УФ-красок, а также раздражающе воздействуют на кожу и слизистые. Вследствие этого усилия производителей УФ-красок направлены на разработку низковязких олигомеров, чтобы минимизировать содержание низкомолекулярных мономеров-разбавителей или вообще исключить их из состава красок [27].

*Олигомеры.* Практически весь комплекс свойств УФ-красок (реология, скорость высыхания, химическая и механическая стойкость красочной пленки и др.) в первую очередь определяется пленкообразующим компонентом – реакционно-способными олигомерами. Реакционно-способными их называют потому, что они включают функциональные акрилатные группы – как правило, концевые, являющиеся ацильными остатками акриловой (иногда метакриловой) кислоты  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-$ . На рис. 2.11 представлен общий вид олигомера используемого в УФ – красок.

Это органические соединения с молекулярной массой, намного превышающей массу мономера. Представляют собой твердое вещество либо жидкость с большой вязкостью.

Двойные  $\text{C}=\text{C}$ – связи этих групп легко могут полимеризоваться по обычному радикальному механизму с очень высокой скоростью.

Специальными химическими приемами акрилатные группы (обычно – две, реже – три или более) вводят в такие хорошо известные полимеры

(олигомеры), как эпоксидные смолы, полиуретаны, простые полиэфиры (например, полиалкиленоксиды).

Таблица 2.11

Реакционно-способные мономеры-разбавители для УФ-красок

Мономер	Характеристика
Монофункциональные мономеры (одна C=C-связь)	
2-гидроксиэтилакрилат HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-C(O) -CH=CH <sub>2</sub>	Низковязкие эффективные разбавители, способствующие улучшению адгезии и эластичности. Существенно снижают реакционную способность УФ-красок. Как правило, обладают наибольшим раздражающим действием
Н-бутилакрилат C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -O-C(O) -CH=CH <sub>2</sub>	
Метоксиэтилакрилат CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OC(O) -CH=CH <sub>2</sub>	
Дифункциональные мономеры (две C=C-связи)	
1,6-гександиолдиакрилат (ГДДА) CH <sub>2</sub> =CH-C(O)O- (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> - OC(O) -CH=CH <sub>2</sub>	Средняя разбавляющая способность, средняя реакционная способность. Способствуют улучшению эластичности и снижению жесткости и хрупкости красочных или лаковых пленок
Дипропиленгликольдиакрилат (ДПГДА) CH <sub>2</sub> =CH-C(O)O- (CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )O) <sub>2</sub> -C(O) -CH=CH <sub>2</sub>	
Трипропиленгликольдиакрилат (ТПГДА) CH <sub>2</sub> =CH-C(O)O- (CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )O) <sub>3</sub> -C(O) -CH=CH <sub>2</sub>	
Полиэтиленгликольдиакрилаты CH <sub>2</sub> =CH-C(O)O- (CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )O) <sub>n</sub> -C(O) -CH=CH <sub>2</sub>	
Диметакрилат триэтиленгликоля CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> ) -C(O)O(CH <sub>2</sub> CHO) <sub>3</sub> C(O) -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	
Трифункциональные мономеры (три C=C-связи)	
Триметилолпропантриакрилат CH <sub>2</sub> OC(O) -CH=CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C - OC(O) -CH=CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OC(O) -CH=CH <sub>2</sub>	Очень высокая реакционная способность, но низкая эффективность как разбавителей. Придают лакам и краскам твердость, хрупкость, высокую теплостойкость и химическую стойкость
Триакилатпентаэритрит CH <sub>2</sub> OC(O) -CH=CH <sub>2</sub> HOCH <sub>2</sub> -C CH <sub>2</sub> OC(O) -CH=CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OC(O) -CH=CH <sub>2</sub>	

Наиболее часто в состав УФ-красок включаются следующие олигомеры:

- эпоксиакрилаты (epoxyacrylates) – самые дешевые из современных олигомеров, вследствие чего они используются в составе УФ-красок чаще всего. Самое широкое применение нашли эпоксиакрилаты на основе ароматических бисфенолов;

- полиэфиракрилаты (polyetheracrylates) – более дорогие, но менее вязкие и более эластичные пленкообразующие олигомеры. Наиболее распространены полиэфиракрилаты на основе диэтиленгликолей, полиэтиленгликолей и полипропиленгликолей;

- олигоуретанакрилаты (oligourethaneacrylates) – самые дорогие олигомеры, позволяющие получать высококачественные и эластичные красочные пленки с очень хорошей адгезией и стойкостью к истиранию.



Рис. 2.11. Общий вид олигомера, используемого в УФ-красках\*

\* Волнистая линия представляет полимерную цепь эпоксида, полиуретана, простого полиэфира или другого полимера.

Каждая из указанных групп олигомеров придает УФ-краскам соответствующие свойства: либо большую реакционную способность, либо высокую текучесть (более низкую вязкость), либо твердость или эластичность и т.д. Правильной их комбинацией можно должным образом сбалансировать свойства красок по всем требуемым показателям. Предлагаемые на рынке краски различных производителей различаются в основном типами и соотношениями входящих в их состав олигомеров [27]. (рис. 2.12).

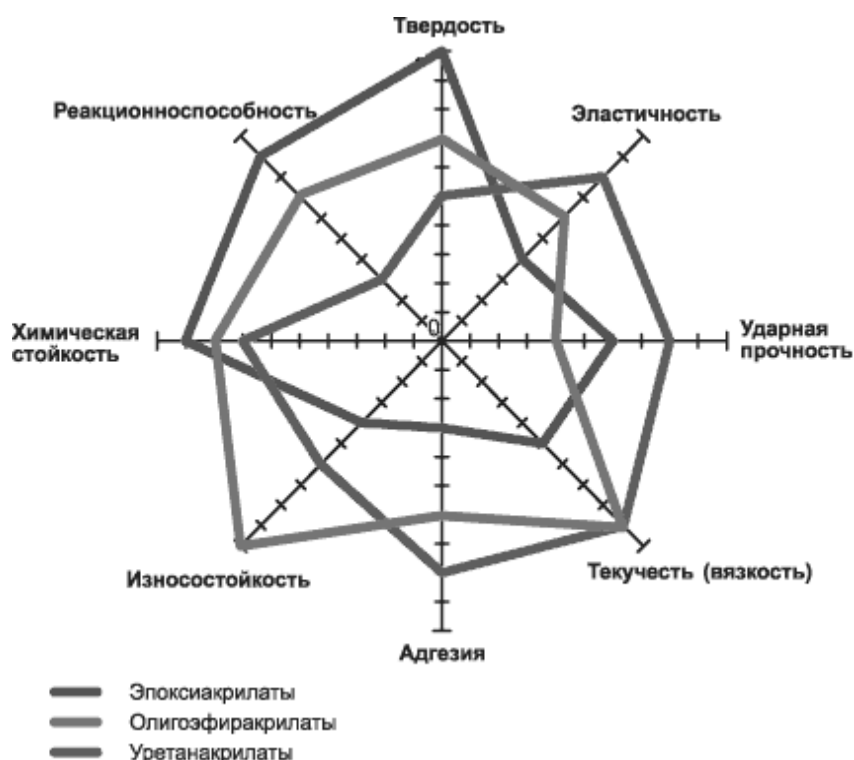
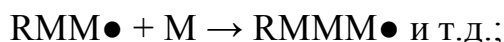
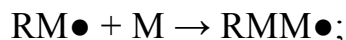
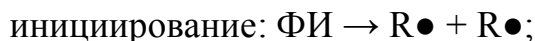


Рис. 2.12. Сравнение различных УФ-олигомеров по свойствам, придающимся ими красочным покрытиям

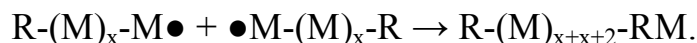
**Фотоинициаторы.** Представляют собой органические вещества, инициирующие реакцию полимеризации мономера и олигомера и обеспечивающие таким образом переход композиции из жидкого состояния в твердое с пространственно-сетчатой сшитой структурой.

Энергии УФ-излучения даже самого жесткого диапазона (100-280 нм, 428-599 кДж/Эйнштейн) недостаточно для разрыва  $\text{C}=\text{C}$  – связей оли-

гомера 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:



обрыв цепи (например, посредством рекомбинации):

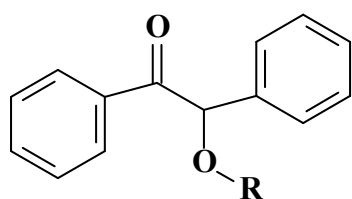


Генерирование радикалов может происходить по двум основным схемам, в соответствии с которыми фотоинициаторы делят на две группы:

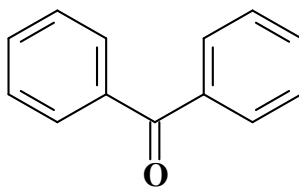
- фотофрагментационные, молекулы которых диссоциируют на два радикала, например, эфиры бензоина, диалкилбензилкетали и др.;
- фотоинициаторы *H*-отрыва. Фотоинициатор отрывает подвижный атом водорода от молекулы мономера или олигомера ( $R-H$ ) с образованием пары активных радикалов.

Фотоинициаторы *H*-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 (по рис. 2.13). Последнее очень важно, так как кислород оказывает нежелательное ингибирующее действие, то есть замедляет скорость отверждения УФ-краски.

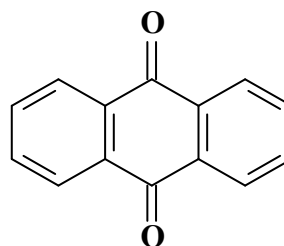
Примеры фотоинициаторов:



Эфир бензоина



Бензофенон



Антрахинон

**Рис. 2.13. Примеры фотоинициаторов**

## 2.5. Механизмы действия УФ-красок

На сегодняшний день существуют 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. 2.14 приведена схема катионного механизма процесса полимеризации. 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 по сравнению с радикальным является более медленным, включая 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 красках катионного отверждения используют эпоксидные смолы.

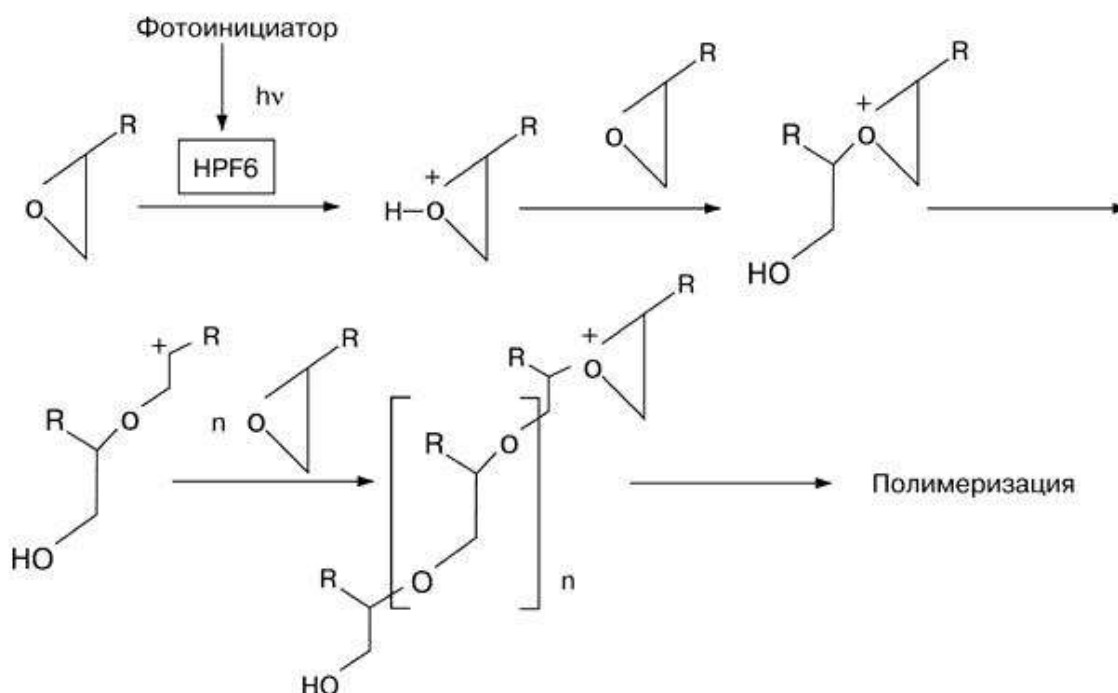


Рис. 2.14. Катионный механизм полимеризации

Катионные краски имеют несколько ограничений. Одно из них 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.

Применение некоторых компонентов также может 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 аминокислотные группы, 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 тяжелые металлы, 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 разрывает двойную связь акриловой группы, создавая новый радикал. Реакция продолжается с соседними макромолекулами. Схема процесса изображена на рис. 2.15.

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. Практиче-



ски весь процесс полимеризации происходит, когда краска облучается ультрафиолетом и в течение последующих долей секунды, однако показатели таких свойств, 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.

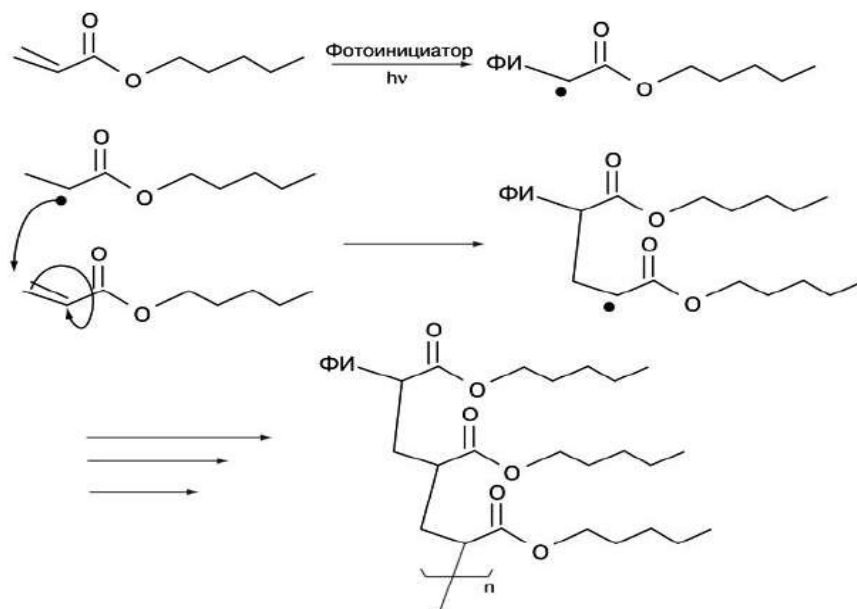


Рис. 2.15. Механизм радикальной полимеризации

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 с 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.

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.

## **2.6. Нанотехнологии и наноматериалы для УФ - полимерных покрытий**

Впервые концепция наноматериалов была сформулирована Г. Глейтером, 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 по мере того, как крупные интернациональные компании создавали свои дочерние отделения. Но настоящий бум в коммерческом использовании производства наночастиц имел место на протяжении примерно последних десятилетий [30].

На протяжении последних лет 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 применений наночастиц, и эти применения представлены на очень многих рынках.

Наночастицы можно производить с помощью большого количества различных 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, 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, электровзрыва, 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°C, а это означает, что можно обрабатывать даже очень тугоплавкие материалы [30].

Нанопигментные красители 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].

Интеркаляция органических компонентов в неорганические слоистые силикаты имеет широкий научный и практический интерес. Изучая и регулируя взаимодействие интеркалирующих материалов, могут быть разработаны уникальные структуры, новые химические и физические явления, а также улучшены механические свойства. Это явление было широко

исследовано в области модифицирования слоистых минералов катионными поверхностно-активными веществами, получения 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) представляет собой 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 [34, 5].

До сих пор было изучено много методов с целью 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 миниэмульсий 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 высоко стабильных свойств. Например, привитый к 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, в производстве 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 органомодификаторы, а именно катионные поверхностно-активные вещества, в ближайшее время потребуют 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 (pH порядка 1,5) обусловлена сильным электростатическим взаимодействием его поверхности с анионами краси-

теля. Как и в предыдущей работе, авторами были установлены такие важные параметры, как время взаимодействия, 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 средой 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 силикатов глины. 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, 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 Ink-Jet 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 CIE Lab, 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, чем 5 мкм. В перспективе на будущее для устранения данных недостатков авторами работы планировалось изменить процесс диспергирования, вводя поверхностно-активные вещества, или улучшить стадию 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 наноструктури-

рованного 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 В был использован в качестве окрашивающего компонента для полипропиленовых продуктов. Катионный краситель был нанесен на природный монтмориллонит ( $\text{Cloisite Na}^+$ ). 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 фотостабильностью чистого красителя за счет того, что минеральные слои алюмосиликата обеспечивают своего рода защиту молекулам красителя в нанопигменте. Так, например, при концентрациях 1,5 мас.% система полипропилен/нанопигмент показывает более чем десятикратное повышение степени 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, предохраняющего за счет уменьшения интенсивности воздействия света.

Много работ посвящено изучению продуктов интеркаляции катионных красителей (в основном катионные красители Родамин В и Родамин 6G) в межслоевое пространство монтмориллонита. Методами рентгеноструктурного, термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии, Фурье-ИК-спектроскопии охарактеризованы полученные комплексы краситель/монтмориллонит [81-88].

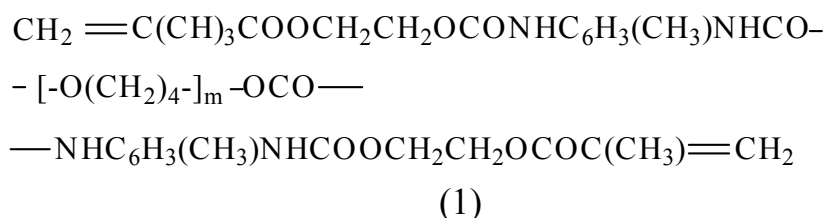
Технология печатания нанопигментами

Учитывая вышеизложенные факты, разработка технологии печатания текстильных материалов УФ-красками, создание и использование нанопигментов как нового класса окрашивающего компонента в фотополи-

меризующихся композициях представляется весьма актуальной и перспективной задачей.

Олигомеры:

ОУМА (1) – олигоуретанметакрилат на основе олиготетрагидрофурана с концевыми толуилизотиоцианатными группами:



бис-ФЭА– диакрилат этоксилированного диглицидилового эфира бисфенола А;

бис-ФГА– диакрилат глицеролата диглицидилового эфира бисфенола А;

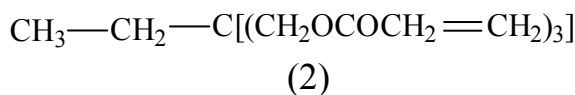
ОУМА - 2002Т – продукт взаимодействия 2,4-толуилендиизоционата с лапролом 2000 и гидроксипропилметакрилатом;

ОУМА МТМ – продукт взаимодействия 2,4 толуилендиизоционата с гидроксипропилметакрилатом;

ОГМ – олигоглицерилметакрилат.

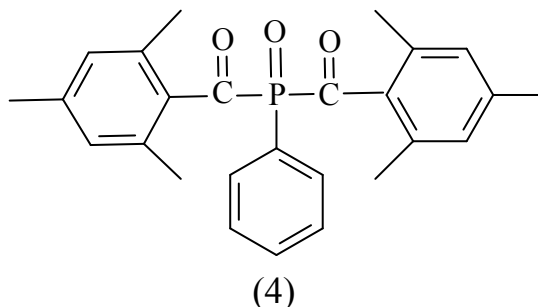
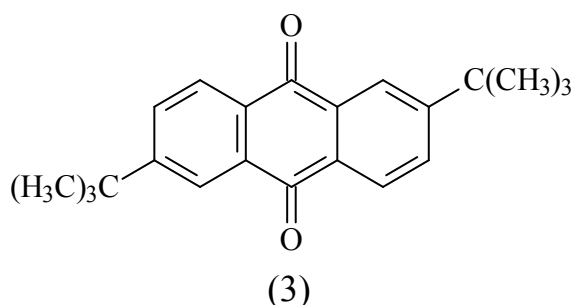
Сшивающие агенты:

триакрилат триметилолпропана (2) - акриловый мономер.



Фотоинициаторы:

промышленный образец 2,6-ди-трет-бутилантрахинона (3) и бис-(2,4,6-триметилбензоил)-фенилфосфиноксида (4).



Красители:

катионные: красный 5Ж (5), розовый 2С (6), желтый 6З (7);

кислотные: алый, 100%, фиолетовый С (8), желтый пр Н2КМ, хромо-  
вый красный, красный 4Ж, хромо-  
вый зеленый антрахиноновый (9), красный 2Ж (10);

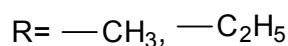
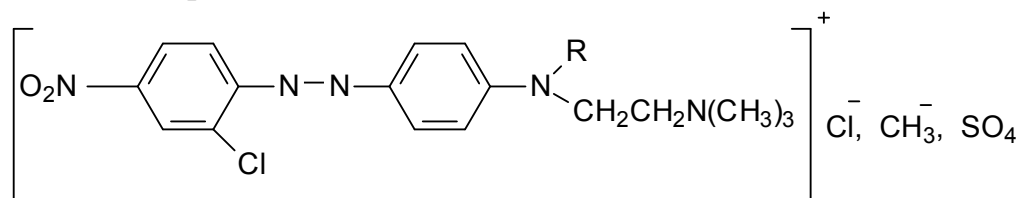
прямые: коричневый св 2КХ, синий св КУ (11), желтый св 3Х (12), красный 2С (13), фиолетовый С (14), голубой (15);

дисперсные: синий п/э (16), желтый 63 (17), оранжевый, алый п/э (18), сине-зеленый (19);

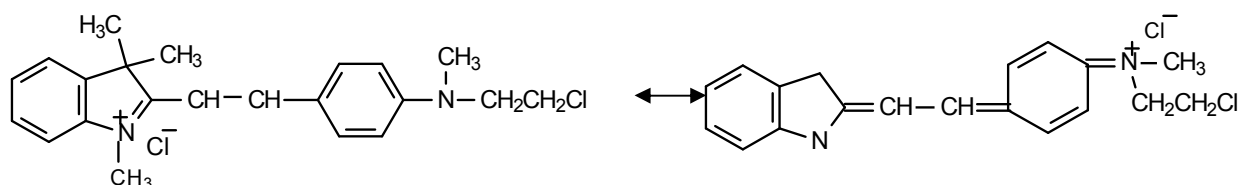
активные: голубой, красно-коричневый 2КТ (21).

6.Пигменты: Irgalite Blue NGA, Irgalite Yellow SBA.

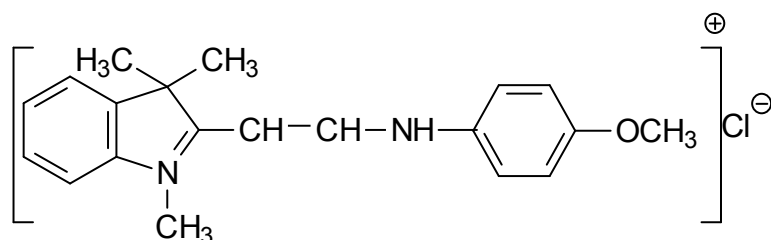
Катионные красители:



Красный 5Ж, М.м.= 412 г/моль (5)

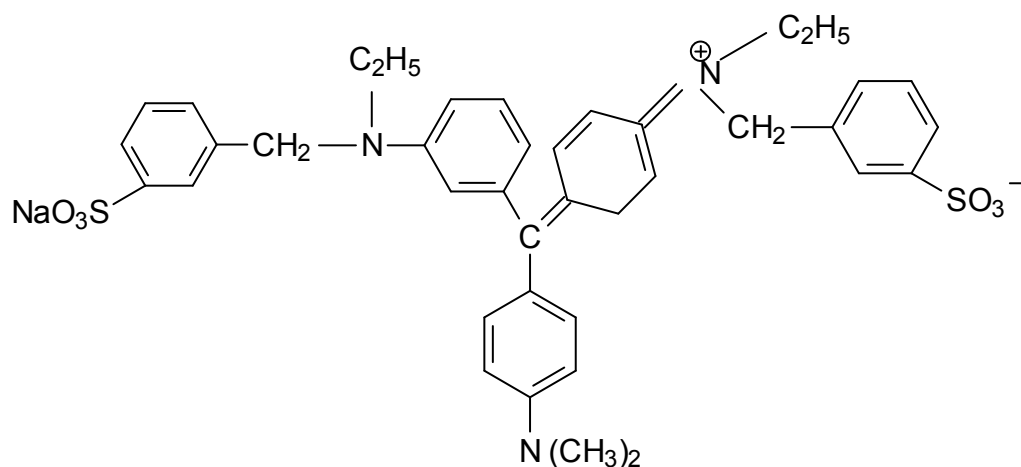


Розовый 2С, М.м.= 389 г/ моль (6)



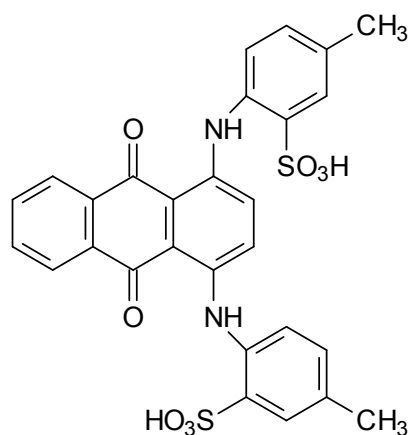
Желтый 63, М.м.= 342,5 г/ моль (7)

Кислотные красители:

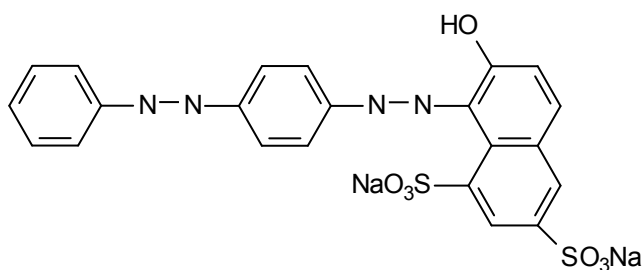


Фиолетовый С, М.м.=701г/моль (8)



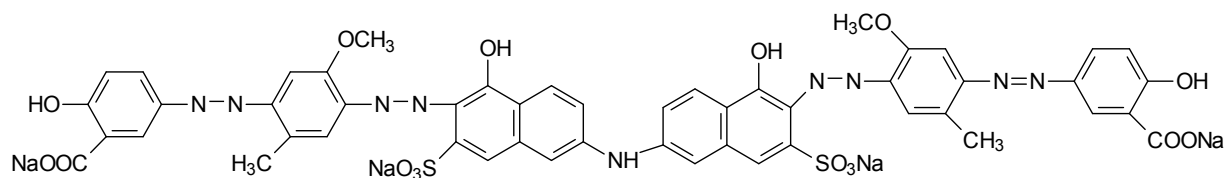


Хромовый зеленый антрахиноновый, М.м.=577 г/моль (9)

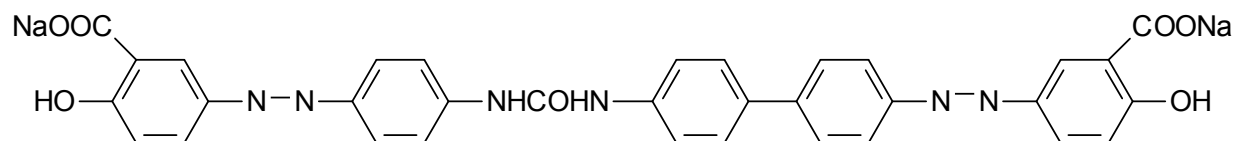


Красный 2Ж, М.м.=556 г/моль (10)

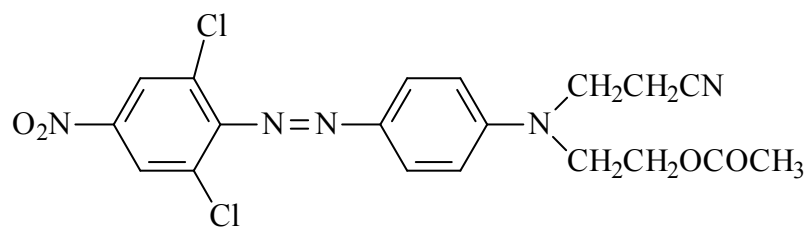
Прямые красители:



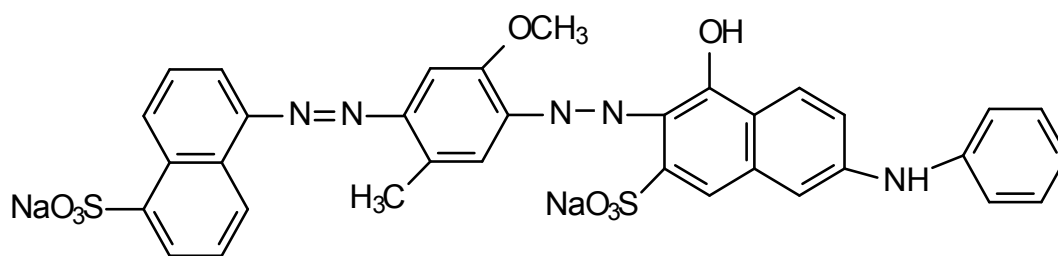
Синий св КУ, М.м.= 1173 г/моль (11)



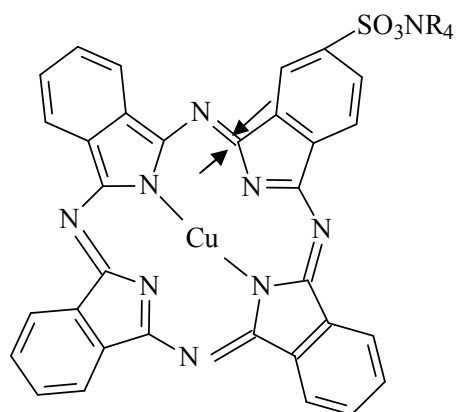
Желтый св 3X, М.м.= 660 г/моль (12)



Красный 2С, М.м.=1060 г/моль (13)

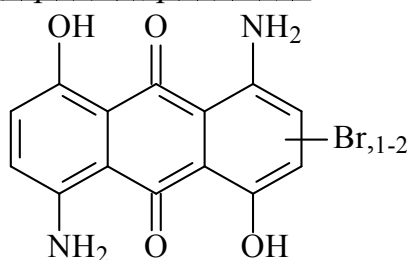


Фиолетовый С, М.м.= 738 г/моль (14)

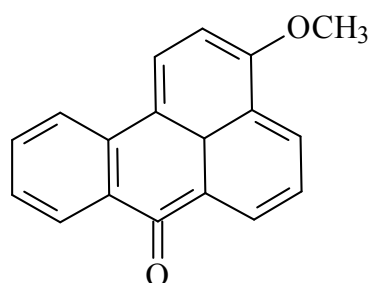


Голубой (15)

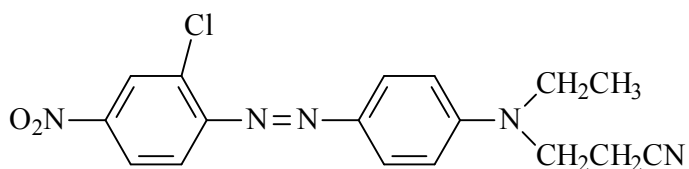
Дисперсные красители:



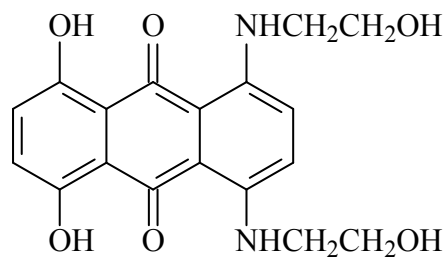
Синий п/э, М.м.=349 г/моль (16)



Желтый 63, М.м.= 260 г/моль (17)

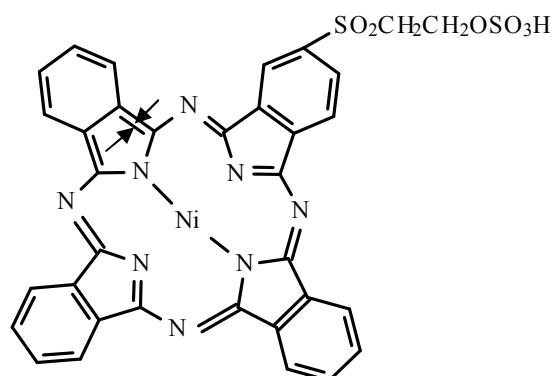


Алый п/э, М.м.= 357,5 г/моль (18)

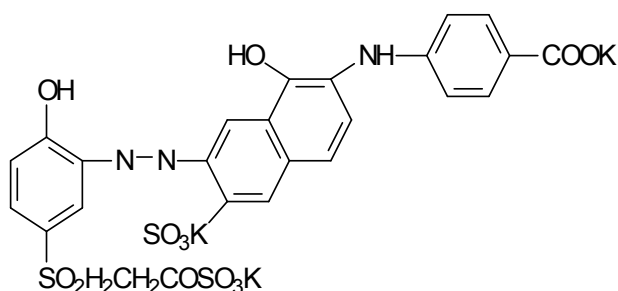


Сине- зеленый, М.м. = 358 г/моль (19)

Активные красители:



Активный голубой (20)



Красно-коричневый 2КТ, М.м.= 781 г/моль (21)

Загустки:

синтетический пастообразный загуститель Tubivis DRL 170 (полиакрилатный, соль аммония);

загуститель на основе акриловой кислоты Tubivis DL 600;

поливиниловый спирт;

крахмал картофельный.

В качестве наноструктурированных частиц можно использовать разные типы модифицированного и природного монтмориллонита (1-8), синтетический гидроталькит (9) (табл. 2.12).

Таблица 2.12

Основные характеристики наноструктурированных частиц

№ п/п	Торговое название	Тип ПАВ*	Емкость катионного обмена, мг-экв/100г	Межплоскостное расстояние, нм
1	Cloisite 10A	$\text{HTN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^-$	125	1,92
2	Cloisite 15A	$(\text{HT})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$	125	3,15
3	Cloisite 20A	$(\text{HT})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$	95	2,42
4	Cloisite 25A	$\text{HTN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3\text{Cl}^-$	95	1,86
5	Cloisite 93A	$(\text{HT})_2\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)\text{Cl}^-$	95	2,36
6	Cloisite 30B	$\text{HTN}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_3)\text{Cl}^-$	90	1,85
7	Cloisite $\text{Na}^+$	-	-	1,7
8	Константа А	$(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	-	-
9	Pural MG61HT	-	-	0,77

\*HT – алкил  $\text{C}_{18}$  (~65%),  $\text{C}_{16}$  (~30%) и  $\text{C}_{14}$  (~5%).

В качестве поверхностно – активных веществ можно использовать вещества, приведенные в (табл. 2.13).

Таблица 2.13

Вещества, используемые в качестве ПАВ

ПАВ	Химическая формула	Молекулярная масса, г/моль
Полипропиленгликоль	$\text{HO} - \left[ \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)\text{O} \right]_n \text{H}$	1025
Полиоксиэтилен-сорбитол-монолаурат (Tween 20)	$(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})_{3n}(\text{OH})_3\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})_m\text{CCH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	1200
Полиэтиленгликоль	$\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$	600

В состав УФ-красок входят, 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 структур, приведены на рис. 2.17, а, б.

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 мас. % до 19,1 мас. %, а красителя Дисперсного синего п/э – от 8,7 мас. % до 19,4 мас. % (рис. 2.17). Однако следует заметить, что при нанесении данных красителей на одни и те же наночастицы (продукт Константа А), содержание окрашивающего компонента в нанопигменте оказывается существенно разным. Красителя Активного голубого наносится минимальное количество равное 6,3 мас. % (рис. 2.17, а), в то время как содержание красителя Дисперсного синего п/э в 2 раза больше и составляет 15,4 мас. % (рис. 2.17, б).

Необходимо отметить, что наиболее оптимальным продуктом, дающим максимально возможные выходы нанопигментов при нанесении красителей различных классов, является Cloisite 10A.

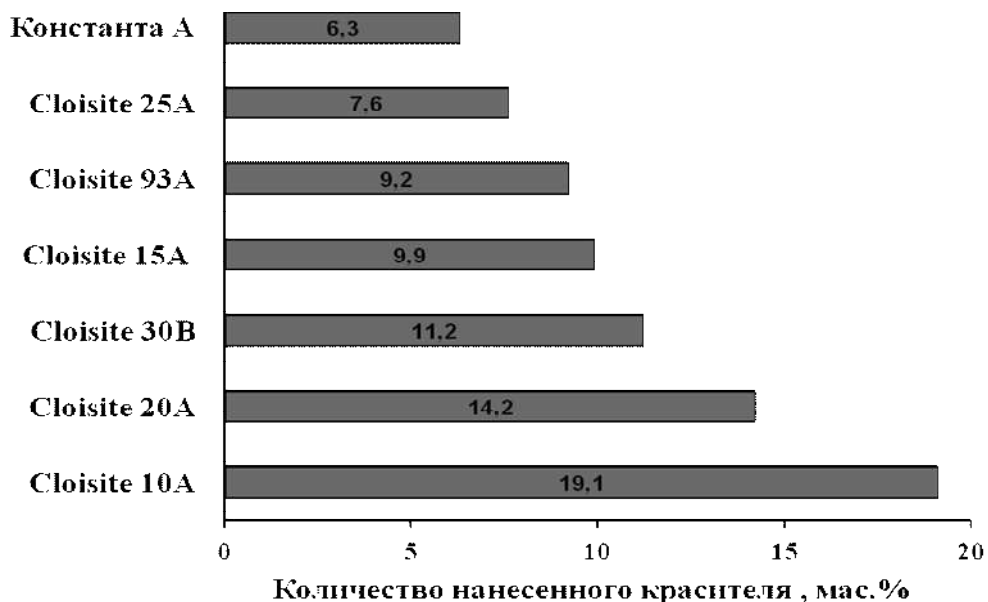
Анализ светостойкости окраски, полученной с помощью нанопигментов, к действию света важен не только потому, что необходимо знать, различается ли светостойкость красителей в нанопигменте и на волокнах, но и из-за специфики процесса отверждения фотополимеризующейся композиции, обусловленной действием света 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. 2.18, при облучении пленок полистирола (ПС) и содержащих одинаковое количество (4 мас.%) нанопигмента на основе продукта Cloisite 20A с красителем Катионным красным 5Ж, но отличающихся по количеству нанесенного красителя, заметные изменения спектров отражения при небольших содержаниях (2,04 мас.%) красителя наблюдаются уже после малых периодов облучения (48 часов), в то время, как при больших содержаниях (20,4 мас.%) соответствующие, и даже меньшие по величине изменения заметны только после продолжительного (96 и 192 часа) облучения.

При облучении пленок ПС, содержащих 4 мас.% нанопигмента на основе продукта Cloisite 20A с 20,4 мас.% красителя катионного желтого 63 даже после продолжительного (96 часов) облучения спектр отражения меняется относительно меньше, чем аналогичных образцов с нанопигментом, содержащим 2 мас.% того же красителя через небольшое время облучения (24 часа) (рис. 2.19). Краситель Катионный розовый 2С в тех же условиях еще менее устойчив, и резкое изменение спектра отражения (рис. 2.20) наблюдается уже после незначительного времени облучения (12 часов).

Аналогичные исследования были проведены при облучении пленок полиметилметакрилата (ПММА), моделирующего акрилатные связующие.



а)

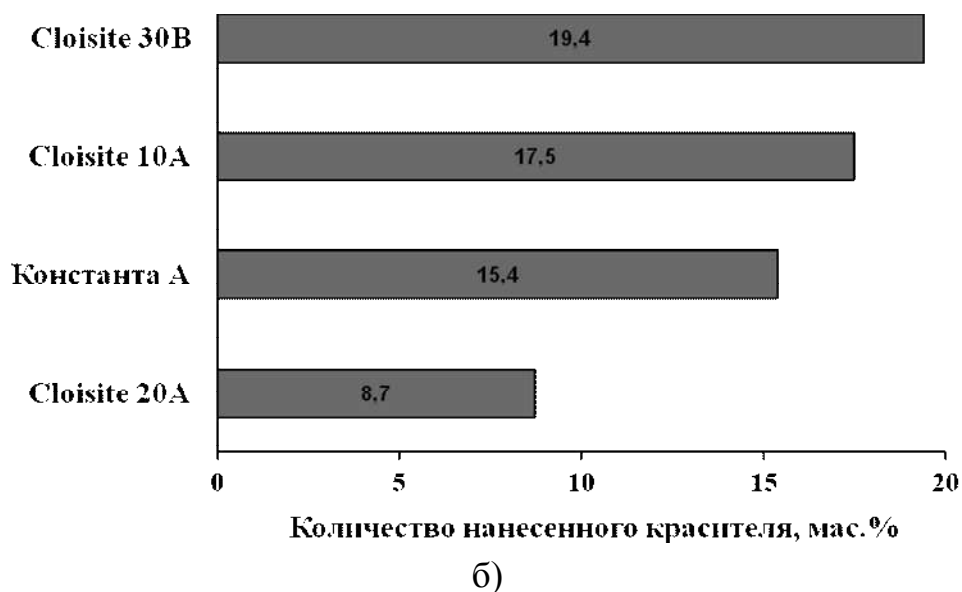


Рис. 2.17. Влияние типа наноструктурированных частиц на количество нанесенного красителя Активного голубого (а) и Дисперсного синего (б)

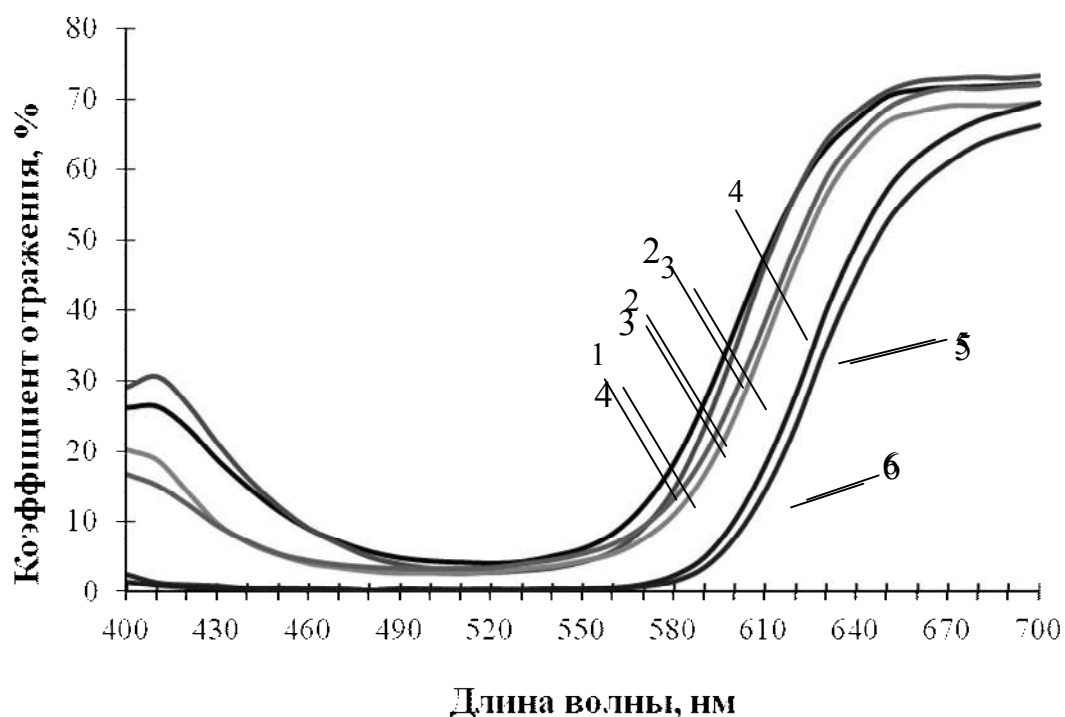
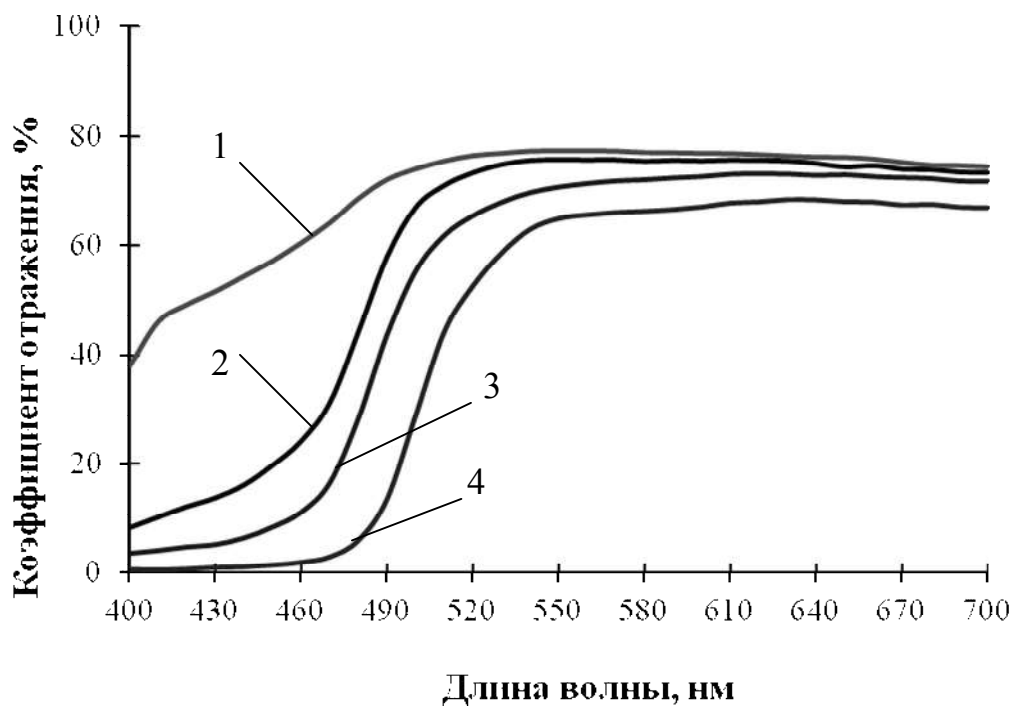
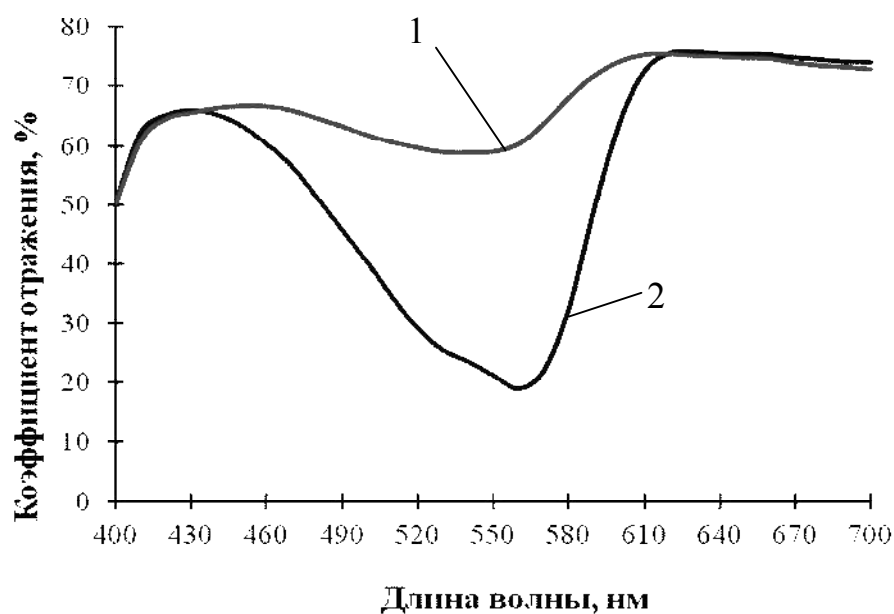


Рис. 2.18. Изменения спектров отражения пленок ПС, окрашенных нанопигментом на основе Катионного красного 5Ж: 1 – с содержанием красителя после облучения 48ч; 2 – до облучения; 3 – с 6,7 мас. % красителя после облучения 96ч; 4 – с 6,7 мас. % красителя – до облучения; 5 – с 20,4 мас. % красителя после облучения 192ч; 6 – с 20,4 мас. % красителя – до облучения



**Рис. 2.19.** Изменения спектров отражения пленок ПС, окрашенных нанопигментом на основе Катионного желтого 6Б: с 2,04 мас. % красителя: 1 – после облучения 24 ч; 2 – до облучения; 3 – после облучения 96 ч; 4 – до облучения



**Рис. 2.20.** Изменения спектров отражения пленок ПС, окрашенных нанопигментом на основе Катионного розового 2С с 2,04 мас. % содержанием красителя: 1 – после облучения 12ч; 2 – до облучения

Количественные оценки устойчивости окраски к свету пленок ПС (табл. 2.14) и ПММА (табл. 2.15), содержащих нанопигменты на основе красителей различных классов, свидетельствуют о том, что существует достаточно четкая зависимость светостойкости как от природы, так и от содержания красителя.

Таблица 2.14

Цветометрические характеристики и устойчивость окраски к свету пленок полистирола, окрашенных наноструктурированными частицами

Тип и наименование красителя	Содержание красителя, мас. %	Цветометрические характеристики			Устойчивость к свету, балл	
		L*	a*	b*	нанопигмента в ПС	красителя на волокне
1	2	3	4	5	6	7
<u>Катионные</u> Красный 5Ж	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	
Розовый 2С	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 6З	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	
<u>Кислотные</u> 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
<u>Дисперсные</u> 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
<u>Активный</u> голубой	14,2	61,80	-50,34	-24,66	5-6	7

Полученные результаты для пленок ПММА, окрашенных нанопигментами, коррелируют с данными по устойчивости окраски, полученной при непосредственном крашении волокон с помощью тех же красителей (табл. 2.15).



Таблица 2.15

Цветометрические характеристики и устойчивость окраски к свету пленок ПММА, окрашенных наноструктурированными частицами

Тип и наименование красителя	Содержание красителя, мас. %	Цветометрические характеристики			Устойчивость к свету, балл	
		L*	a*	b*	нанопигмента в ПММА	красителя на волокне
1	2	3	4	5	6	7
<u>Катионные</u> Красный 5Ж	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 2С	6,8	40,54	79,98	-30,81	2	3-4
	20,4	31,21	68,74	-15,29	2	
Желтый 6З	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	
<u>Кислотные</u> 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 Н2КМ	1,4	79,13	0,62	66,01	6	6
<u>Дисперсные</u> 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
<u>Прямые</u> Коричневый св 2КХ	4,4	32,04	48,58	39,47	2	4
Синий св КУ	1,5	12,73	25,83	-45,48	2	4

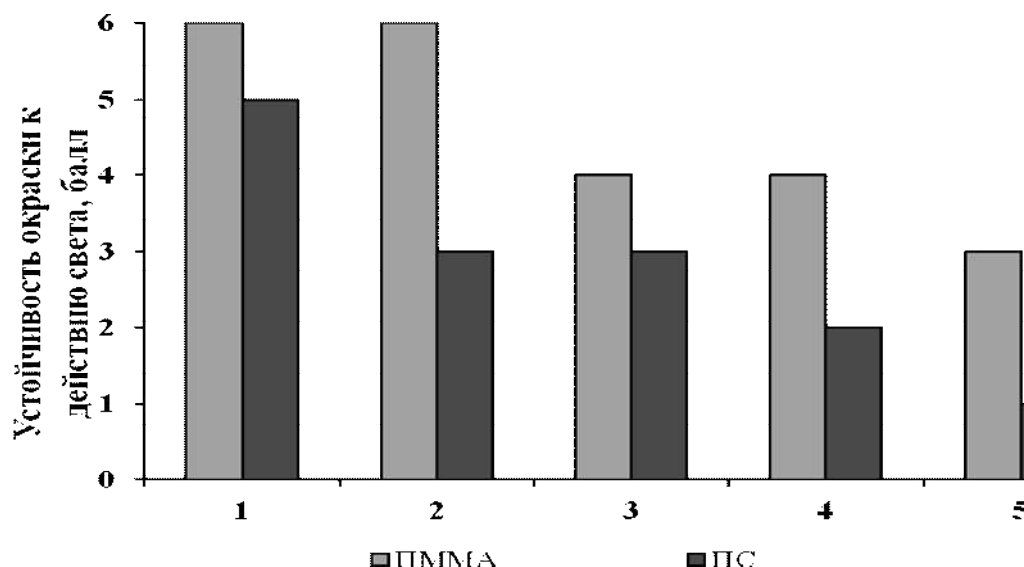
Важным дополнительным преимуществом использования нанесенных на наноструктурированные частицы красителей является возможность получения колористических эффектов путем варьирования как концентрации красителя на наночастицах, так и содержания самих наночастиц в окрашиваемом материале.

## 2.7. 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.

Как видно при сопоставлении данных табл. 2.14 и 2.15, 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. Это 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. Именно для ПММА устойчивость окраски для нанопигментов лучше соответствует данным, известным для красителей на волокне (табл. 2.15).

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. 2.21).



**Рис. 2.21. Влияние природы связующего на устойчивость окраски к свету нанопигментов на основе: 1 – Катионного красного 5Ж; 2 – Кислотного желтого пр Н2КМ; 3 – Дисперсного оранжевого п/э; 4 – Катионного желтого 63; 5 – Кислотного фиолетового С**

Как следует из приведенных на диаграмме данных, в ПММА устойчивость окраски для всех нанопигментов на 1-3 балла выше, чем в ПС.

## 2.8. 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. 2.16). Используя смеси желтого и синего красителей можно получить нанопигменты от светло-зеленого (салатового) до темно-зеленого цвета. Условия получения, выходы и цветометрические характеристики некоторых других нанопигментов, синтезированных на основе смесей красителей по методике, привезенной в разделе 2.2, представлены в табл. 2.17.

Таблица 2.16

Цветометрические характеристики нанопигментов

Красителя в нанопигменте	Цветометрические характеристики*		
	L*	a*	b*
Активный голубой	45,96	-57,78	-17,01
Активный голубой: кислотный желтый пр H2KM (3:1)	12,49	-34,37	17,90
Активный голубой: кислотный желтый пр H2KM (1:1)	10,86	-24,02	14,92
Активный голубой: кислотный желтый пр H2KM (1:3)	10,64	-15,71	15,94
Кислотный желтый пр H2KM	55,78	34,16	92,11

\*Цветометрические характеристики ПММА пленок, окрашенных нанопигментами

Таблица 2.17

Условия получения, выходы и цветометрические характеристики нанопигментов на основе смесей красителей

Тип наноструктурированных частиц	Количество красителя, (%)	Растворитель	Количество нанесенных красителей, (мас.%)	Цветометрические характеристики*		
				L*	a*	b*
1	2	3	4	5	6	7
Cloisite 10A	Дисперсный синий п/э (10)+дисперсный желтый 63 (10)	Этанол	17,0	18,50	-41,11	0,10
Cloisite 10A	Дисперсный синий п/э (5)+дисперсный желтый 63 (15)	Этанол	16,1	23,28	-46,16	19,57
Cloisite 20A	Прямой голубой (5)+прямой желтый св 3X (15)	Этанол, дист. вода	13,4	27,97	-52,43	36,56
Cloisite 20A	Прямой голубой (10)+прямой желтый св 3X (10)	Этанол, дист. вода	13,3	17,52	-43,47	18,55

Cloisite 10A	Дисперсный желто-коричневый 2Ж п/э (15)+ дисперсный сине-зеленый (15)	Ацетон, дист. вода	30	31,87	-32,91	25,44
Cloisite 10A	Прямой красный 2С (30)+прямой фиолетовый С (10)	Этанол, дист. вода	24,7	8,50	34,55	11,92
Cloisite 20A	Катионный желтый 63 (20.4) +прямой желтый св 3Х (10)	Этанол, дист. вода	30,1	58,67	32,10	93,80
Cloisite 10A	Кислотный фиолетовый С (18) +дисперсный синий п/э (18)	Ацетон, дист. вода	20,4	1,96	3,63	-6,62
Cloisite 10A	Катионный красный 5Ж (30) +кислотный фиолетовый С (3.3)	Этанол, дист. вода	22,9	4,71	15,78	4,70
Cloisite 10A	Кислотный фиолетовый С (20) + кислотный желтый пр Н2КМ (30)	Этанол, дист. вода	35,5	0,73	0,38	0,13
Cloisite 10A	Прямой желтый св 3Х (20) + прямой красный 2С (20)	Этанол, дист. вода	24,2	35,24	60,67	56,96

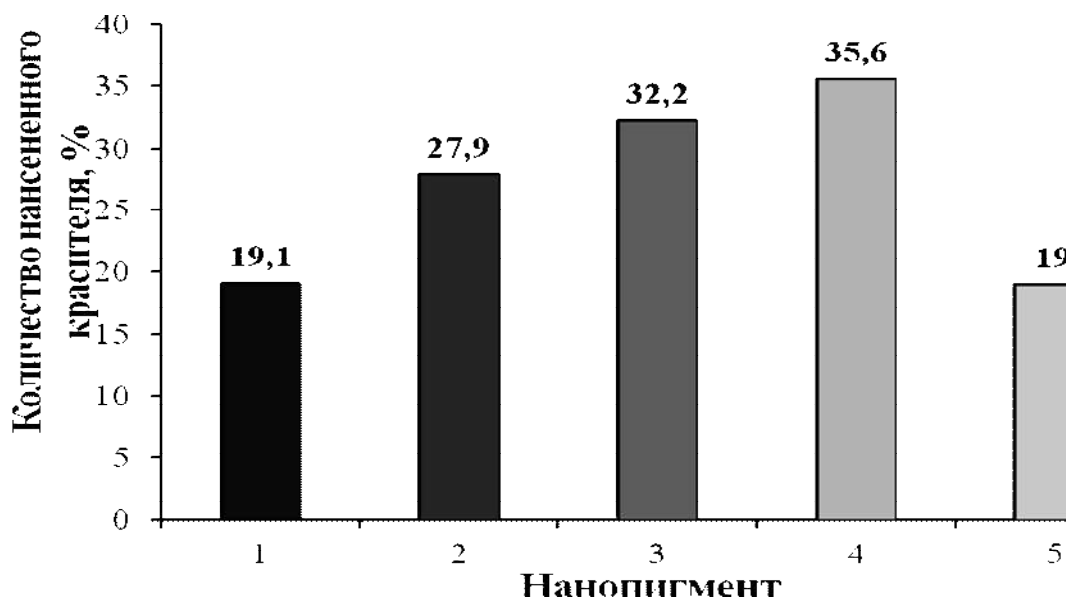
\*Цветометрические характеристики ПММА пленок, окрашенных нанопигментами

Однако при реализации этого подхода на практике, кроме ожидаемых, были обнаружены и необычные эффекты, усиливающие перспективность этого направления. В частности, оказалось, что при нанесении смесей красителей достаточно часто появляется возможность увеличить общее содержания 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. 2.22). Как видно из рисунка, предельное содержание красителей при индивидуальном нанесении составляет 19,1 мас. % для Активного голубого и 19,0 мас. % для Кислотного желтого пр Н2КМ. Однако при нанесении смеси данных красителей в различных концентрациях удастся достичь суммарного содержания красителей 35,6 мас. %, что почти в 2 раза больше, чем при нанесении индивидуальных компонентов.

Отметим, что этот эффект наблюдается для ряда красителей: Прямого фиолетового С, Прямого красного 2С, Direct Blue 199, Прямого желтого св 3Х, Катионного желтого 63 (рис. 2.23). 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. 2.22) и их природы.



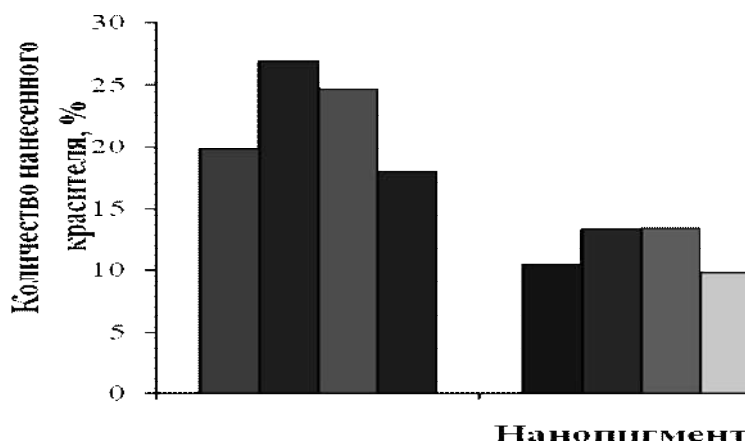
**Рис. 2.22. Влияние соотношения концентрации красителей на их содержание в нанопигменте: 1 – Активный голубой; 2 – Активный голубой: кислотный желтый пр Н2КМ (3:1); 3 – Активный голубой: кислотный желтый пр Н2КМ (1:1); 4 – Активный голубой: Кислотный желтый пр Н2КМ (1:3); 5 – Кислотный желтый пр Н2КМ**

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 компонентов, что приводит к низкой светостойкости композиции в целом. И наоборот, введение устойчивых красителей может приводить к увеличению устойчивости менее светостойкого компонента.

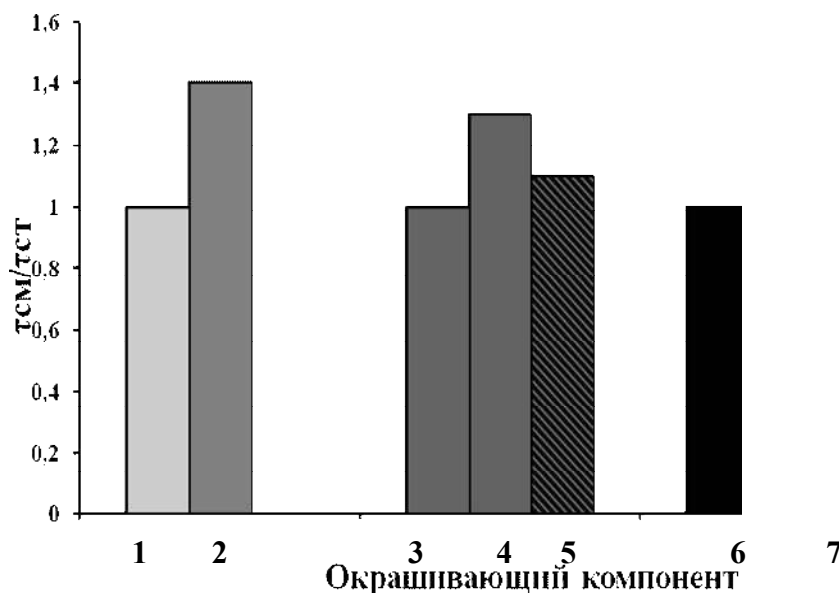
Данные эффекты характерны именно для пигментов на основе смесей красителей и не обнаружены или наблюдаются в существенно меньших масштабах для композиций, окрашенных смесью нанопигментов на основе индивидуальных красителей.

Наглядно эффект увеличения светостойкости проиллюстрирован на рис. 2.24. В частности неустойчивый краситель Прямой желтый св 3Х (рис. 2.24, 1) стабилизируется в смеси (рис. 2.24, 2) с 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.



**Рис. 2.23.** Зависимость общего содержания окрашивающего компонента от природы красителя и его концентрации: 1 – Прямой фиолетовый С; 2 – Прямой фиолетовый С; Прямой красный 2С (1:3); 3 – Прямой фиолетовый С; Прямой красный 2С (1:3); 4 – Прямой красный 2С; 5 – Прямой голубой; 6 – Прямой голубой; Прямой желтый св. 3Х (1:1); 7 – Прямой голубой; Прямой желтый св. 3Х (1:3); 8 – Прямой желтый св. 3Х; 9 – Катионный желтый 63; 10 – Катионный желтый 63; Прямой желтый св. 3Х (2:1); 11 – Прямой желтый св 3Х

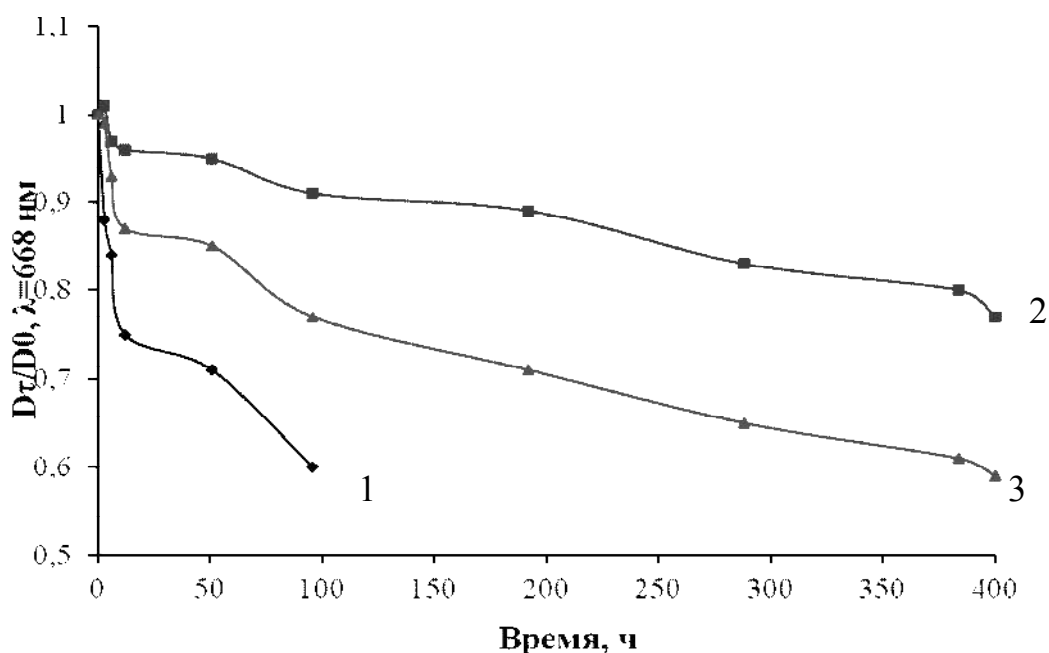
Аналогичный эффект наблюдается и для смесей красителей Дисперсного синего п/э и Дисперсного желтого 63 (примеры 6, 7 рис. 2.24). Отметим, что при окрашивании с использованием механической смеси нанопигментов разного цвета величина эффекта принципиально меньше (ср. 4 и 5 рис. 2.24).



**Рис. 2.24.** Влияние компонентов нанопигмента на увеличение времени облучения пленок ПММА до снижения оптической плотности красителя на 30%, окрашенных нанопигментами на основе: 1– Прямое желтого св 3Х (2 %); 2- Прямое желтого св 3Х+ Прямой голубой (2 %); 3– Дисперсного сине-зеленого (1%); 4– Дисперсного сине-зеленого + Дисперсного желто-коричневого 2Ж п/э (1,2 %); 5– механическая смесь нанопигментов; 6– Дисперсного синего п/э (2,4 %); 7– Дисперсного синего п/э+Дисперсного желтого 63 (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. 2.25), 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. 2.25, 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.

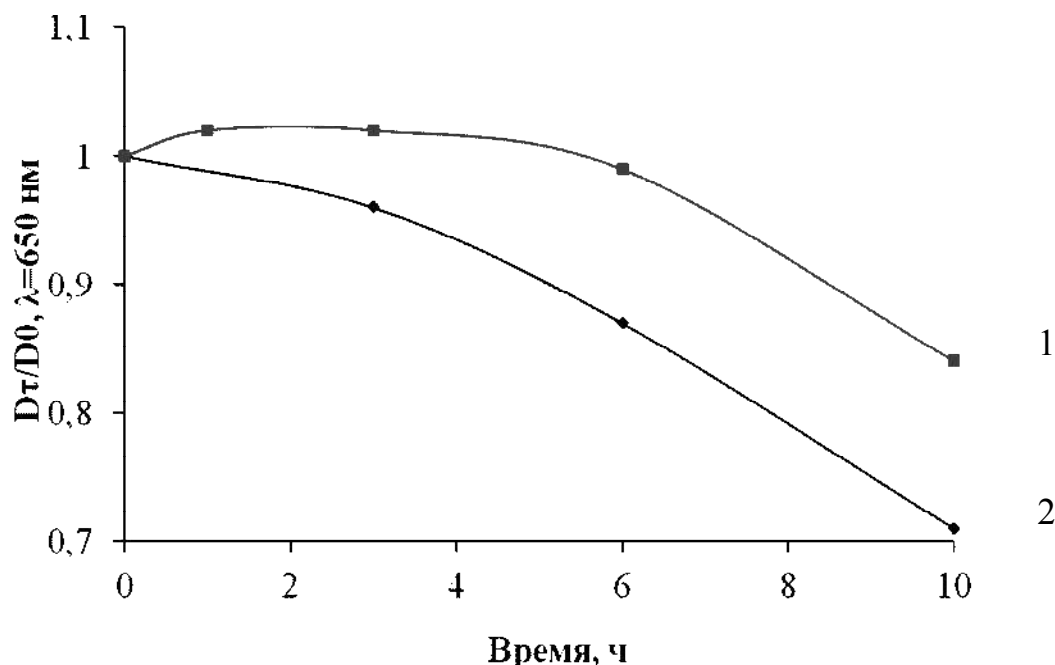


**Рис. 2.25. Кинетические кривые фотовыцветания красителей в нанопигменте: 1—Активный голубой/Cloisite 10A (0,8 %); 2— Активный голубой + Кислотный желтый пр Н2КМ /Cloisite 10A (1,5 %); 3— механическая смесь нанопигментов**

Данные (рис. 2.25), 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 существенно в меньшей степени (сравнить кривые 3 и 1, рис. 2.25). Наиболее значительные различия для смешанного нанопигмента и механической смеси индивидуальных 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.

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. 2.26). 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.

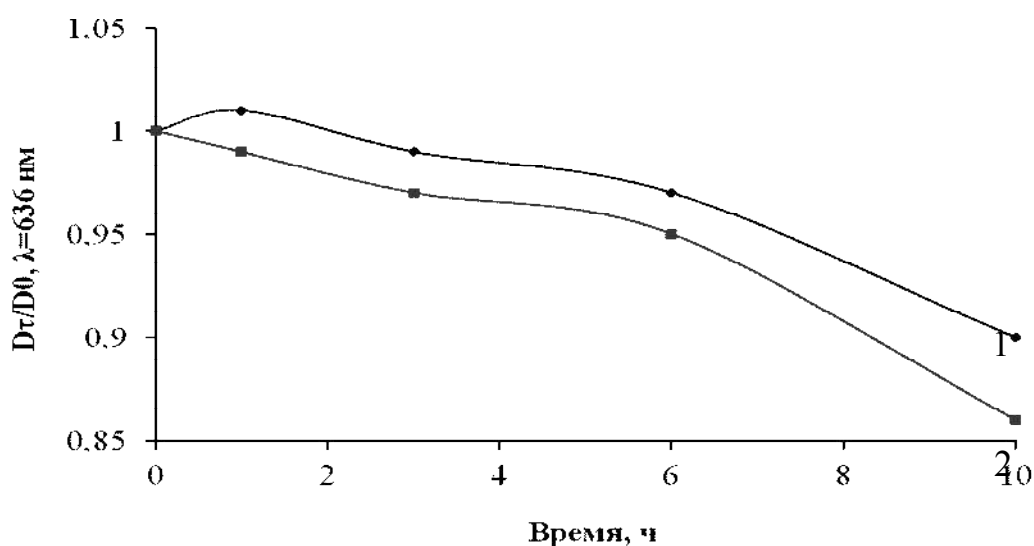


**Рис. 2.26. Кинетические кривые фотovyцветания красителей в нанопигменте:**  
 1—Дисперсный сине-зеленый+ Дисперсный желто-коричневый 2Ж п/э/ Cloisite 10A (1,2 %); 2— Дисперсный сине-зеленый / Cloisite 10A (1 %)

Как уже отмечалось выше, в некоторых случаях наблюдается обратный эффект — снижение стабильности устойчивого красителя в присутствии нестабильного (рис. 2.27). Так, для нанопигмента на основе смеси красителей: светостойкого Дисперсного синего п/э и менее устойчивого Дисперсного желтого 63 — 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 красителем.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности путем использования смесей красителей не только в широких пределах варьировать цвет нанопигмента, но и увеличивать общее содержание окрашивающего компонента, т.е. достигать более темного тона. Оптимизация состава красителей позволяет получать окраску с повышенной по сравнению с одним из индивидуальных компонентов, устойчивостью к действию света.





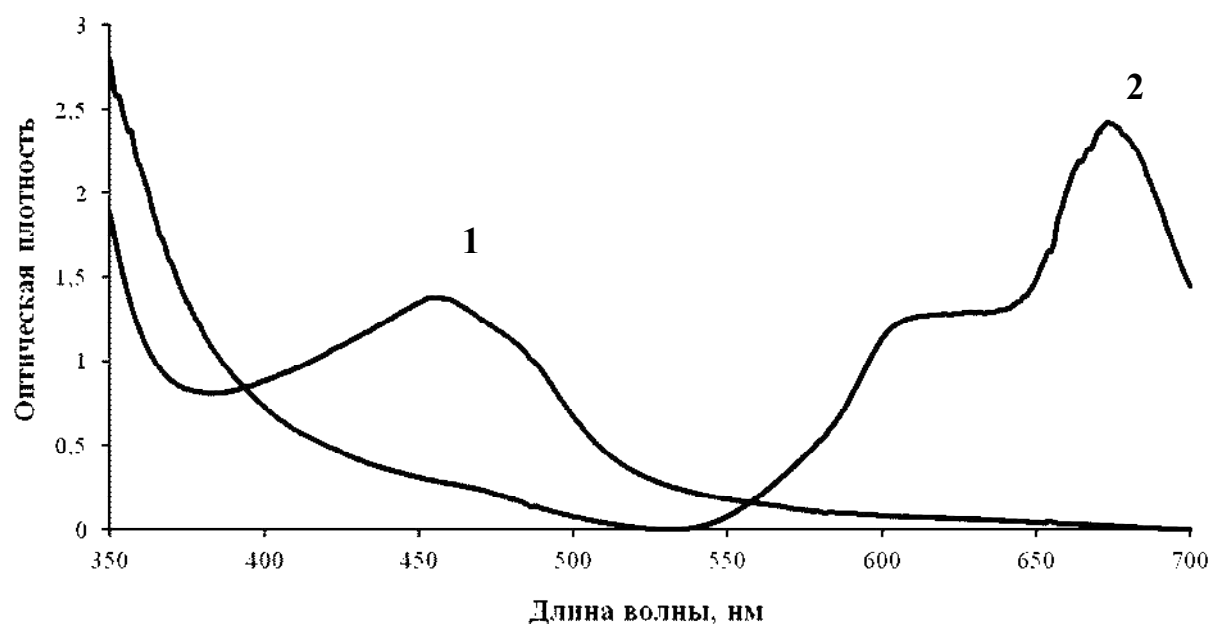
**Рис. 2.27. Кинетические кривые фотовыцветания красителей в нанопигменте:**  
 1– Дисперсный синий п/э/Cloisite 10A (2,4 %); 2– Дисперсный синий п/э+Дисперсный желтый 63/ Cloisite 10A (3,1 %)

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 ОУМА (66 мас. %), ТАТМП (22 мас. %), 2,6-ди-трет-бутилантрахинона (2,7 мас. %) и нанопигмента Кислотный желтый прочный Н2КМ/ Cloisite 10A (9,3 мас. %), как и пленки из ОУМА (69 мас. %), ТАТМП (23 мас. %), 2,6-ди-трет-бутилантрахинона (2,8 мас. %), нанопигмента Активный голубой/ Cloisite 10A (5,2 мас. %), прозрачны вне области поглощения красителей – Кислотного желтого прочного Н2КМ и Активного голубого (рис. 2.28).

В то же время аналогичная пленка, содержащая 2 мас. % 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.

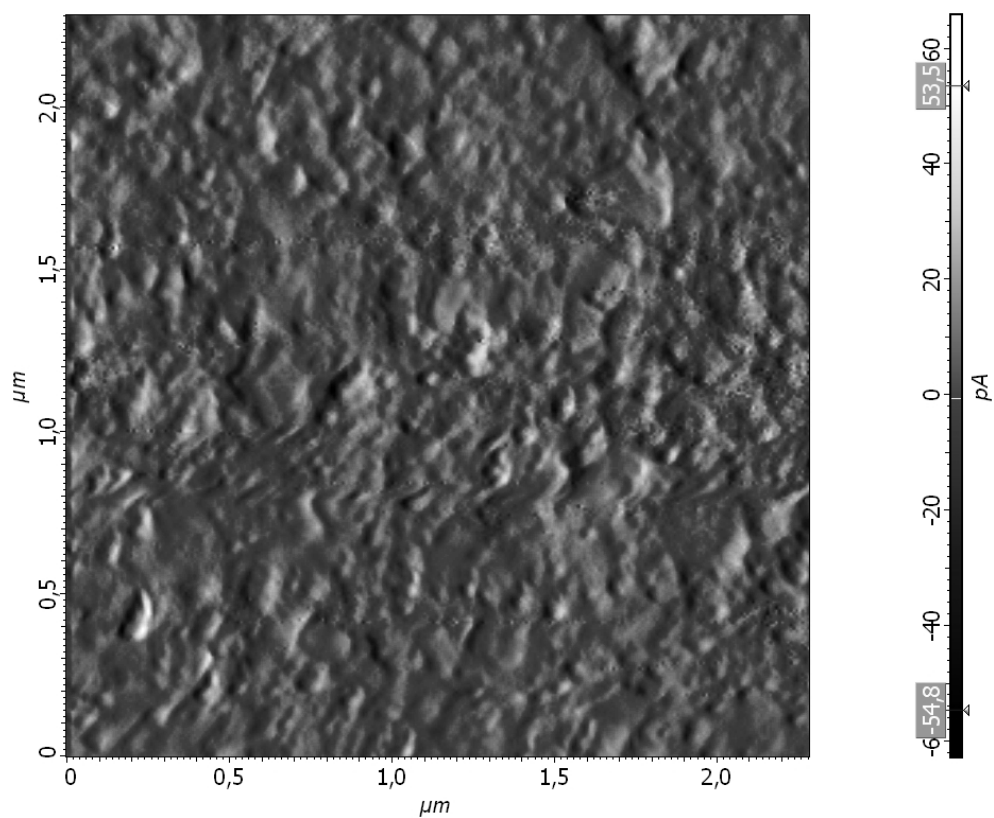
Качественное подтверждение наноразмерной структуры пленок УФ-красок, первоначально содержащих ОУМА (71 и 67 мас.%), ТАТМП (24 и 23 мас.%), 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (3 мас.%) и наполнитель (2 и 7 мас.%), после завершения фотополимеризации (УФ-фиксации) получено с помощью метода АСМ. В качестве наполнителя выступали модифицированный монтмориллонит Cloisite 10A (7 мас.%), нанопигмент Дисперсный желтый 63/ Cloisite 10A (7 мас.%), нанопигмент Кислотный фиолетовый С+ Дисперсный синий п/э/ Cloisite 10A (7 мас.%), нанопигмент Прямой го-

лубой+ Прямой желтый св 3X/ Cloisite 10A (7 мас.%) и пигмент Irgalite Blue NGA (2 мас.%).

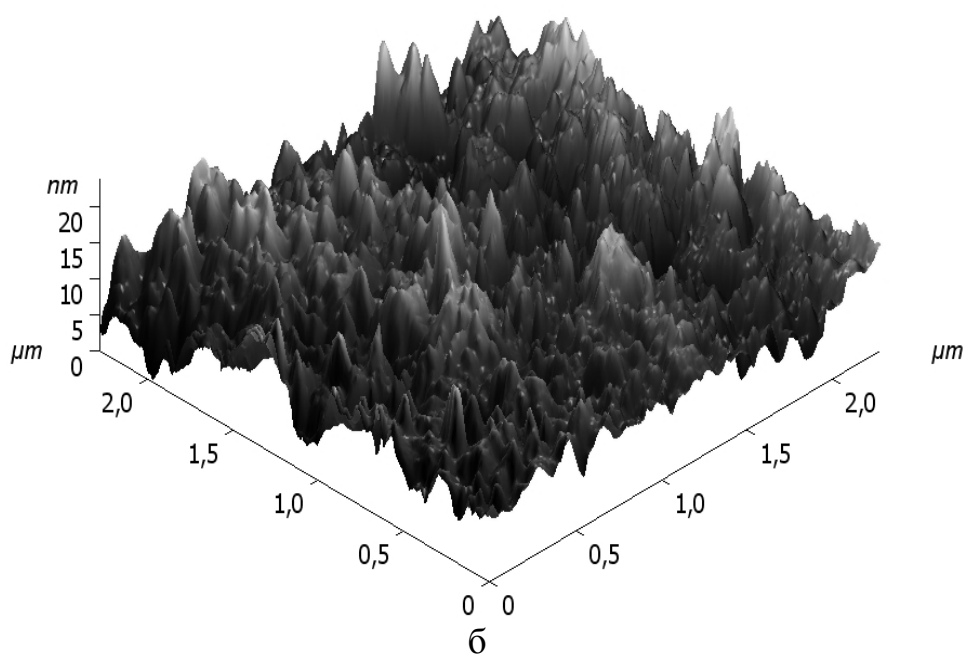


**Рис. 2.28. Спектры поглощения пленок УФ-красок, содержащих ОУМА, ТАТМП и нанопигменты на основе: 1– Кислотного желтого пр Н2КМ (9,3 мас.%); 2– Активного голубого (5,2 мас.%)**

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. 2.29, а, б. Поверхность представляет собой скопление большого количества неоднородностей, имеющих вид холмообразных выступов, средняя высота которых составляет 10-40 нм, а латеральный размер у основания - 100-300 нм. Поверхность пленки, окрашенной нанопигментом Дисперсный желтый 63/ Cloisite 10A, отличается большей однородностью и меньшим количеством выступов, размеры которых составляют по высоте 10-100 нм, а у основания 200-1000 нм (рис. 2.30, а, б.). 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. 2.31, а,б). На рис. 2.32, а,б представлена топография поверхности пленки, содержащей нанопигмент Прямой голубой + Прямой желтый св 3X/ Cloisite 10A, и профиль ее сечения. Размеры получающихся неоднородностей составляют 70-100 нм и 100-400 нм соответственно. Пленка УФ-краски на основе пигмента Irgalite Blue NGA характеризуется также неоднородной поверхностью, средние размеры выступов по высоте 800-1200 нм и у основания 1000-2000 нм (рис. 2.33, а, б).

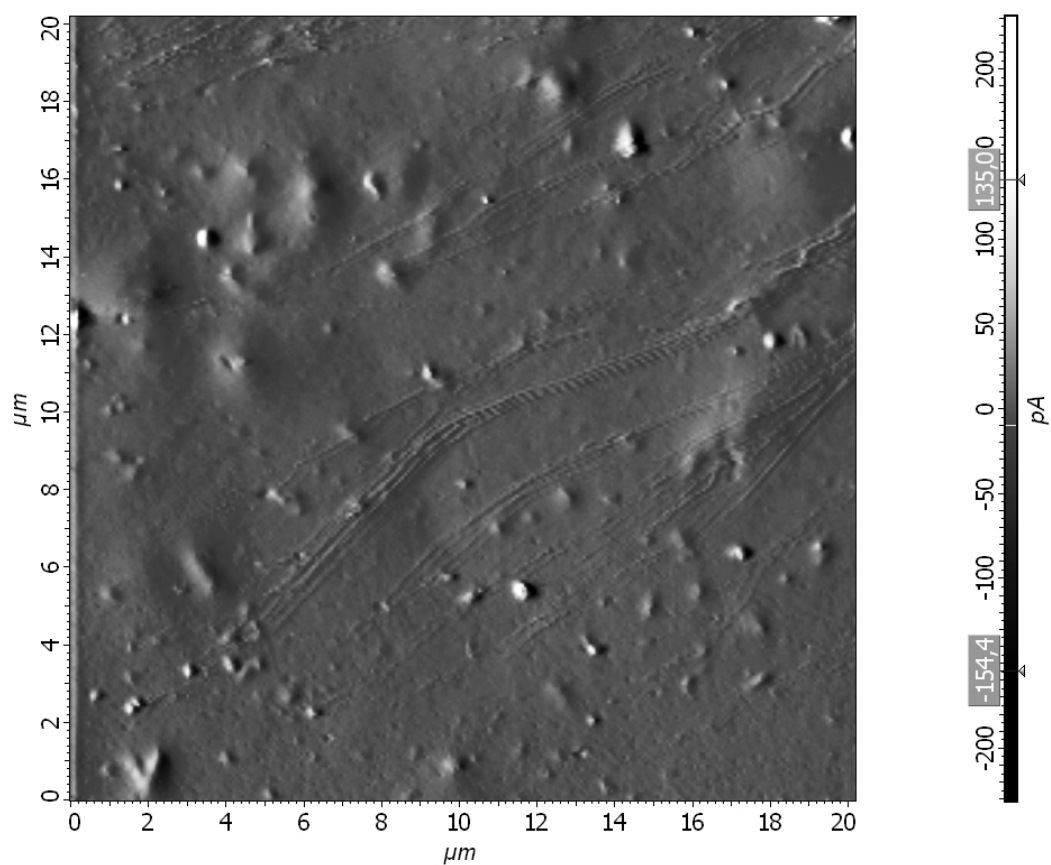


а

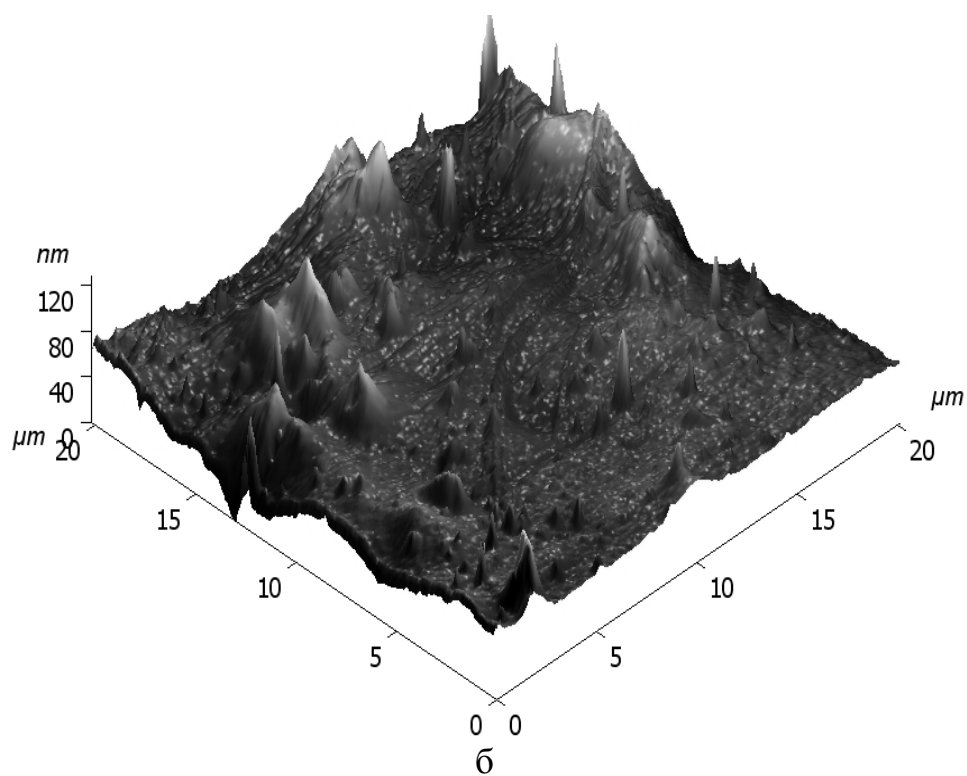


б

**Рис. 2.29. АСМ-изображение поверхности пленки, содержащей Cloisite 10А (7 мас.%): а– топография поверхности, б– трехмерное изображение**

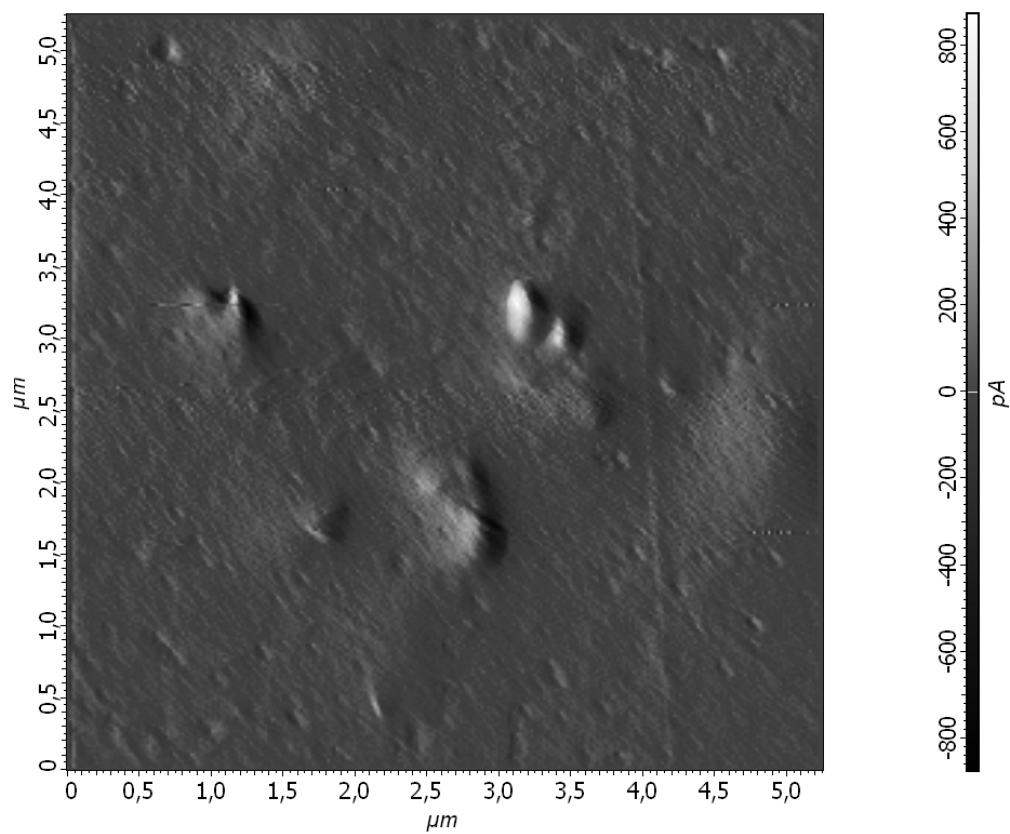


а

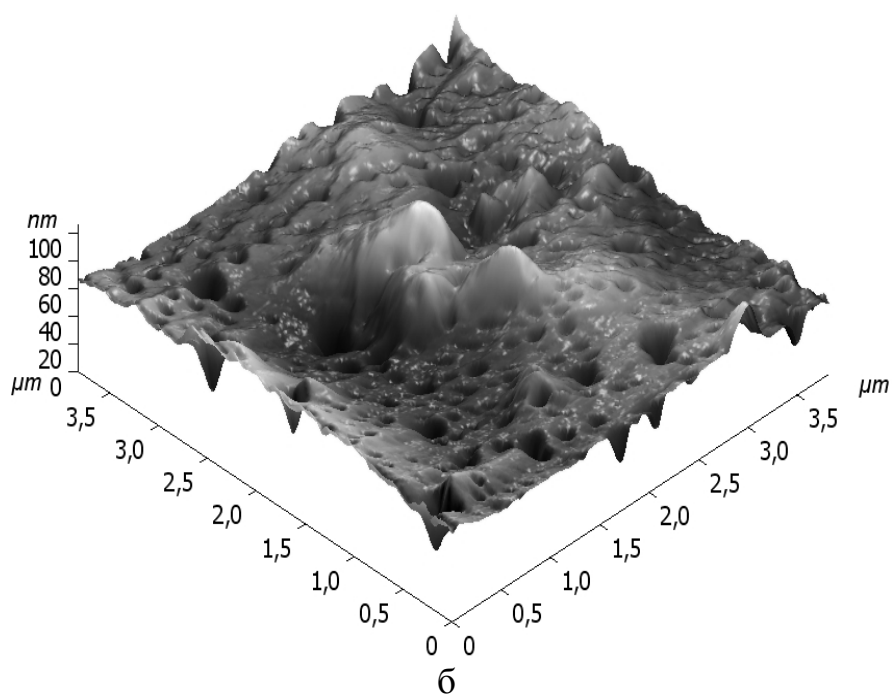


б

**Рис. 2.30. АСМ-изображение поверхности пленки УФ-краски, содержащей нанопигмент Дисперсный желтый 63/ Cloisite 10А (7 мас.%): а– топография поверхности, б–трехмерное изображение**

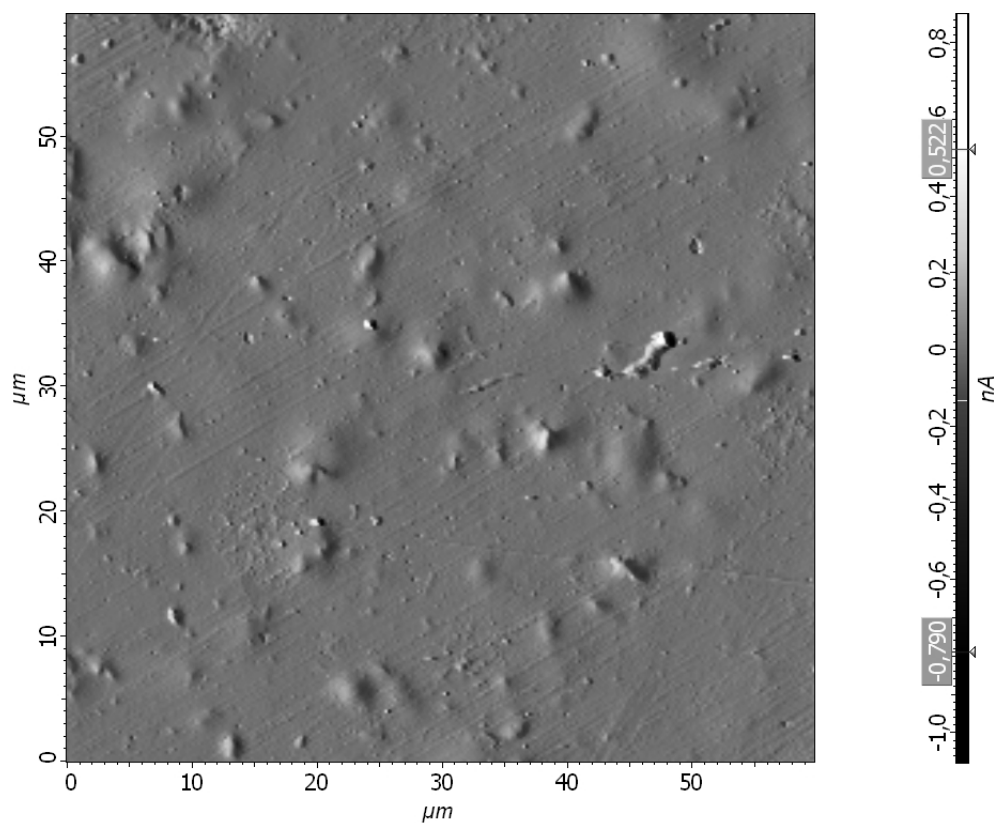


a

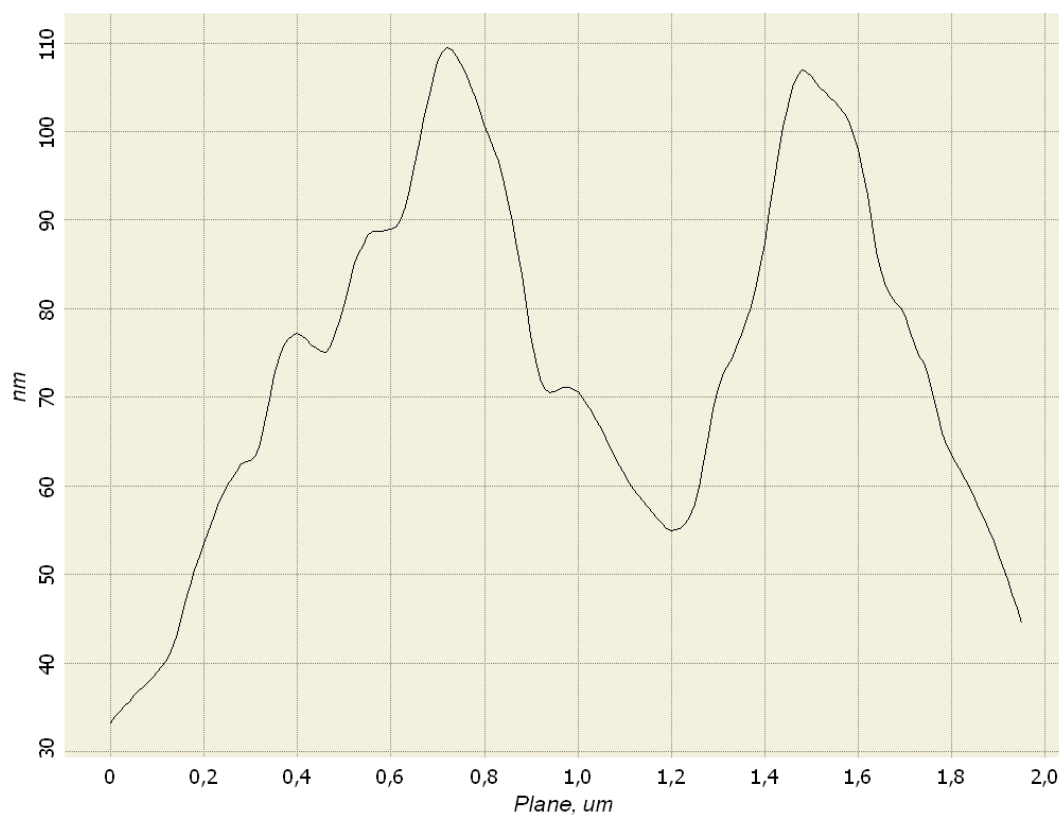


б

**Рис. 2.31. АСМ-изображение поверхности пленки УФ-краски, содержащей нанопигмент Кислотный фиолетовый С+ Дисперсный синий п/э/ Cloisite 10А (7 мас.%): а– топография поверхности, б– трехмерное изображение**

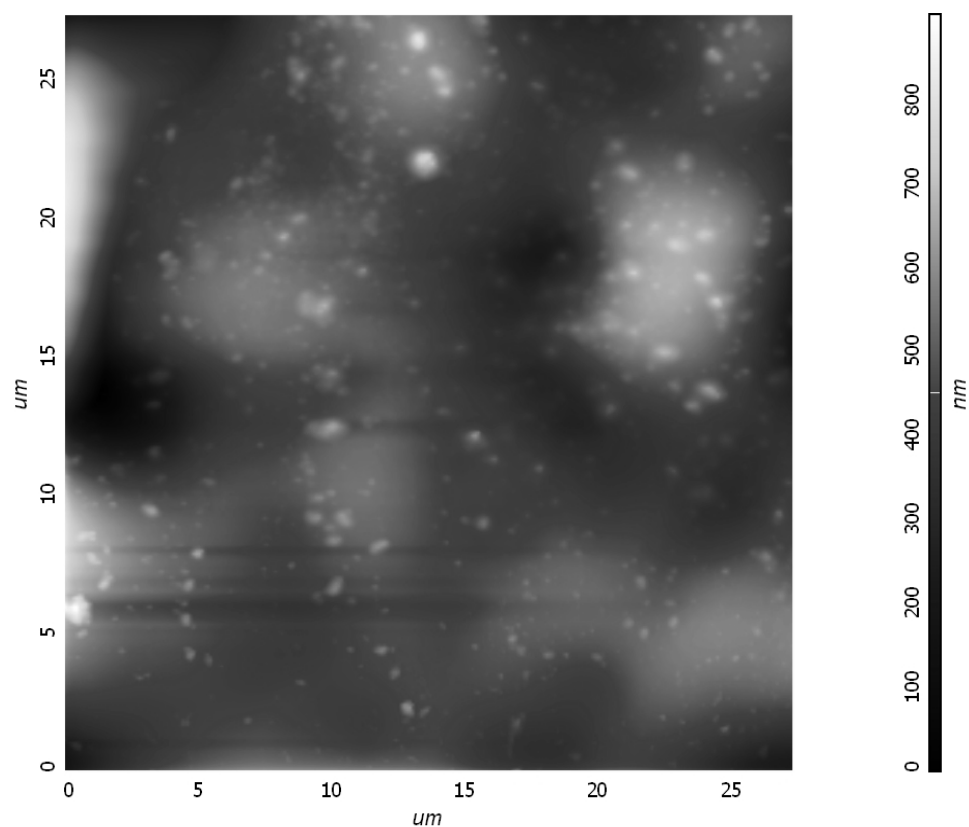


а

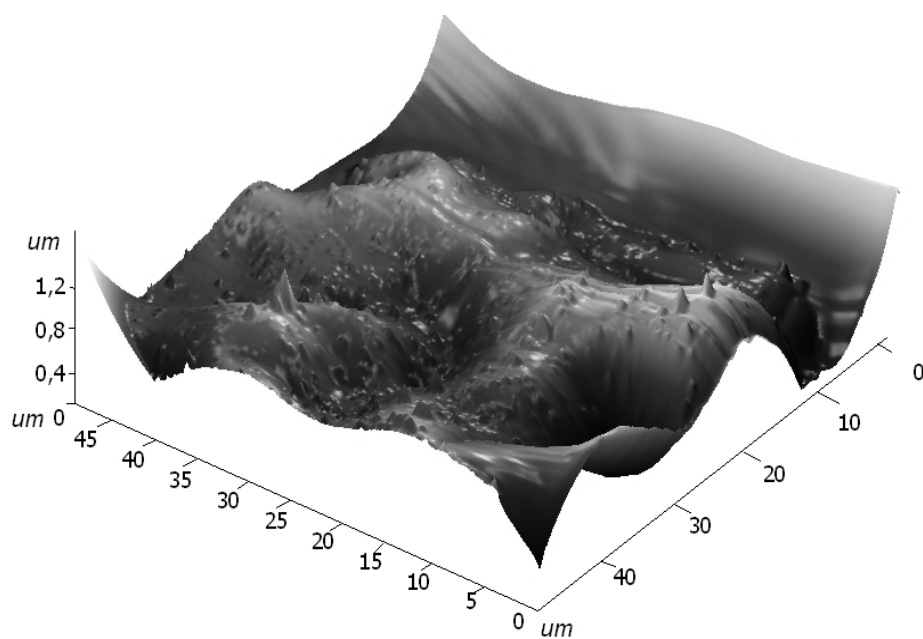


б

**Рис. 2.32. АСМ- изображение поверхности пленки УФ-краски, содержащей нано-пигмент Прямой голубой + Прямой желтый св 3Х/ Cloisite 10А (7 мас.%): а– топография поверхности, б– профиль сечения**



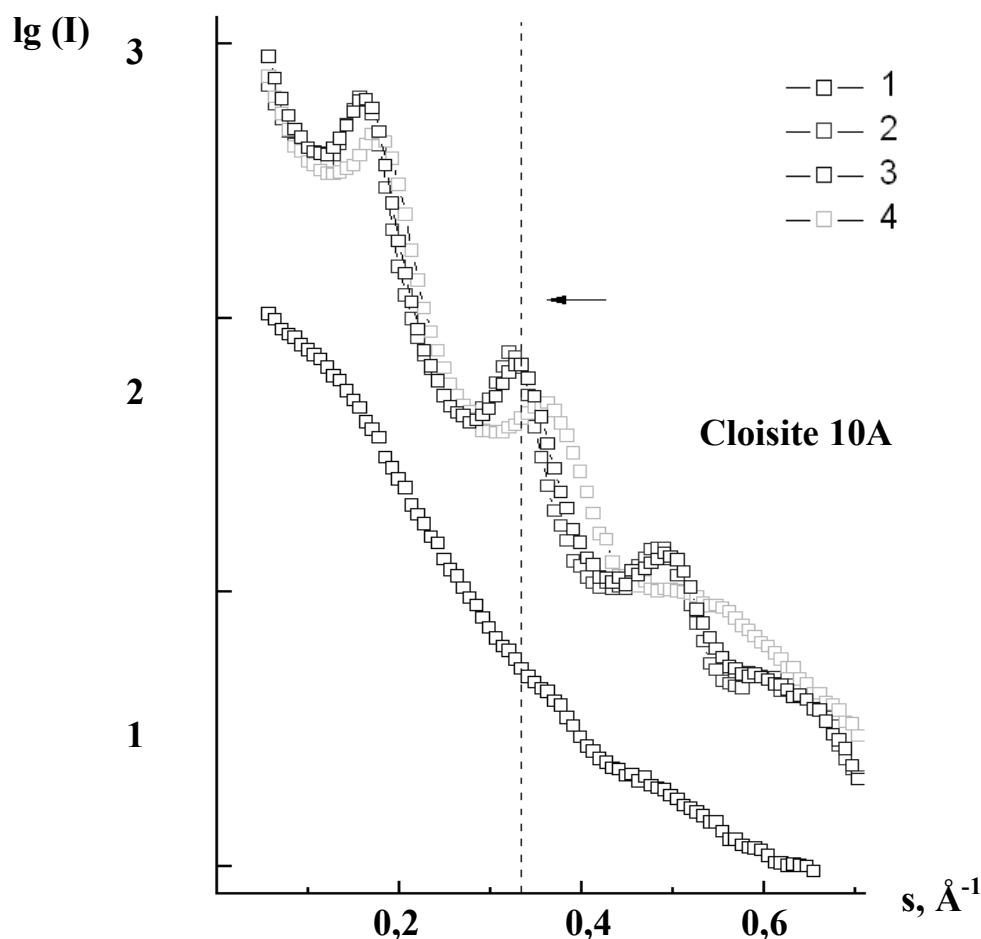
а



б

**Рис. 2.33. АСМ-изображение поверхности пленки УФ-краски, содержащей Пигмент Irgalite Blue NGA (2 мас.%): а– топография поверхности, б– трехмерное изображение**

В малоугловой области рентгеноструктурного анализа у образцов, содержащих одинаковое количество (7 мас. %) монтмориллонита Cloisite 10A, нанопигментов Активный голубой/ Cloisite 10A и Активный голубой + Кислотный желтый пр Н2КМ/ Cloisite 10A, появляются ярко выраженные базальные рефлекссы, отсутствующие у композиции без наполнителя (рис. 2.34). В соответствии с этими результатами слоистая структура нанопигмента имеет определенный порядок. Большой период составляет для образца, окрашенного нанопигментом Активным голубым/ Cloisite 10A, 3,5 нм, а нанопигментом Активным голубым + Кислотным желтым 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. 2.34.** Рентгеновское малоугловое рассеяние УФ-пленками, содержащими ОУМА (67 мас.%), ТАТМП (23 мас.%), 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (3 мас.%): 1– в отсутствие пигмента; 2– с Cloisite 10A (7 мас.%); 3– с нанопигментом Активным голубым/ Cloisite 10A (7 мас.%); 4– с нанопигментом Активным голубым + Кислотным желтым пр Н2КМ/ Cloisite 10A (7 мас.%)



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 представлены в табл. 2.18. 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 меняются в зависимости от желаемого тона окраски.

Анализ данных табл. 2.18 свидетельствует о том, что оптимальными среди изученных систем являются композиции на основе олигоуретанметакрилата (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, мас. %:

Олигоуретанметакрилат.....	63-72
Триакрилат триметилпропана.....	21-24
2,6-ди-трет-бутилантрахинон.....	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. 2.18). 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 2.18

Влияние состава олигомер/ мономерной композиции УФ- краски на время  
УФ-фиксации и устойчивости окраски

№ п/п	Состав УФ-краски	Содержание компонентов (мас.%)	Устойчивость к трению, балл	Время облучения, мин
1	ОУМА/Бис ФЭА 2,6-ди-трет-бутилантрахинон Irgalite Blue NGA	47,5/47,5 3 2	3	10
2	ОУМА/Бис ФЭА 2,6-ди-трет-бутилантрахинон Irgalite Blue NGA	71/24 3 2	3	10
3	Бис ФГА 2,6-ди-трет-бутилантрахинон Irgalite Blue NGA	95 3 2	3	10
4	ОГМ/ТАТМП 2,6-ди-трет-бутилантрахинон Irgalite Blue NGA	71/24 3 2	-	Нет фиксации
5	ОУМА/ТАТМП Irgacure 819 Irgalite Blue NGA	71/24 3 2	3	10
6	ОУМА/ТАТМП 2,6-ди-трет-бутилантрахинон Irgalite Blue NGA	71/24 3 2	4	10
7	ОУМА/ТАТМП 2,6-ди-трет-бутилантрахинон Irgalite Blue NGA	70/23 5 2	3	12
8	ОУМА/ТАТМП 2,6-ди-трет-бутилантрахинон Irgalite Blue NGA	72/24 3 1	3	12
9	ОУМА/ТАТМП 2,6-ди-трет-бутилантрахинон Irgalite Blue NGA Полипропиленгликоль	69/23 3 1 5	4	6
10	ОУМА/ТАТМП 2,6-ди-трет-бутилантрахинон Дисперсный синий п/э/ Cloisite 20A	67/22 3 8	4-5	2
11	ОУМА/ТАТМП 2,6-ди-трет-бутилантрахинон Прямой фиолетовый С+прямой красный 2С/ Cloisite 10A	67/22 3 8	5	2
12	ОУМА 2002Т/ТАТМП 2,6-ди-трет-бутилантрахинон Прямой фиолетовый С+прямой красный 2С/ Cloisite 10A	67/22 3 8	5	3
13	ОУМА МТМ/ТАТМП 2,6-ди-трет-бутилантрахинон Прямой фиолетовый С+прямой красный 2С/ Cloisite 10A	67/22 3 8	-	Нет фиксации

## 2.9. 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. 2.18). Результаты более детальных исследований, представленные на рис. 2.35, свидетельствуют о том, что в присутствии нанопигментов, полученных при нанесении красителей Кислотного фиолетового С или Дисперсного оранжевого п/э на Cloisite 20А, Активного голубого или Кислотного желтого пр Н2КМ на Cloisite 10А, время УФ-отверждения при сопоставимых содержаниях (2 мас.% 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 мас.% и до 0,25 мас.% время УФ-фиксации снижается и составляет 6 и 4 мин соответственно (рис. 2.35).

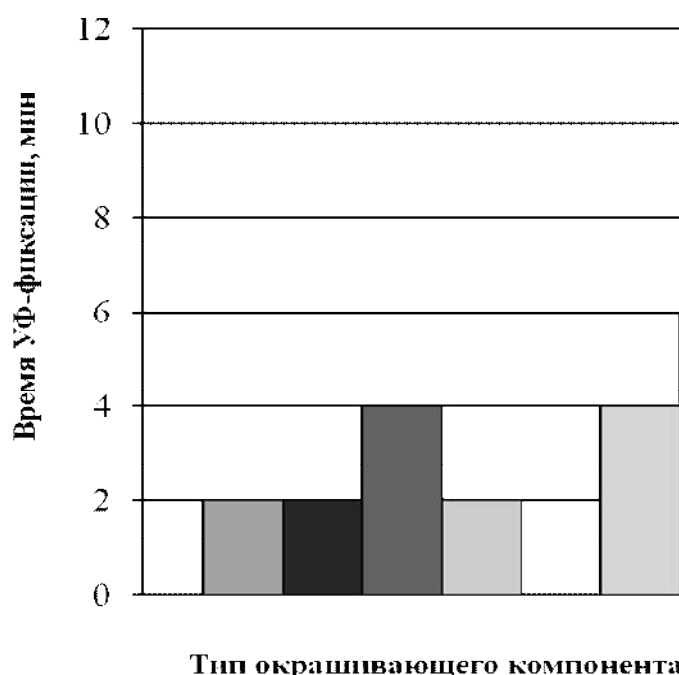


Рис. 2.35. Влияние нанопигментов (1–4) и обычных пигментов (5–7) на время УФ-фиксации: 1– Кислотный фиолетовый С/ Pural MG61HT (4 мас.%); 2– Дисперсный сине-зеленый/ Cloisite 10А (5 мас.%); 3– Активный голубой/ Cloisite 20А (7 мас.%); 4– Кислотный желтый пр Н2КМ/ Pural MG61HT (4 мас.%); 5– Irgalite Blue NGA (0,25 мас.%); 6– Irgalite Blue NGA (1 мас.%); 7– Irgalite Blue NGA (2 мас.%)

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 для пигментов на основе как 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.

**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. 2.19). Важно также, что этот эффект достигается при существенно меньшем времени УФ-фиксации красок на основе нанопигментов (рис. 2.35).

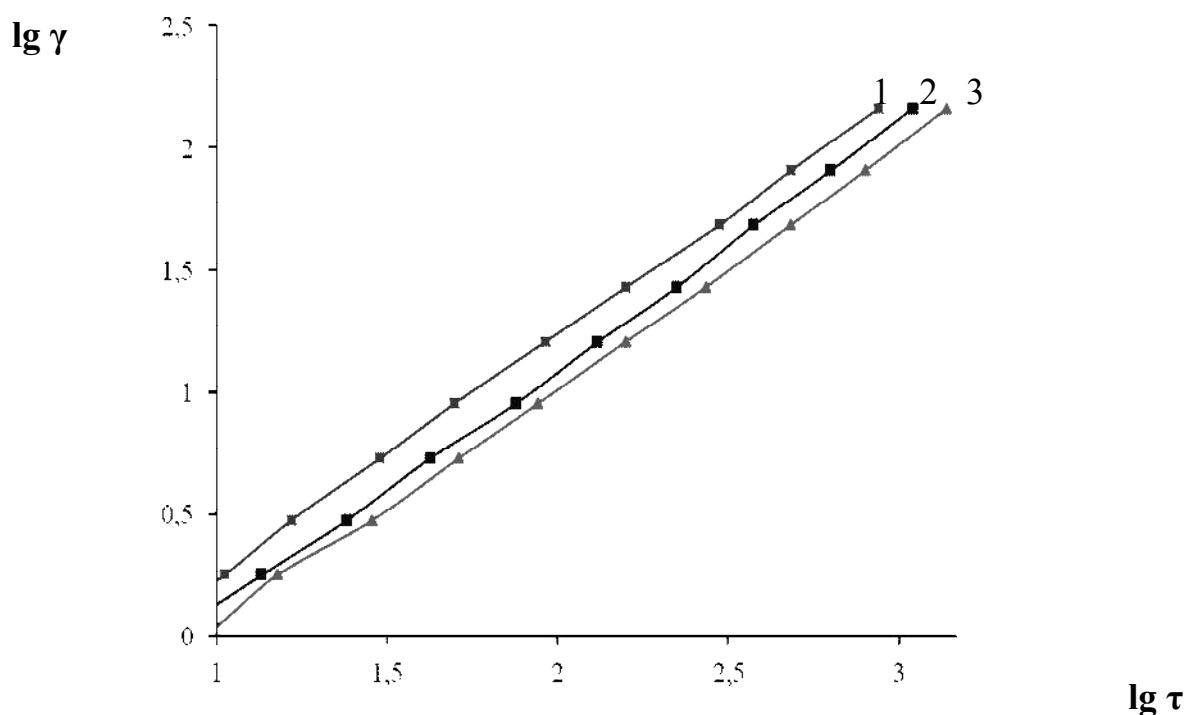
Таблица 2.19

Устойчивость окраски, полученной с использованием нанопигментов (1-8) и пигмента (9), к физико-химическим воздействиям

№ п/п	Тип окрашивающего компонента, (количество компонента в печатной краске, (%))	Устойчивость к воздействиям, баллы				Время облучения, мин
		трению	дист. воды	«пота»	стирки	
1	2	3	4	5	6	7
1	Дисперсный синий п/э/ Cloisite 20A	5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	2
2	Дисперсный оранжевый п/э/ Cloisite 20A	5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	4
3	Дисперсный желтый 63/ Cloisite 10A	5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	2
4	Кислотный фиолетовый C/ Pural MG61HT	5/4-5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	2
5	Кислотный желтый пр H2KM/ Pural MG61HT	5/4-5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	2

6	Активный голубой/ Cloisite 20A (7)	4/4-5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	4
7	Прямой голубой/ Cloisite 20A (7)	5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	2
8	Кислотный желтый пр H2KM+ активный голубой (1:1)/ Cloisite 10A (4)	5/4	5/5/5	5/5/5	5/5/5	2
9	Пигмент Irgalite Blue NGA (2)	4/2-3	5/5/5	5/5/5	5/5/5	12

**Реология УФ-красок на основе нанопигментов.** Одними из важнейших характеристик печатной краски являются вязкостные и упруго-эластические свойства. На рис. 2.36 представлены реологические кривые течения «обычных» УФ-красок, содержащих ОУМА 2002Т (70 мас. %), ТАТМП (23 мас. %), 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (3 мас. %), нанопигменты Кислотный желтый пр H2KM/Cloisite 10A (4 мас. %) и Прямой желтый св 3X + Прямой голубой/Cloisite 10A (2,6 мас. %), и олигомер/мономерной композиции без окрашивающего компонента.



**Рис. 2.36.** Реологические кривые течения фотополимеризующихся композиций, содержащих ОУМА 2002Т (70 мас.%), ТАТМП (23 мас.%), 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (3 мас.%): 1- в отсутствие окрашивающего компонента; 2— с нанопигментом Кислотным желтым пр H2KM/Cloisite 10 (4 мас.%); 3— с нанопигментом Прямым желтым св 3X + Прямым голубым/Cloisite 10A (2,6 мас.%)

Кривые течения УФ-красок с нанопигментами практически совпадают с кривой олигомер/мономерной композиции. Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение нанопигментов в фотополимеризующую композицию незначительно влияет на ее вязко-упругие свойства. По сравнению с УФ-красками, содержащими пигмент Irgalite Blue NGA (2

мас. %), данные краски более эластичны, это 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, так же как и реологические кривые загусток на основе поливинилового спирта [92, 93].

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.

## **2.10. Эмульсионные УФ-краски**

Из изученных печатных красок наиболее эффективной оказалась краска на основе загустки Alcorprint 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.

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. 2.20 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. 2.37, 2.38 представлены реологические кривые течения эмульсионных УФ-красок, содержащих ОУМА 2002Т (20 мас.%), ТАТМП (6,7 мас.%), 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (0,3 мас.%), Alcorprint PT-XN (1,4 мас.%) и нанопигменты. Они хорошо описываются уравнением Оствальда-де Вила. Реологические кривые двух красок близки по характеру, что свидетельствует об идентичности механизма вязкого течения.

Таблица 2.20

Составы и характеристики эмульсионных УФ-красок с обычными пигментами (1, 2) и нанопигментами (3-7)

№ п / п	Состав эмульсионной УФ-краски	Содержа- ние ком- понентов %	Устойчивость к воздействию, баллы				Время облу- че-ния, мин
			тре- нию	дист. воды	«пота»	стирки	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	ОУМА/ТАТМП 2,6-ди-трет- бутилантрахинон Irgalite Blue NGA Alcoprint PT-XN Вода	7,5/2,5  0,3 2 4 До 100	4/3*-4	5/4-5/ 4-5	5/5/5	5/4/4	6
2	ОУМА 2002Т/ТАТМП 2,6-ди-трет- бутилантрахинон Irgalite Blue NGA Alcoprint PT-XN Вода	7,5/2,5  0,3 2 4 До 100	4/3-4	5/4-5/ 4-5	5/4-5/ 4-5	5/4/4	6
3	ОУМА 2002Т/ТАТМП 2,6-ди-трет- бутилантрахинон Кислотный желтый пр Н2КМ+ кислот- ный фиолетовый С/Pural MG61НТ Загустка из ПВС	7,5/2,5  0,3 2  86,7	5/5	2/2/2	2/2/2	-	2
4	ОУМА 2002Т/ТАТМП 2,6-ди-трет- бутилантрахинон Дисперсный ярко- фиоле-товый 4С/ Cloisite 10А Крахмальная загустка (6%)	18,3/6,1  0,3 1,4  72,6	4/4-5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	2
5	ОУМА 2002Т/ТАТМП 2,6-ди-трет- бутилантрахинон Кислотный желтый пр Н2КМ+ активный голубой/ Cloisite 10А Alcoprint PT-XN Вода	15/5  0,3  1 4 До 100	5/5	5/4-5/ 4-5	5/5/5	5/5/5	2

6	ОУМА 2002Т/ТАТМП 2,6-ди-трет- бутилантрахинон Кислотный желтый пр Н2КМ+ активный голубой/ Cloisite 10А Alcoprint PT-XN Вода	13,4/13,4  0,3  3 4 До 100	  4/3-4 4/4	  5/4-5/ 4-5	  5/4/4	  4/5/5	  2 4
7	ОУМА 2002Т/ТАТМП 2,6-ди-трет- бутилантрахинон Кислотный желтый пр Н2КМ+ активный голубой/ Cloisite 10А Alcoprint PT-XN Вода	20/6,7  0,3  3 4 До 100	  4/3 5/4-5 5/4-5	  5/4-5/ 4-5	  5/4-5/ 4-5	  2-3/ 4-5/4-5	  2 4 6

\*Цифры чрез дробь - Показатели устойчивости окраски к физико-химическим воздействиям по ГОСТ 9733.0-23.83 .

Таблица 2.21

Статистические физико-механические характеристики хлопчатобумажной ткани, напечатанной эмульсионной УФ-краской, содержащей ОУМА 2002Т (20 мас.%), ТАТМП (6,7 мас.%), 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (0,3 мас.%), пигмент Irgalite Blue NGA (5 мас.%), Alcoprint PT-XN (2,7 мас.%)

Физико-механические показатели	Выборочное среднее значение	Среднее квадратичное отклонение	Дисперсия	Коэффициент вариации, %
Разрывная нагрузка, Н по основе (утку)	405 (230)	57 (51)	3192 (2550)	14 (22)
Относительное удлинение, % по основе (утку)	6 (18)	0,5 (0,6)	0,2 (0,4)	7 (3)

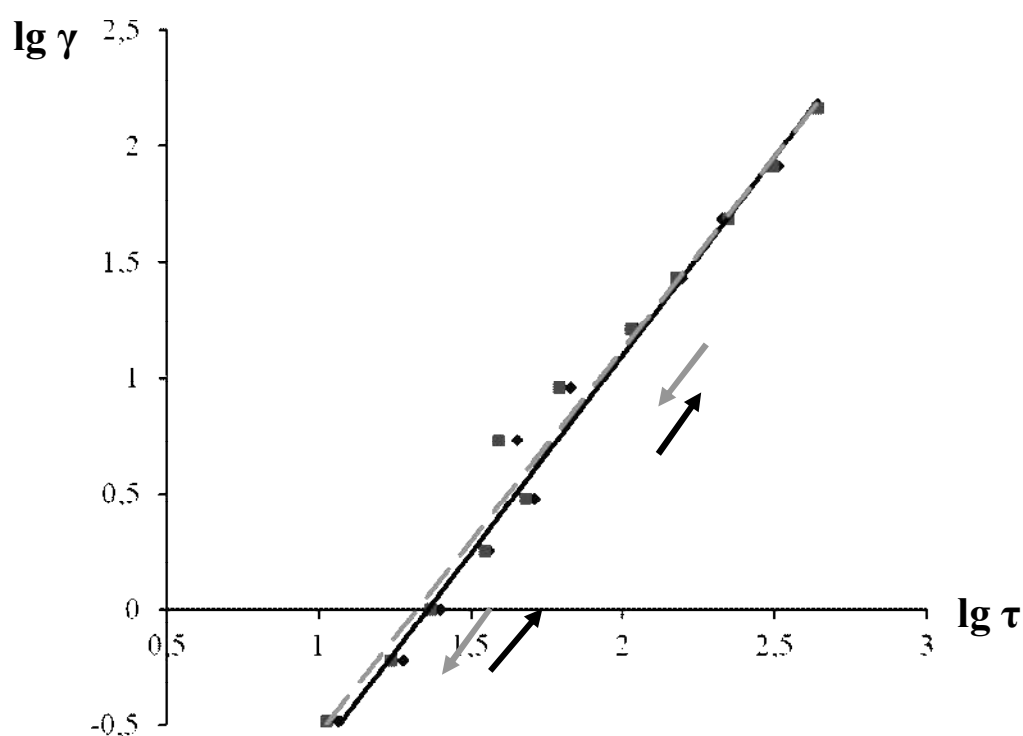
Рассчитанные из наклона прямых зависимостей  $\lg \gamma$  от  $\lg \tau$  индексы течения для красок, содержащих нанопигменты Прямой желтый св 3Х+ Прямой голубой/Cloisite 10А и Кислотный желтый пр Н2КМ/Cloisite 10, равны 0,63 и 0,58 соответственно. Для традиционно используемых эмульсионных красок индекс течения составляет порядка 0,26, это говорит о том, что у полученных эмульсионных УФ-красок больше выражены эластические свойства, они обладают лучшими реологическими характеристиками.



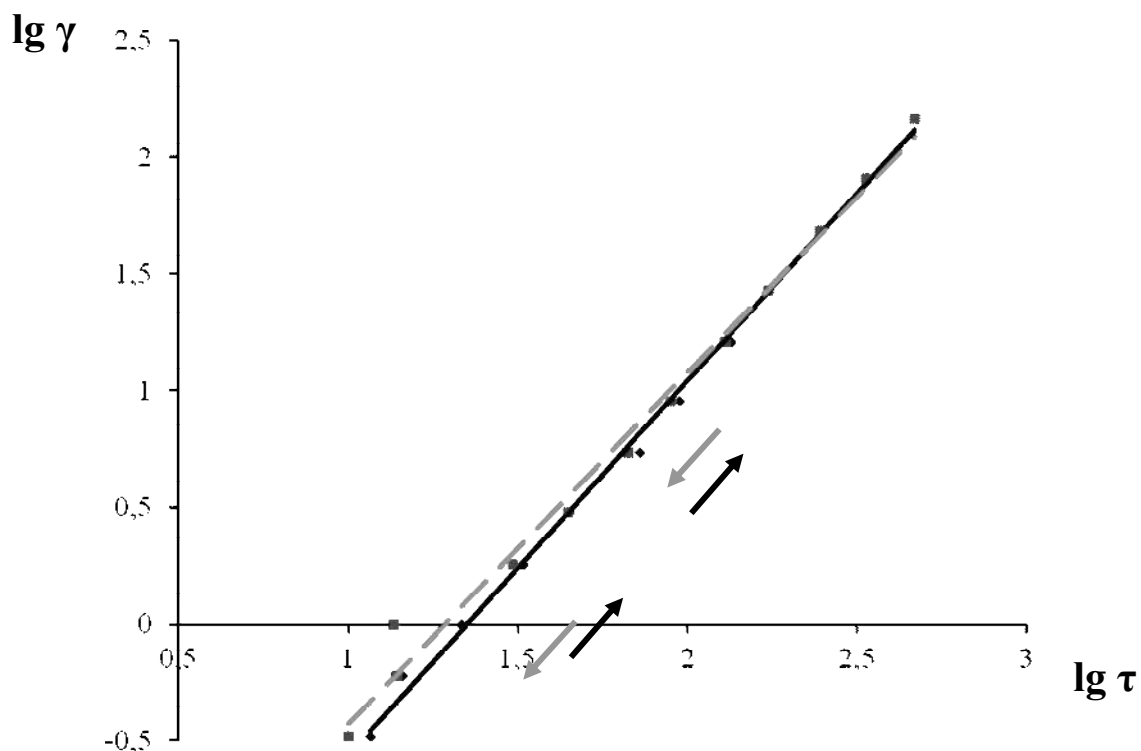
Таблица 2.22

Статистические физико-механические характеристики хлопчатобумажной ткани, напечатанной эмульсионной УФ-краской, содержащей ОУМА 2002Т (20 мас.%), ТАТМП (6,7 мас.%), 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (0,3 мас.%), нанопигмент дисперсный сине-зеленый/ Cloisite 10А (5 мас.%), Alcoprint PT-XN (2,7 мас.%)

Физико-механические показатели	Выборочное среднее значение	Среднее квадратичное отклонение	Дисперсия	Коэффициент вариации, %
Разрывная нагрузка, Н по основе (утку)	544 (263)	21 (15)	424 (234)	4 (6)
Относительное удлинение, % по основе (утку)	6 (18)	0,3 (1)	0,1 (0,9)	4 (5)



**Рис. 2.37. Реологические кривые течения эмульсионной УФ-краски, содержащей ОУМА 2002Т (20 мас.%), ТАТМП (6,7 мас. %), 2,6-ди-трет-бутилантрахинон (0,3 мас. %), Alcoprint PT-XN (1,4 мас. %) и нанопигмент Кислотный желтый пр Н2КМ/Cloisite 10 (4 мас. %), при увеличении (сплошная линия) и уменьшении (пунктирная линия) напряжения сдвига. Коэффициенты корреляции равны 0,98**



**Рис. 2.38. Реологические кривые течения эмульсионной УФ-краски, содержащей ОУМА 2002Т(20 мас. %), ТАТМП (6,7 мас. %), 2,6-ди-трет-бутилантрахион (0,3 мас. %), Alcoprint PT-XN (1,4 мас. %) и нанопигмент Прямой желтый св 3Х+ Прямой голубой/Cloisite 10А (2,6 мас. %), при увеличении (сплошная линия) и уменьшении (пунктирная линия) напряжения сдвига. Коэффициенты корреляции равны 0,99**

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.

## ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 2

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. - # 43414r7; 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 фотоинициированного ими сшивания полиэтилена.// *Высокомолек. соедин. 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 Trottman; Ciba-Geigy Corporation - № 914157; Заявл. 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; Заявл. 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; Заявл. 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; Заявл. 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. – 304 с.
17. Волхонская Н.С. // Скринпринтинг.ru. 2004. №4. – С. 8-27.
18. Edwards N., Little R. // *Polymers Paint Colour Journal*. 2005. V. 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? // Флекс-со плюс. – 2004. – №1.
22. *Eisenlohr R., Giesen V.* Pigment printing and ecology // *International Dyer*. – 1995. – V. 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. – V. 21. – P. 268.
24. *Fouassier J.P., Buat F., Donze J.J., Freytag R.* UV printing on textile fabrics // *European Coatings Journal*. – 1995. – V. 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. – V. 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. *Дашенко 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. *Питкетти 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 52. – P. 542-547.
37. *Hakeim O.A., Qinguo F., Kim Y.K.* Encapsulation of Pigment Red 122 into UV-curable resinse via a miniemulsion technique//*Pigment and Resin Technology.* – 2010. – V. 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. – V. 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. – V. 58. – P. 32-39.
40. *Bradl H.B.* Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents // *Journal Colloid Interface Science.* - 2004. V. 277. – P. 1–18.
41. *Volzone C.* Removal of metals by natural and modified clays // *Interface Science and Technology.* – 2004. – V. 1. – P. 290-320.
42. *De Stefanis A., Toklinson A.A.G.* Towards designing pillared clays for catalysts // *Catalysis Today.* – 2006. – V. 114. – P. 126–141.
43. *Murray H.H.* Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview // *Applied Clay Science.* – 2000. – V.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. – V.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. – V.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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 140. – P. 173–179.
59. Baskaralingam P., Pulikesi M., Ramamurthi V., Sivanesan S. Adsorption of acid dye onto organobentonite // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 80. – P. 226-232.
67. *Cain M., Morrell R.* Nanostructured ceramics: a review of their potential // *Applied Organometallic Chemistry.* – 2001. – V. 15. – P. 321–330.
68. *Maile F.J., Pfaff G., Reynders P.* Effect pigments: past, present, and future // *Progress in Organic Coatings.* – 2005. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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 fibers // *Textile Chemist and Colorist and American Dyestuff Reporter.* – 2000. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 94. – P. 1731-1736.
79. *Ogawa M., Ishii T., Miyamoto N., Kuroda K.* Intercalation of a Cationic Azobenzene into Montmorillonite // Applied Clay Science. – 2003. – V. 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. – V. 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. – V. 32. – № 6. – P. 550–551.
82. *Gemeay A. H.* Adsorption Characteristics and the Kinetics of the Cation Exchange of Rhodamine-6G with  $\text{Na}^+$ -Montmorillonite // Journal of Colloid and Interface Science. –2002. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 109. – P. 4608-4615.

89. *Solina E.V., Safonov V.V., Ivanov V.B.* // *Textile Research Journal.* – 2011. – V. 81. – №1. – P. 67-80.

90. *Солина Е.В., Сафонов В.В., Ретина 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.* Физико-химические основы процесса печатания текстильных материалов. – М.: Легпромбытиздат, 1986. – 208 с.

Сафонов Валентин Владимирович

**ЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ  
И МАТЕРИАЛЫ**

**Часть 3. Защита полимеров и красителей  
от фотоизлучения**

Научное издание

Печатается в авторской редакции

Техническое редактирование и форматирование:  
Строганова Г.В., Целикова Г.А., Николаева Н.А.

Подписано в печать 15.06.15 Формат бумаги 60х84/16  
Бумага множ. Усл.печ.л. 13,56 Заказ № 343–Н Тираж 500

Редакционно-издательский отдел МГУДТ  
117997, Москва, ул. Садовническая, 33, стр.1  
e-mail: riomgudt@mail.ru

Отпечатано в РИО МГУДТ