

УДК 541.6 : 66.092

СВЕТОСТОЙКОСТЬ ОКРАШЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ю. А. Ершов и Г. Е. Кричевский

В статье рассмотрены фотохимические явления, лежащие в основе процессов светостарения красителей в окрашенных полимерных материалах и определяющие скорость и степень выцветания окрасок. Описаны методы количественной оценки светостойкости окрашенных материалов и обсуждены принципы научно обоснованной стандартизации методов испытания светостойкости окрасок.

Обсуждено также влияние условий облучения и физико-химических свойств красителя и полимерной матрицы на светостойкость окраски.

Библиография — 109 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	537
II. Монохроматическое облучение	538
III. Поляхроматическое облучение	547
IV. Физико-химические параметры окрашенного материала, определяющие его светостойкость	549

I. ВВЕДЕНИЕ

Число работ, посвященных воздействию света на окрашенные полимерные материалы (пленки, волокна), с каждым годом непрерывно возрастает. По этой проблеме только за последние 5 лет опубликовано более 500 оригинальных статей. Такое обилие публикаций связано с увеличением ассортимента красителей и полимерных материалов и повышением требований к их светостойкости.

С качественной точки зрения понятие светостойкости материала достаточно определено. Под светостойкостью понимают способность материала сохранять свои исходные свойства при воздействии электромагнитного излучения видимой и УФ областей спектра.

У окрашенных полимерных материалов под действием света происходят процессы разрушения как красителя, так и полимерного субстрата.

Окрашенный полимерный материал должен иметь достаточно высокую светостойкость как самого полимера, так и красителя на нем. Если светостойкости полимера и красителя резко отличны, то материал выходит из строя раньше, чем будет исчерпан полностью его потенциальный ресурс светостойкости. Идеальным материалом, с точки зрения его светостойкости, можно считать материал с близкой и одновременно высокой светостойкостью полимера и красителя.

Наиболее очевидным результатом светостарения является изменение окраски материала и ухудшение его механических свойств. Естественно, что наиболее часто в качестве критерия светостойкости выбирают величину изменения названных свойств за то или иное время экспозиции¹⁻⁴.

При всей кажущейся очевидности и простоте подобных критериев их практическое использование сталкивается с весьма значительными принципиальными трудностями.

Количественная оценка цвета материала затруднительна уже потому, что должна опираться на субъективные оценки различных наблюдате-

лей. Правда, разработка формальных систем трехцветных координат дает возможность широко опираться на приборные оценки и обладает несомненной перспективностью. Следует признать чрезвычайно важными работы^{3, 5-12}, ставящие своей целью объективную, инструментальную (фотометрическую) оценку изменения цвета окрашенных волокон при облучении.

Количественная оценка механических свойств полимерных материалов не вызывает затруднений, так как соответствующие экспериментальные методики хорошо разработаны. Однако механические характеристики материала в общем случае нелинейно связаны со временем экспозиции, вследствие чего данные, полученные для малых экспозиций, не могут служить надежной основой для прогнозирования¹³. Кроме того, связь химических изменений в структуре полимерного материала с изменениями его механических свойств мало изучена. Поэтому трудно количественно предсказать по степени химического превращения, являющегося первопричиной изменения свойств материала, соответствующее изменение механических свойств¹⁴.

В связи с вышесказанным понятно, почему в последнее время возрастают число работ, посвященных количественному изучению фотохимических процессов, происходящих в окрашенных материалах. Здесь следует особо отметить работы¹⁵⁻²².

Информация о механизме и кинетике светостарения окрашенных полимерных материалов, выявление факторов, определяющих их светостойкость, представляют большой интерес для различных областей техники, где эти материалы (прежде всего пленки и волокна) применяются.

В отечественной литературе отсутствуют публикации обзорного характера о светостойкости окрашенных полимерных материалов, из зарубежных публикаций отметим обзоры Джайлса²³ и Бруншвейлера².

В настоящем обзоре значительное внимание уделено рассмотрению основных факторов, определяющих светостойкость окрашенных полимерных материалов, и обобщены сведения о количественных методах ее оценки.

II. МОНОХРОМАТИЧЕСКОЕ ОБЛУЧЕНИЕ

1. Определение светостойкости по квантовому выходу фотохимического превращения

Изменение свойств окрашенного материала под действием света обусловлено фотохимическими превращениями в этом материале. Поэтому, по крайней мере в принципе, количественная характеристика светостойкости по любому параметру может быть связана с количественной характеристикой фотохимических превращений. Наиболее строгой из таких характеристик является квантовый выход (γ) фотохимической реакции, который представляет собой число квантов излучения, затрачиваемых на разрушение одной молекулы реагента или образование одной молекулы продукта реакции. Очевидно, что квантовый выход γ может служить и количественной характеристикой светостойкости. В связи с этим целесообразно рассмотреть количественную связь фотохимических превращений в окрашенных полимерах с γ более подробно.

По определению квантовый выход²⁴ при монохроматическом освещении рассчитывается из соотношения:

$$W = \gamma \Phi \quad (1)$$

где W — скорость рассматриваемого химического превращения, Φ — скорость поглощения света, т. е. количество квантов, поглощаемых об-

разлом в единицу времени. Из формулы (1) следует, что квантовый выход γ — коэффициент пропорциональности, связывающий эти две величины.

Если обозначить количество вещества, претерпевающего превращение, через m , то

$$W = dm/dt \quad (2)$$

Величина m представляет собой интеграл по концентрации вещества (x), взятый по всему объему образца v ,

$$m = \int_{(v)} x dv \quad (3)$$

Если концентрация вещества постоянна по всему объему образца ($x=c$), то

$$m = cv \quad (4)$$

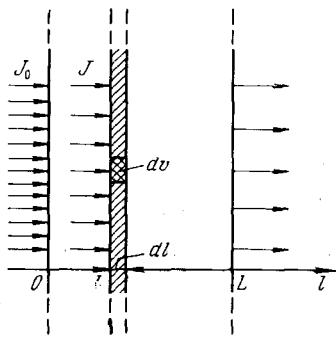
и скорость W оказывается, как это обычно бывает в случае гомогенных темновых, а также жидкокомпозиционных фотохимических реакций при перемешивании, пропорциональной изменению концентрации в единицу времени

$$W = v dc/dt \quad (5)$$

При облучении окрашенных полимерных материалов концентрация поглощающих центров меняется неравномерно по толщине образца, и необходимо пользоваться более общим выражением (2).

С помощью закона Бугера — Ламберта — Бэра количество света, поглощаемого образцом или одним из его компонентов, можно рассчитать в принципе для образца любой формы и с любым распределением концентрации поглощающих центров. Однако избегая дополнительных усложнений и в то же время не теряя общности получаемых выводов, в дальнейшем мы будем рассматривать образец в виде плоскопараллельного слоя толщиной L (пленка), освещаемого с одной стороны параллельным пучком света, перпендикулярным поверхности (рис. 1). При

Рис. 1. Схематическое изображение плоскопараллельного образца при облучении



этом J_0 — интенсивность падающего на образец светового потока (эйнштейн/дм²), а J — интенсивность светового потока, доходящего до слоя на произвольной глубине l .

В случае многокомпонентной системы каждый компонент может поглощать свет и претерпевать превращения или вызывать превращения других компонентов (эффекты стабилизации и сенсибилизации). С учетом этого уравнение (1) усложняется. Например, для двухкомпонент-

ной системы полимер — краситель скорость фотопревращения красителя:

$$W_k = \gamma_k \Phi_k + \gamma_k^n \Phi_n \quad (6)$$

где Φ_k , Φ_n — скорость поглощения света красителем и полимером, γ_k и γ_k^n — квантовые выходы превращения красителя в результате действия света, поглощенного только красителем (Φ_k) и только полимером (Φ_n) соответственно.

Аналогичное выражение для скорости разрушения полимера имеет вид:

$$W_n = \gamma_n \Phi_n + \gamma_n^k \Phi_k$$

Последнее выражение используется при изучении селективизированной красителями фотодеструкции полимеров²⁵⁻²⁸.

Хотя в данной статье основное внимание уделяется выявлению кинетического механизма разрушения красителя на волокне, а не самого волокнообразующего полимера, приводимые ниже рассуждения и математические выражения могут быть с успехом применены и для количественной оценки светостарения полимера²⁹.

Если поглощающие центры красителя и полимера независимы, в соответствии с законом Бугера — Ламберта — Бэра:

$$\Phi_k = I_0 S \epsilon_k' \int_0^L x_k(l) \exp \left[- \int_0^l (\epsilon_k' x_k(l) + \epsilon_n' x_n(l)) dl \right] dl \quad (7)$$

$$\Phi_n = I_0 S \epsilon_n' \int_0^L x_n(l) \exp \left[- \int_0^l (\epsilon_k' x_k(l) + \epsilon_n' x_n(l)) dl \right] dl \quad (7a)$$

Здесь S — поверхность образца, ϵ_k' , ϵ_n' — натуальные молярные коэффициенты экстинкции ($л/моль \cdot дм$) красителя и полимера; $x_k(l)$ и $x_n(l)$ — концентрация красителя и поглощающих центров полимера на глубине l .

В общем случае произвольного распределения концентраций выражения (7) и (7a) не интегрируются, что приводит к большим осложнениям в кинетических исследованиях фотопрекращений в твердых полимерах.

В простейшем случае, если $x_k = c_k$ и $x_n = c_n$, получают:

$$\Phi_k = I_0 S \frac{\epsilon_k' x_k}{\epsilon_k' x_k + \epsilon_n' x_n} \left[1 - e^{-(\epsilon_k' x_k + \epsilon_n' x_n)L} \right] \quad (8)$$

$$\Phi_n = I_0 S \frac{\epsilon_n' x_n}{\epsilon_k' x_k + \epsilon_n' x_n} \left[1 - e^{-(\epsilon_k' x_k + \epsilon_n' x_n)L} \right] \quad (8a)$$

Параметры

$$f_k = \frac{\epsilon_k' x_k}{\epsilon_k' x_k + \epsilon_n' x_n} = \frac{D_k}{D_k + D_n} = \frac{D_k}{D} \quad (9)$$

$$f_n = \frac{\epsilon_n' x_n}{\epsilon_k' x_k + \epsilon_n' x_n} = \frac{D_n}{D_k + D_n} = \frac{D_n}{D} \quad (9a)$$

где D_k , D_n , D — оптические плотности (десятичные или натуальные) красителя, полимера и образца в целом соответственно определяют долю света, поглощенного данным компонентом, от общего количества света $\Phi = \Phi_k + \Phi_n = I_0 S (1 - 10^{-D})$ (при переходе к десятичным оптическим

плотностям), т. е.:

$$f_k = \Phi_k / \Phi \quad (10)$$

$$f_n = \Phi_n / \Phi \quad (10a)$$

Параметры f_k и f_n часто называют³⁰ коэффициентами экранирования, так как они учитывают внутренний фильтрационный эффект второго компонента.

Уравнение (6) с учетом соотношений (10) и (10a) запишется:

$$W_k = (\gamma_k f_k + \gamma_n^n f_n) \Phi \quad (6a)$$

Когда один из компонентов фотохимически неактивен, например, если полимер не сенсибилизирует фоторазрушение красителя ($\gamma_k^n = 0$), уравнение (6) принимает вид:

$$W_k = \gamma_k f_k \Phi = \gamma_k \Phi_k \quad (6b)$$

удобный для количественной оценки факторов, влияющих на светостойкость красителя.

Если краситель не сенсибилизирует фотодеструкцию полимера (т. е. $\gamma_n^n = 0$), скорость разрушения последнего

$$W_n = \gamma_n f_n \Phi = \gamma_n \Phi_n \quad (11)$$

Из уравнения (6a) следует, что светостойкость красителя возрастает с уменьшением W_k . Поэтому светостойкость удобнее характеризовать величиной, обратной скорости фотопревращения

$$\tau_k = 1/W_k \quad (12)$$

Параметры γ_k и γ_n^n учитывают в обобщенном виде важнейшие объективные факторы, от которых зависит светостойкость красителя на волокне, и позволяют количественно сравнивать светостойкость различных красителей на волокнах разной природы.

Однако величина τ_k будет более строгой характеристикой светостойкости, учитывающей помимо квантового выхода и скорость поглощения света объектом облучения.

При сравнении светостойкости различных красителей по величине τ_k следует обратить особое внимание на зависимость этого параметра от концентраций как красителя в полимере, так и поглощающих центров полимера.

Концентрационные зависимости Φ_k и Φ_n определяются соотношениями (7), (7a), (8) и (8a). Как будет показано ниже, параметры γ_k и γ_n^n также могут зависеть от концентрации. Но и без подробного анализа очевидно, что при малой концентрации красителя величина τ_k будет больше, чем при большой концентрации того же красителя (если нет агрегации красителя, влияющей на скорость фотохимических превращений), так как в первом случае значения Φ_k , а следовательно, и W_k будут меньше. При таком определении τ_k один и тот же краситель характеризуется различной светостойкостью. Следовательно, необходимо стандартизировать концентрации, при которых сравнивается светостойкость различных красителей, а для этого в свою очередь нужно знать конкретный характер зависимости скорости фотопревращения от концентрации красителя на волокне.

2. Зависимость скорости фотохимических превращений от концентрации поглощающих центров

Для фотохимических реакций в отличие от темновых понятие порядка реакции, как правило, теряет смысла. Действительно, в соответствии с уравнением (1) скорость фотохимической реакции определяется произведением двух величин γ и Φ . Каждая из этих величин может быть сложной функцией концентрации реагентов. Лишь в простейших случаях на сравнительно небольших отрезках времени произведение этих двух функций можно аппроксимировать параболической зависимостью типа

$$\gamma \Phi = k c^n \quad (13)$$

где k уже не имеет смысла константы скорости, а представляет собой коэффициент пропорциональности, зависящий в общем случае от концентрации реагента.

Если в растворе под действием монохроматического облучения при достаточно интенсивном перемешивании происходит фотопревращение красителя или родственного ему соединения, выражение (1) приводится к уравнению вида (при условии независимости квантового выхода от концентрации реагента)³¹:

$$dc/dt = - \frac{\gamma I_0}{L} \frac{D_k}{D} (1 - 10^{-D}) \quad (14)$$

где c — концентрация красителя (моль/л), I_0 — интенсивность падающего светового потока (эйнштейн/дм²·сек), L — толщина слоя освещаемого раствора (дм); $D_k = \epsilon_k \cdot c \cdot L$ — оптическая плотность красителя, D — оптическая плотность раствора, равная сумме оптических плотностей растворителя D_p и красителя $D = D_p + D_k$, ϵ_k — десятичный молярный коэффициент экстинкции красителя.

При малых значениях $D < 0,1$ величина $\frac{1 - 10^{-D}}{D} = 2,3$ с точностью до 10%, и тогда выражение (14) имеет вид кинетического уравнения первого порядка:

$$dc/dt = - 2,3 \gamma I_0 \epsilon_k c = - k_1 c \quad (15)$$

с константой скорости $k_1 = 2,3 \gamma I_0 \epsilon_k$.

При больших значениях $D > 1$, величина $(1 - 10^{-D})/D = 1/D$ с точностью до 10% и зависимость dc/dt от c описывается гиперболической функцией.

При значениях оптической плотности $0,01 \leq D \leq 2$ получают различные функции W от c , легко аппроксимируемые степенным рядом^{24, 32}.

Существенным условием для получения зависимости W от c в виде простой степенной функции является равномерное распределение фотопреагента по толщине образца. Только при этом условии концентрация x постоянна по толщине образца и пропорциональна общему количеству вещества m , а скорость фотопревращения пропорциональна изменению концентрации в единицу времени dx/dt .

Проведение фотохимической реакции в растворе при достаточно интенсивном перемешивании обеспечивает выполнение указанного условия.

В окрашенном полимерном материале, будь это пленка или волокно, условие равномерности распределения поглощающих центров (как правило, оптические плотности окрашенных материалов ~ 1) нарушается уже в начале экспозиции вследствие более интенсивного выцветания красителя в поверхностных слоях. В результате концентрация красите-

ля меняется от точки к точке, и проинтегрировать уравнение (14) в общем случае не представляется возможным. Следует отметить, что эта особенность твердофазных фотохимических процессов не учтена в работах^{24, 31, 33}. Сложность заключается в том, что оптическая плотность перестает быть линейной функцией толщины и определяется интегралом

$$D = e \int_0^l x(l) dl, \text{ где } x(l) \text{ — локальная концентрация, зависящая от глуби-}$$

ны локального слоя l . Между тем в работе³¹ сделан вывод, что если локальная скорость фотопревращения пропорциональна количеству поглощенного света (порядок реакции по интенсивности поглощенного света $n=1$), то локальная скорость dx/dt и наблюдаемая суммарная скорость $\frac{1}{v} dm/dt$ должны совпадать. Легко показать, что этот вывод в общем случае неверен.

Предположим, что в результате облучения пленки возникло распределение красителя, описываемое уравнением (предполагается, что диффузия продуктов фоторазрушения отсутствует)

$$x_k = \sigma_k / a_k - b_k l \quad (16)$$

где σ_k , a_k , b_k — подгоночные параметры, позволяющие описать монотонное возрастание концентрации красителя при удалении от облученной поверхности. Тогда в соответствии с (6) и (7) (для простоты считаем полимер непоглощающим, т. е. $\epsilon_k' = 0$) средняя наблюдаемая скорость в расчете на единицу объема:

$$W_k / v = \frac{\gamma_k I_0 \epsilon_k'}{L} \int_0^L \frac{\sigma_k}{a_k - b_k l} \exp \left[- \int_0^l \frac{\epsilon_k' \sigma_k}{a_k - b_k l} \right] dl \quad (17)$$

или, после интегрирования:

$$W_k / v = \frac{\gamma_k I_0}{L} \cdot \frac{\sigma_k \epsilon_k'}{a_k^{\beta} b_k^{\beta}} [a_k^{\beta} - (a_k - b_k L)^{\beta}] \quad (18)$$

где $\beta = \epsilon_k' \sigma_k / b_k$.

В то же время локальная скорость на глубине l

$$W_k(l) = dx_k / dt = \gamma_k \epsilon_k' x_k I_0 e^{-\epsilon_k' \int_0^l x_k dl} = \gamma_k I_0 \frac{\epsilon_k' \sigma_k}{a_k^{\beta}} (a_k - b_k l)^{\beta-1} \quad (19)$$

Очевидно, что отношение скоростей (18) и (19)

$$\frac{W_k}{v W_k(l)} = \frac{[a_k^{\beta} - (a_k - b_k l)^{\beta}]}{L b_k^{\beta} (a_k - b_k l)^{\beta-1}} \quad (20)$$

не только отлично от 1, но и зависит от глубины l , как и должно быть в общем случае.

Как следует из сказанного выше, экспериментальное исследование зависимости скорости фотопревращений (выцветания, в частности) от концентрации фотопреагента сталкивается со значительными трудностями.

Наиболее обширные исследования влияния концентрации красителя на скорость выцветания в полимерных пленках проведены Джайлсом с сотр.^{23, 34-38}.

Основным критерием светостойкости красителя по Джайлсу служит характеристическое время выцветания t_f — время уменьшения начальной концентрации красителя c_0 на определенную величину (например, на 10% — $t_{0.1}$ на 50% — $t_{0.5}$). Несмотря на простоту и удобство экспери-

ментального определения этого критерия, теоретическая трактовка его в ряде случаев затруднительна.

Уже в самом определении t_f содержится неоднозначность. В исследуемом материале концентрация красителя, даже если он был распределен в процессе крашения равномерно, по мере выцветания становится неоднородной, и понятие концентрации для образца в целом теряет смысл при оптических плотностях $D > 0,1$. Поэтому в большинстве экспериментов Джайлса t_f характеризует не время убыли (на определенную величину) начальной концентрации красителя, а время убыли оптической плотности образца или средней концентрации красителя.

Для малых оптических плотностей понятие общей концентрации имеет смысл, и в соответствии с (15)

$$t_{0,5} = \ln 2 / 2,3 \gamma I_0 \epsilon_k = 0,3 / \gamma I_0 \epsilon_k \quad (21)$$

Из этого уравнения следует, что для концентраций красителя, соответствующих оптическим плотностям $D \leq 0,1$, t_f не зависит от c_0 , и график зависимости $\lg t_{0,5}$ от $\lg c_0$ должен представлять собой прямую, параллельную оси $\lg c_0$ и отсекающую от оси $\lg t_{0,5}$ отрезок, равный $-0,52 - \lg(\gamma I_0 \epsilon_k)$. Такая зависимость была обнаружена для малых значений c_0 гомогенно распределенного красителя в пленке³⁸. Если свет монохроматичен, на основе таких графиков экстраполяцией до $c_0 = 0$ можно определить γ при известных I_0 и ϵ_k . Однако большинство экспериментов Джайлса проведено при полихроматическом облучении.

При $D > 1$ уже нельзя пользоваться выражением (14), полученным для растворов при перемешивании, когда концентрация красителя постоянна по толщине слоя, а надо применять выражение

$$\frac{d}{dt} \int_0^L c \, dl = -\gamma I_0 \quad (22)$$

Вводя среднюю концентрацию

$$\bar{c} = \int_0^L c \, dl / L \quad (23)$$

получают выражение (24), которое по существу и применяется Джайлсом для больших значений D :

$$d\bar{c}/dt = -\gamma I_0 / L \quad (24)$$

Здесь $d\bar{c}/dt$ — наблюдаемая суммарная скорость фотопревращения, которая весьма сложным образом связана с локальной (см. выше), вследствие чего по этой зависимости нельзя судить об истинном порядке фотокинетического превращения, так как он определяется локальной скоростью.

В терминах средней концентрации можно определить характеристическое время и для этого случая

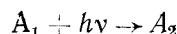
$$t_{0,5} = 0,5 c_0 L / \gamma I_0 \quad (25)$$

При этом график зависимости $\lg t_{0,5}$ от $\lg c_0$ представляет собой прямую с угловым коэффициентом 1, отсекающую от оси ординат отрезок, равный $\lg 0,5 L / \gamma I_0$. В ряде случаев Джайлс^{23, 34-38} получил зависимости такого рода для больших значений c_0 . При монохроматическом облучении на основе этой зависимости можно также определить γ . При полихроматическом облучении, если γ не зависит от концентрации красителя, величина, эквивалентная произведению γI_0 , должна быть одинакова для

малых c_0 , когда γI_0 входит в экспериментально определяемую величину $-0,52 - \lg(\gamma I_0 \epsilon)$, и больших c_0 , когда γI_0 можно рассчитать из экспериментального значения $\lg 0,5 L/\gamma I_0$.

Для практически важной области оптических плотностей $0,1 < D < 1,0$ теоретически рассчитать t_f и связать его с характеристиками окрашенного материала и облучателя в общем случае невозможно, так как для этого необходимо конкретно знать, как изменяется со временем распределение поглощающих центров по толщине образца.

В простейшем случае, когда разрушение поглощающих центров можно описать одной реакцией



распределение концентрации реагента A_1 по толщине для любого момента можно в принципе найти, решая систему нелинейных уравнений в частных производных 1-го порядка (A_2 не поглощает):

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_1}{\partial t} &= -\gamma \epsilon_1 I x_1 \\ \frac{\partial I}{\partial t} &= -\epsilon_1 I x_1 \end{aligned} \quad (26)$$

Здесь x_1 — концентрация A_1 на глубине l , ϵ_1 — молярный коэффициент экстинкции A_1 , I — интенсивность света на глубине l .

Решение системы (26) дало бы распределение по толщине $x_1 = f(l)$, однако решить эту систему пока не представляется возможным.

Для большинства окрашенных пленок и волокон кривые зависимости $\lg t_f$ от $\lg c_0$, полученные Джайлсом^{23, 34-38}, лишь качественно согласуются с теоретической зависимостью, вытекающей из уравнений (21) и (25).

Наклон прямолинейных участков кривых при больших c_0 , как правило, отличается от единицы. Джайлс объясняет такое отклонение от теоретически предсказанного поведения чисто геометрическим фактором — агрегацией красителя, которая приводит к изменению квантового выхода с ростом концентрации. Нам представляется, что агрегация — лишь одна из возможных причин.

Активные красители³⁹, химически (ковалентно) связанные с определенными функциональными группами волокна, не способны агрегировать в полимерном субстрате. Поэтому наблюдаемое²⁵ повышение светостойкости таких красителей с увеличением их концентрации в волокне не может быть объяснено агрегацией.

На рис. 2 и 3 показана подобная зависимость (в логарифмических координатах) характеристического времени выцветания активных красителей от концентрации красителя на целлюлозной и полиамидной пленках²⁵⁻²⁷.

Можно предположить, что проявление концентрационного влияния для активных красителей связано с эффектом концентрационного самотушения.

Из анализа результатов работ Джайлса с сотр.^{23, 34-38} следует, что, хотя характеристическое время t_f и является удобным параметром для оценки светостойкости красителя, его, как правило, трудно теоретически связать с фотохимическими параметрами с целью прогнозирования светостойкости.

Гораздо более строгим подходом является оценка светостойкости по величине $\tau_k = 1/W_k$, определяемой по методу начальных скоростей выцветания при различных концентрациях красителя^{17, 26, 27}.

Преимущество метода начальных скоростей заключается в том, что определение квантового выхода по этому методу не зависит от характера распределения концентрации поглощающих центров, которая устанавливается в ходе облучения. Важно лишь, чтобы в начальный момент времени их концентрация была постоянна и не слишком быстро менялась со временем. Кроме того, квантовый выход, определенный по методу начальных скоростей, не зависит от накопления продуктов реакции и является характеристикой приготовленной вначале системы²⁸.

Следует указать, что метод определения светостойкости по начальным скоростям выцветания вызывает определенные трудности.

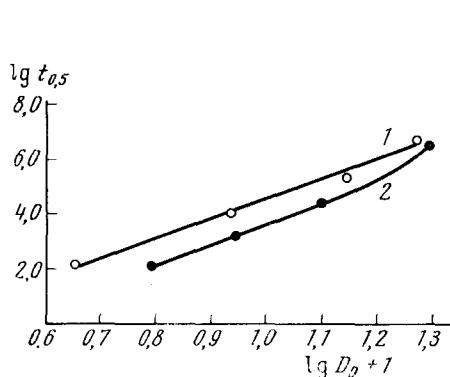


Рис. 2

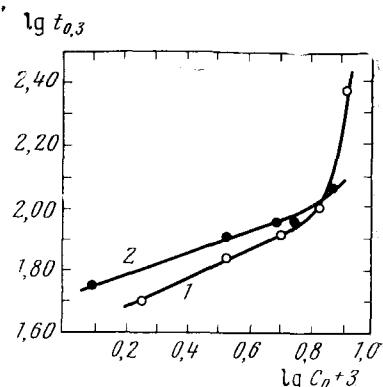


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость характеристического времени выцветания активного красителя проционового ярко-красного НЗВ, ковалентно (1) и адсорбционно (2) связанный с целлюлозой, от начальной концентрации в пленке^{25, 26}. Облучение ПРК-2

Рис. 3. Зависимость характеристического времени выцветания активного красителя проционового ярко-красного НЗВ ковалентно (1) и адсорбционно (2) связанный с полимером, от начальной концентрации в полиамидной пленке²⁸. Облучение лампой БУВ-30

1. В некоторых случаях характер кинетики выцветания, определенный для начального периода, может сильно меняться во времени. Например, если два красителя имеют одинаковые начальные и резко отличающиеся в дальнейшем скорости выцветания, то оценка их светостойкости по $\tau_k = 1/W_{k_0}$ будет неправильной. В этом случае величина τ_k , определенная по начальной скорости, не может характеризовать реальную светостойкость красителя.

2. Очень сложным является выбор продолжительности начального участка кинетической кривой, на котором рассчитывается скорость. Важно, чтобы этот участок соответствовал ощущимо визуально и практически важной степени выцветания окраски. Выцветание — явление «поверхностное» в том смысле, что мы ощущаем почти полное выцветание окраски, в то время как суммарное количество красителя в субстрате изменяется не более чем на 20—30 %. Нам представляется, что более подходящим характеристическим временем является $t_{0,1}$, а в методе^{17, 28} начальная скорость должна соответствовать уменьшению начального содержания красителя не более чем на 10 %.

III. ПОЛИХРОМАТИЧЕСКОЕ ОБЛУЧЕНИЕ

1. Расчет скорости светостарения окрашенных материалов

Подавляющее большинство работ по исследованию фотохимических превращений окрашенных материалов проведены на полихроматических источниках УФ- и видимого света с различным характером распределения интенсивности по длинам волн. Такое положение обусловлено, в первую очередь, практическими требованиями прогнозирования светостойкости по отношению к полихроматическому солнечному излучению и, кроме того, более простой методикой полихроматического облучения.

Рассмотрим основные количественные соотношения, определяющие светостойкость при полихроматическом облучении.

Предположим вначале, что действие света различных длин волн аддитивно и сенсибилизация отсутствует. Тогда общая скорость фотохимического превращения представляет собой сумму скоростей W_λ , определяемых различными участками спектра облучения.

Если спектр облучателя дискретный и состоит из нескольких линий с длинами волн $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_n$, то:

$$W = \sum_{i=1}^n W_i = \sum_{i=1}^n \gamma_i \Phi_i \quad (27)$$

где W_i , γ_i и Φ_i — соответственно скорость превращения, квантовый выход и скорость поглощения света на длине волн λ_i . Если же спектр облучателя сплошной и простирается от λ_0 до λ_m , то

$$W = \int_{\lambda_0}^{\lambda_m} \omega_{\lambda} d\lambda = \int_{\lambda_0}^{\lambda_m} \gamma_{\lambda} d\Phi_{\lambda} \quad (27a)$$

Величины W_i и Φ_i отвечают уравнениям (1) и (7), а величина ω_{λ} представляет собой предел отношения

$$\omega_{\lambda} = \lim_{\Delta\lambda \rightarrow 0} \frac{\Delta W}{\Delta\lambda} \quad (28)$$

в котором ΔW — скорость фотопревращения, определяемая участком спектра облучателя $\Delta\lambda$ при длине волны λ .

Величина $d\Phi_{\lambda}$ выражается формулой, аналогичной (7):

$$d\Phi_{\lambda} = I_{0\lambda} S \epsilon'_{\kappa\lambda} \int_0^L x_{\kappa} \exp \left[- \int_0^l (\epsilon'_{\kappa\lambda} x_{\kappa} - \epsilon'_{\pi\lambda} x_{\pi}) dl \right] dl d\lambda \quad (7b)$$

где $\epsilon'_{\kappa\lambda}$, $\epsilon'_{\pi\lambda}$ — молярные коэффициенты экстинкции красителя и полимера на длине волны λ , $I_{0\lambda}$ — спектральная плотность излучателя на той же длине волны.

Для концентраций $x_{\kappa}(l)$ и $x_{\pi}(l)$, постоянных по толщине образца, уравнение (7b) упрощается:

$$d\Phi_{\lambda} = \frac{D_{\kappa\lambda}}{D_{\lambda}} I_0 (1 - 10^{-D_{\lambda}}) d\lambda \quad (8b)$$

где $D_{\kappa\lambda}$ и D_{λ} — оптические плотности красителя и образца в целом на длине волны λ .

Поскольку переход от суммирования к интегрированию ясен из сравнения соответствующих формул, в дальнейшем для простоты будем счи-

тать, что спектр облучателя состоит из двух линий с λ_1 и λ_2 (обобщение на большее число линий очевидно).

Тогда скорость фотопревращения поглощающих центров при наличии сенсибилизации или инициирования за счет поглощения света другими центрами будет иметь вид (для красителя):

$$W_k = \gamma_{k_1} \Phi_{k_1} + \gamma_{k_2} \Phi_{k_2} + \gamma_{k_1}^n \Phi_{n_1} + \gamma_{k_2}^n \Phi_{n_2} \quad (6a)$$

В развернутом виде начальная скорость выцветания при равномерном распределении красителя выражается уравнением:

$$W_{k_0} = I_{1_0} D_{1_0}^{-1} (1 - 10^{-D_{1_0}}) [\gamma_{k_1} D_{k_1,0} + \gamma_{k_1}^n D_{n_1}] + I_{2_0} D_{2_0}^{-1} (1 - 10^{-D_{2_0}}) \times \\ \times (\gamma_{k_2} D_{k_2,0} + \gamma_{k_2}^n D_{n_2}) \quad (29)$$

где индексы 1 и 2 относятся к длинам волн λ_1 и λ_2 , а индекс 0 — к начальному состоянию.

Отметим, что прямая экстраполяция данных по выцветанию, полученных для источника с одним спектральным распределением (например, монохроматическим), на источник с другим спектральным распределением (например, полихроматическим) в общем случае недопустима и приводит к особенно сильным искажениям при сравнении красителей с различными спектральными характеристиками.

В то же время, если известны квантовые выходы для разных участков спектра облучателя, с помощью формул (27) или (27a) можно рассчитать скорость фотохимического превращения для произвольного облучателя и соответствующим образом стандартизовать условия определения показателя светостойкости.

При наличии сенсибилизации выражение (27) для простейшего случая двухкомпонентной системы следует представить в более развернутом виде:

$$W_k = \sum_{i=1}^n (\gamma_{ik} \Phi_{ik} + \gamma_{ik}^n \Phi_{in}) \quad (27b)$$

При этом показатель светостойкости определяется соответственно из уравнения:

$$\tau_k = 1 / \sum_{i=1}^n (\gamma_{ik} \Phi_{ik} + \gamma_{ik}^n \Phi_{in}) \quad (12a)$$

2. Стандартизация методов испытания светостойкости

Выражение (12a) содержит в себе все необходимые параметры, позволяющие провести стандартизацию условий при определении светостойкости.

Как указывалось ранее, стандартизацию следует проводить по начальным скоростям выцветания окраски.

Начальная скорость W_{k_0} зависит (см. уравнение (29)) явно от величины интенсивности излучения на разных длинах волн (I_{1_0} и I_{2_0}) и от оптических плотностей (D_{0i}) на этих длинах волн. Следовательно, основным фактором, подлежащим стандартизации, является спектральное распределение интенсивности источника освещения. Это условие по существу выполняется автоматически во всех экспериментах по естественному выцветанию, так как используется один и тот же источник света. Если используются разные источники, в выражение типа (29) для всех

исследуемых красителей следует подставлять одни и те же, принятые за стандартные, значения I_{0i}^{ct} . Тогда определение светостойкости по начальной скорости W_{κ} будет стандартизировано по лучистому потоку.

Сложнее обстоит дело со стандартизацией оптических плотностей, входящих в уравнение (29). Во-первых, невозможно сделать так, чтобы оптические плотности для разных веществ совпадали на всех длинах волн. Кроме того, величина квантовых выходов γ_i может неявным образом (через концентрацию красителя) зависеть от D . Поэтому, хотя в качестве критерия светостойкости чаще всего используют изменение оптической плотности, наиболее правильно сравнивать светостойкость разных красителей при одинаковых начальных концентрациях в полимере.

Если светостойкость определяли при разных концентрациях, для получения сопоставимых результатов в выражение типа (29) следует подставить значения D_{ct} , соответствующие концентрации, принятой за стандартную при стандартной толщине образца L_{ct}

$$D_i^{ct} = \varepsilon_i c_{ct} L_{ct}$$

По размерности τ_{κ} (показатель светостойкости) представляет собой время, которое необходимо для изменения концентрации красителя в окрашенном материале на 1 моль/л при стандартных условиях. Таким образом, величина τ_{κ} является в какой-то мере обобщением на строгих основах понятия характеристического времени, широко используемого в работах Джайлса с сотр.^{23, 34-38}.

IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОКРАШЕННОГО МАТЕРИАЛА, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЕГО СВЕТОСТОЙКОСТЬ

Для простого случая двухкомпонентной системы и спектра излучателя, состоящего из двух линий, показатель светостойкости связан с физико-химическими параметрами окрашенного материала уравнением (см. уравнения 12 и 29):

$$\tau_{\kappa} = 1/(I_{10}\theta_1 + I_{20}\theta_2) \quad (126)$$

где I_{0i} — спектральная характеристика излучателя, а

$$\theta_i = D_i^{-1} (1 - 10^{-D_i}) (\gamma_{ik} D_{ik}^n + \gamma_{ik}^n D_{ni}) \quad (30)$$

представляет собой величину, зависящую только от спектральных (D_i, D_{ik}, D_{ni}) и других свойств ($\gamma_{ik}, \gamma_{ik}^n$) поглощающей среды на данной длине волны λ_i .

1. Спектры красителей и полимеров

Из выражения (126) следует, что с уменьшением любого из слагаемых $I_{0i}\theta_i$ светостойкость материала возрастает. Поэтому, решая задачу о повышении светостойкости окрашенных волокон, необходимо проанализировать, каким путем можно уменьшить значения этих слагаемых.

Поскольку величины I_{10}, I_{20} являются внешними параметрами, не зависящими от материала (например, усредненный по времени спектр Солнца или спектр некоторого стандартного источника), повысить величину τ_{κ} можно лишь уменьшая величину θ_i .

Спектр поглощения большинства красителей состоит из интенсивной полосы в видимой области, определяющей цвет красителя, и одной-двух полос в УФ-области⁴⁰ (см. рис. 4).

Как правило, красители наиболее чувствительны (значение $\gamma_{\text{к}}$ велико) к УФ-области солнечного спектра. Следовательно, из двух красителей, обладающих одинаковыми полосами поглощения в видимой области, более стабилен тот, УФ-полоса которого сильнее сдвинута в область длин волн меньше 300 нм, т. е. в область, где интенсивность солнечного спектра слаба *, вследствие чего произведение $I_0 \cdot \theta_i$ — мало. Таким образом, вводя заместители, смещающие УФ-полосу поглощения в область малых интенсивностей излучателя, можно повысить светостойкость красителя. В этом отношении большую помощь могла бы оказать теория

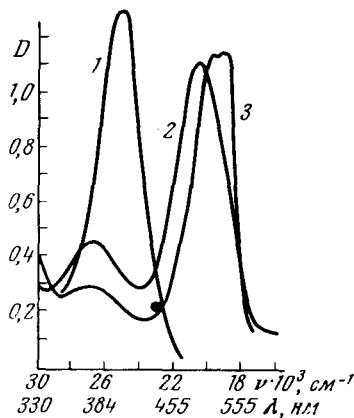


Рис. 4

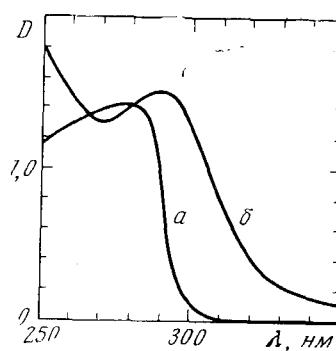


Рис. 5

Рис. 4. Спектры поглощения некоторых активных красителей в воде²⁷. 1 — активный желтый 2КТ, 2 — активный алый 2СТ, 3 — процион ярко-красный НЗВС

Рис. 5. Спектры поглощения волокнообразующих полимеров^{13, 45}: а — полиэтилентерефталата; б — полиамида

цветности, связывающая химическую структуру молекулы красителя с его спектром. Однако разработка теории цветности, построенной на квантовой химии основных и возбужденных состояний многоатомных молекул⁴¹⁻⁴⁵, далека до своего завершения. В связи с этим направленный синтез соединений с заданным спектром можно проводить, руководствуясь лишь интуицией и полуэмпирическими правилами.

Интересна феноменологическая классификация электронных спектров различных органических соединений, разработанная Шигориным с сотр.⁴⁵

На основании анализа значительного материала по спектрам поглощения и люминесценции ими сформулировано правило, определяющее природу низших энергетических уровней, ответственных за длинноволновое поглощение или испускание. Природа низших возбужденных состояний ($\pi\pi$ - или $\pi\pi^*$ -типа) сложных молекул с несколькими хромофорными системами, оказывающими друг на друга влияние, определяется главным образом группами, обеспечивающими наименьшую энергетическую разность между низшими возбужденными (S^* , T) и основными (S_0) электронными состояниями:

$$h\nu = E_{S^*, T} - E_{S_0} \quad (31)$$

Из этого следует, что сложные молекулы, содержащие различные по природе хромофорные группы, должны характеризоваться разным

* Поверхности Земли достигают солнечные лучи с $\lambda > 290$ нм.

относительным расположением синглетных и триплетных уровней $\pi\pi$ и $n\pi$ -типа.

С другой стороны, само относительное расположение электронных состояний определяется строением молекулы как целого. Следовательно, для объяснения наблюдаемых спектрально-люминесцентных свойств сложных молекул с $\pi\pi$ или $n\pi$ электронами необходимо знать относительное расположение пяти низших электронных уровней: S_0 ; $S_{\pi\pi*}$; $T_{\pi\pi*}$; $S_{n\pi*}$; $T_{n\pi*}$.

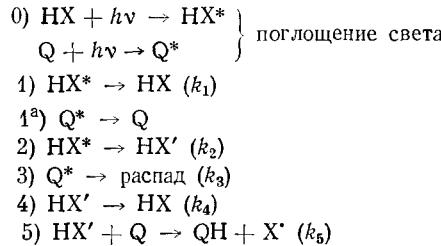
Спектр полимера может оказывать существенное влияние на светостойкость красителя за счет эффекта экранирования. Из анализа формулы (12б) ясно, что в отсутствие сенсибилизирующего действия полимера ($\gamma_k = 0$) увеличение оптической плотности полимера D_{ii} в районе УФ-полосы поглощения красителя приводит к увеличению суммарной оптической плотности D_i , а следовательно, к уменьшению θ_i и возрастанию τ_k .

Обычно полосы поглощения в спектрах волокнообразующих полимеров (рис. 5а и б) лежат в далекой УФ-области¹³⁻⁴⁶, в связи с чем их экранирующая роль в наземных условиях солнечного облучения ($\lambda > 300 \text{ нм}$) невелика. Поэтому эффект экранирования в ряде случаев усиливают путем введения в полимер УФ-абсорбера — бесцветных добавок, имеющих сильную полосу поглощения в области УФ-полосы красителя^{23, 46-50}. В результате величина D_i возрастает, а следовательно, возрастает и τ_k .

2. Факторы, влияющие на величину квантового выхода фоторазрушения красителя

Очевидным путем повышения светостойкости красителя является уменьшение любого из квантовых выходов γ_k и γ_k^n . Величина квантового выхода зависит от ряда факторов, значение которых проще всего понять на каком-либо примере. В частности, можно воспользоваться данными работ¹⁵⁻¹⁷.

В этих работах показано, что фотовосстановление азокрасителей можно описать схемой:



где HX — восстанавливающий агент, моделирующий полимерную среду (например, фенилгликолевая кислота); Q — краситель; HX^* , Q^* — возбужденное состояние молекул восстановителя и красителя; HX' — активное состояние молекулы восстановителя, инициирующее реакцию (5), приводящую к выцветанию красителя Q .

В анаэробных условиях реакция 3) не протекает ($\gamma_k = 0$).

При условии стационарности и $D > 2$ для скорости выцветания получают:

$$W_k = -\frac{dQ}{dt} = I_0 S \frac{D_{\text{HX}}}{D_{\text{HX}} + D_{\text{Q}}} \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot \frac{k_5 [\text{Q}]}{k_4 + k_5 [\text{Q}]} \quad (34)$$

где D_{HX} , D_Q — оптическая плотность восстановителя и красителя соответственно, $[Q]$ — концентрация красителя. Сравнение (34) с формулами (6), (7) и (9) показывает, что

$$I_0 S \frac{D_{\text{HX}}}{D_{\text{HX}} + D_Q} = \Phi_n \quad (34a)$$

$$\frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot \frac{k_5 [Q]}{k_4 + k_5 [Q]} = \gamma_k^n \quad (34b)$$

Выражение (34), теоретически полученное на основе кинетической схемы реакций, хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Соотношение (34б) дает явную зависимость γ_k^n от ряда факторов и удобно для анализа их влияния на величину γ_k^n .

Согласно уравнению (34б), γ_k^n можно представить в виде произведения $\gamma_1 \gamma_2 = \gamma_k^n$, где $\gamma_1 = k_2/(k_1 + k_2)$ характеризует соотношение скоростей процессов превращения возбужденного состояния восстановителя HX^* , а

$$\gamma_2 = k_5 [Q]/(k_4 + k_5 [Q])$$

характеризует аналогичное соотношение для активного состояния HX' .

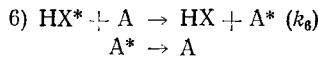
Переходы HX^* и HX' в основное состояние (процессы 1 и 4) могут протекать как безызлучательным путем, так и путем высвечивания (люминесценции). Очевидно, что чем больше величина соответствующих констант скоростей k_1 и k_4 , тем меньше γ_k^n , а в пределе при $k_1 \gg k_2$ и $k_4 \gg k_5$ γ_k^n стремится к

$$\gamma_k^n \text{ (пред.)} = \frac{k_2 k_5 [Q]}{k_1 k_4}$$

При этом величина γ_k^n оказывается пропорциональной концентрации красителя, что, очевидно, ведет к значительному упрощению характера концентрационной зависимости W_k от $c = [Q]$ (см. формулу 13).

Соотношение величин k_1 , k_2 и k_4 определяется конкуренцией процессов 1, 2 и 4 и зависит от структуры возбужденных состояний HX^* и HX' . Величина k_5 характеризует химическую активность состояния HX' .

Если в систему ввести акцептор электронной энергии возбуждения А (типа диена), то может иметь место⁴⁶ дезактивация возбужденного состояния в результате индуктивного переноса энергии.



Тогда константа k_1 представится в виде:

$$k_1 = k'_1 + k_6 [A]$$

где k'_1 по-прежнему характеризует совокупность процессов перехода в невозбужденное состояние как безызлучательно, так и путем высвечивания. При больших значениях константы переноса k_6 величина γ_k^n будет иметь малое значение, что должно привести к увеличению светостойкости красителя.

В ряде случаев⁴⁶ добавки (например, бензофенон, арилаты с конденсированными кольцами и др.) могут эффективно переносить энергию на другую молекулу, т. е. являются донорами энергии D;



Тогда константа k_2 представится в виде:

$$k_2 = k_2^1 + k_2^2 [D]$$

где k_2^1 по-прежнему характеризует процесс 2. Очевидно, в этом случае γ_{k^1} будет возрастать и тем значительнее, чем больше константа k_2^1 .

Практически донором или акцептором энергии может быть и сам полимер, в котором распределен краситель.

Интересно, что одна и та же добавка может быть донором или акцептором в зависимости от химической структуры красителя.

Очевидно, что введением соответствующей добавки можно в определенной степени увеличить светостойкость красителя.

Направление переноса энергии при взаимодействии двух молекулярных частиц, одна из которых возбуждена, можно определить по электронным спектрам поглощения и испускания (люминесценции), пользуясь правилом, установленным Вавиловым⁵¹. Правило Вавилова гласит, что перенос энергии эффективно идет в направлении той молекулы, положение полосы поглощения которой совпадает с положением полосы люминесценции возбуждаемой молекулы.

С физической точки зрения это означает, что люминесцентный уровень донора D должен находиться примерно на той же высоте, что и уровень «поглощения» акцептора A (квантово-механический резонанс).

Интересны результаты работ⁵²⁻⁵⁶, приведших к установлению полуэмпирических правил, связывающих спектральные характеристики с фотохимической активностью системы люминофор (органическая добавка) — матрица (полимер). Фотохимическая активность такой системы и механизм первичного акта определяются природой и относительным расположением возбужденных электронных уровней взаимодействующих частиц, а также особенностями их строения и способностью к комплексообразованию.

Авторам указанных работ удалось создать классификацию, позволяющую качественно предсказывать характер фотохимических процессов.

Как было сказано выше, светостойкость окрашенных материалов, согласно уравнению (12а), определяется квантовыми выходами фоторазрушения красителя и полимера на разных длинах волн и скоростью поглощения света на тех же λ .

Квантовый выход фоторазрушения красителя, а следовательно, и светостойкость красителя в полимерной матрице зависят от следующих важнейших факторов: а) состояния красителя в полимерной матрице; б) реакционной способности красителя в условиях облучения; в) химической природы полимерной матрицы; г) природы связи краситель — полимер; д) влажности и температуры окружающей среды и материала; е) состава окружающей атмосферы.

a. Состояние красителя в полимерной матрице

Краситель в полимерном материале может быть распределен мономолекулярно или в виде агрегатов различного размера^{23, 34-39}. Состояние красителя в полимерной матрице, зависящее от химической природы этого красителя, от физической природы матрицы и от условий окрашивания, оказывает существенное влияние на светостойкость окраски^{23, 34-39}.

В работах^{35, 37, 57-59} с помощью электронной микроскопии ультратонких целлофановых пленок, окрашенных прямыми красителями, было доказано, что в субстрате красители находятся в виде агрегатов различного размера, и установлено, что красители, образующие агрегаты в

пленке, дают окраску с повышенной светостойкостью. К сожалению, в литературе отсутствуют данные количественного характера, связывающие величину агрегатов и степень агрегированности красителя в субстрате с его светостойкостью.

В общем же можно сказать, что агрегация красителя в полимерном материале способствует повышению его светостойкости, что обусловлено следующими причинами:

1. При агрегации красителя снижается отношение S/m , где S — поверхность, а m — масса красителя. Поскольку действие света на краситель происходит по поверхности раздела краситель — окружающая среда, то скорость выцветания W пропорциональна отношению S/m и будет снижаться с уменьшением этого отношения.

2. В агрегатах молекулы красителя находятся в более тесном и близком контакте друг с другом по сравнению с красителем, распределенным мономолекулярно, и перенос энергии возбуждения между молекулами, входящими в агрегат, будет более вероятен, чем между молекулами при мономолекулярном распределении.

3. При агрегации красителя может в более сильной форме проявиться эффект самоэкранирования, который имеет место и при мономолекулярном распределении красителя. Сильный эффект экранирования может привести к полному поглощению света в верхних слоях агрегатов и в результате этого — к аномально замедленной фотодеструкции красителя.

Из практики крашения текстильных материалов известно, что все факторы, способствующие образованию агрегатов красителей в волокне, повышают светостойкость окраски. В частности, при переходе от волокон с более плотной структурой (хлопок) к волокнам с менее плотной структурой (вискозное волокно) светостойкость окраски возрастает²³, так как степень агрегации красителей увеличивается с повышением доли аморфных областей, где эти агрегаты образуются. Разрыхление плотной структуры хлопка мерсеризацией также повышает светостойкость окраски^{23, 39}.

В работах Джайлса^{23, 34-38} влияние агрегации красителей на светостойкость окраски несколько преувеличено попыткой свести поведение при облучении многообразных и сложных систем к разрушению или сохранению агрегатов красителя, в зависимости от чего и классифицируются все виды кинетических кривых выцветания. Подобный односторонний подход совершенно не оправдан, поскольку, как нами было показано ранее, зависимость кинетики фоторазрушения красителей от концентрации красителя и от характера его распределения в матрице имеет весьма сложный характер. Особенно ярко проявляется неуниверсальность «агрегатной» теории Джайлса в случаях активных красителей^{25, 26, 39}, образующих ковалентную связь с локальными активными центрами волокон, т. е. не способных агрегировать в субстрате. В то же время красители на целлюлозах и полиамидных субстратах дают кинетические кривые выцветания^{35, 60}, соответствующие агрегации красителя по классификации Джайлса.

б. Реакционная способность красителей

Если спектральные свойства красителей и полимера в совокупности с характеристикой спектра облучения определяют то количество энергии, которое поглощается молекулой красителя, то воздействие, которое оказывает поглощаемая энергия на краситель, т. е. направления и глубина протекания фотохимических превращений красителя зависит от его реакционной способности.

Близкую спектральную характеристику могут иметь красители совершенно разной химической структуры. Например, желтые кубовые, азо- и нитрокрасители, имеющие близкие спектры поглощения, будут сильно отличаться по своей реакционной способности и, как следствие, иметь разную светостойкость.

Химизм фоторазрушения красителей различных классов и групп является наименее изученным вопросом в проблеме светостойкости.

Предложено несколько схем фоторазрушения азо-^{3, 17, 61}, нитро-⁶²⁻⁶⁴, катионных⁶⁵⁻⁶⁷, кубовых¹⁸⁻²² красителей и красителей других классов. Однако большинство из этих схем носит гипотетический характер, а их экспериментальное доказательство, как правило, проведено в условиях, далеких от реальных условий эксплуатации окрашенных материалов (чаще всего облучение красителя производили в растворах).

Фоторазрушение красителей начинается с фотопревращения самой реакционноспособной группы молекул. Например, деструкция азокрасителей происходит по азогруппе $-N=N-$, нитрокрасителей — по нитрогруппе, трифенилметановых — по месту центрального углеродного атома, а кубовых — по карбонильной группе.

Светостойкость красителей зависит не только от их реакционной способности в условиях облучения, но и от обратимости и необратимости фотопревращений.

Так, фоторазрушение азокрасителей по азогруппе протекает необратимо; напротив, процесс окисления-восстановления кубовых красителей под действием света — обратимое превращение, поэтому последние отличаются исключительно высокой светостойкостью.

Несмотря на специфичность механизма фоторазрушения красителей различных классов и групп, для всех них общим является протекание реакций или по окислительной, или по восстановительной схемам^{32, 40}.

Для подавляющего большинства красителей предполагается и подтверждается окислительный механизм фотодеструкции и только выцветание красителей на субстратах белкового характера протекает по восстановительному механизму²³.

В качестве доказательства протекания фоторазрушения по окислительному или восстановительному механизму авторы работ^{23, 68-71} провели аналогию в поведении красителей при облучении и в темновых реакциях окисления-восстановления и нашли, что корреляционные зависимости скорости темновой реакции окисления-восстановления и скорости фотовыцветания красителя от константы Гамметта σ одинаковы.

Следует заметить, что попытка связать скорости фотохимических превращений с константой Гамметта σ по аналогии с темновыми реакциями не может считаться обоснованной, поскольку молекулы красителя, принимающие участие в темновых реакциях, находятся в основном S_0 энергетическом состоянии, а при фотопревращениях — в совершенно иных квантово-механических возбужденных состояниях S^* и T^* .

Нам представляется, что наиболее правдоподобным механизмом фоторазрушения красителей в полимерной матрице (волокна, пленки) является окислительный, поскольку все условия облучения способствуют образованию окислителей из веществ, содержащихся в атмосфере облучения или в самом материале. В качестве таких окислителей могут выступать кислород в различных его формах, перекисные соединения, образующиеся при фотодеструкции полимеров волокна и другие окислители, находящиеся в атмосфере промышленных городов. Одним из источников образования перекисных соединений является вода, содержащаяся в самом материале и в окружающей атмосфере.

в. Химическая природа полимерной матрицы

Поскольку свет оказывает свое действие как на краситель, так и на полимерную матрицу, в которой краситель распределен, химическая и физическая природа этой матрицы не может не влиять на скорость светостарения красителя.

В зависимости от химического строения в матрице под действием света происходят фотохимические превращения, протекающие по различным путям и приводящие к различным продуктам, которые принимают участие в разрушении красителя. Так, в окрашенных целлюлозных и полиамидных волокнах при УФ-облучении образуются перекисные соединения, способные обесцвечивать красители⁹. При УФ-облучении низкомолекулярных моделей полиамидов, например, N-амилгексанамида, образуется⁷² гидроперекись амида следующего строения:



проявляют восстановительные свойства, за которые ответственны такие аминокислоты, как триптофан и гистидин^{23, 70}. Этим объясняется различный механизм выцветания красителей на субстратах белковой и небелковой природы. Скорость выцветания одних и тех же красителей (например, азокрасителей) на белковом волокне значительно ниже, чем на целлюлозных волокнах. Нам представляется, что белковые субстраты, некоторые аминокислоты которых проявляют восстановительные свойства, затормаживают фотоокислительную деструкцию красителей, вероятно, за счет реакции с окислителями.

г. Природа связи краситель — полимер

Между красителем и макромолекулами полимерной матрицы могут возникать связи следующего вида: водородные, ван-дер-ваальсовские, координационные, ионные и ковалентные. Характер связи краситель — полимер, зависящий от химической природы красителя и полимера, будет влиять на светостойкость окраски настолько, насколько эта связь может способствовать передаче энергии возбуждения от молекул красителя к макромолекуле полимера (повышение светостойкости окраски) или от макромолекулы полимера к молекулам красителя (снижение светостойкости окраски).

Перенос энергии между обоими компонентами, находящимися в непосредственном контакте, теоретически возможен, поскольку известно^{31, 32, 67}, что даже в отсутствие контакта (удаление до 100 Å) между молекулами имеет место эффект концентрационного самотушения.

Передача энергии возбуждения между красителем и полимером могла бы происходить наиболее просто, если бы связь краситель — полимер существовала в виде цепи сопряженных двойных связей, т. е. между красителем и полимером образовывалась бы единая хромофорная система. Однако в настоящее время подобные окрашенные полимеры еще не синтезированы. Даже активные красители, образующие наиболее прочную, по сравнению с другими классами красителей, ковалентную связь с полимером, не составляют с ним единой хромофорной системы.

Влияние природы связи краситель — полимер можно проследить на примере катионных красителей. Окраска катионных красителей на целлюлозных волокнах, образуемая за счет третьего компонента (протравы), отличается низкой светостойкостью, в то время как светостойкость этих же красителей на полиакрилонитрильных волокнах (ионная связь) значительно выше²³ (рис. 6).

В случае активных красителей ковалентная связь с целлюлозным волокном оказывает положительное влияние на светостойкость окраски. Однако такое влияние ковалентной связи краситель — волокно проявляется только при низких концентрациях красителя в субстрате²⁷. В случае окраски активными красителями полиамидных волокон влияние ковалентной связи на светостойкость окраски выражено менее заметно²⁵.

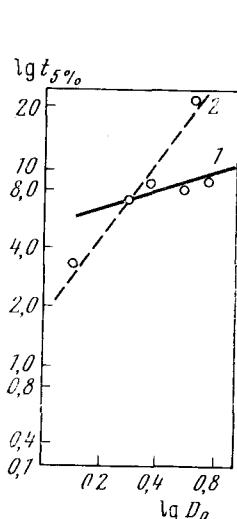


Рис. 6

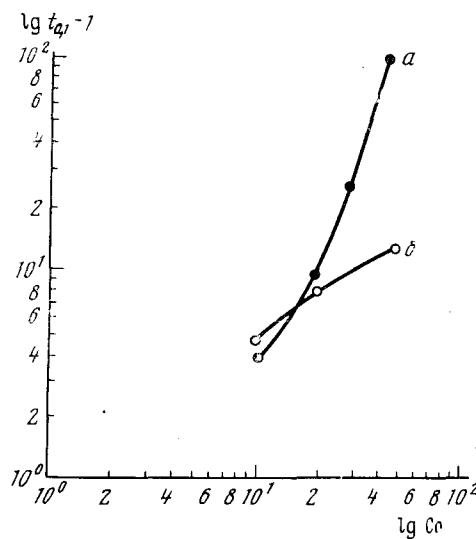


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость характеристического времени выцветания красителя Pararosaniline на целлофановой (1) и полиарилонитрильной (2) пленках от исходной оптической плотности пленки²³

Рис. 7. Зависимость характеристического времени выцветания на хлопчатобумажной ткани активного красителя проционового ярко-красного НЗВ от его исходной концентрации²⁷: а — гидролизованная форма красителя, б — ковалентно-фиксированная форма красителя

На рис. 7 показана зависимость от концентрации светостойкости окраски $t_{0,1}$ активного красителя проционового ярко-красного НЗВ в двух формах (ковалентно-фиксированной и адсорбированной) на хлопчато-бумажной ткани²⁷.

С повышением концентрации красителя в волокне происходит агрегация красителя только в адсорбированной форме, и этот эффект агрегации начинает превалировать над положительным влиянием ковалентной связи.

д. Влияние влажности и температуры окружающего воздуха и текстильного материала

В реальных условиях облучения окрашенных текстильных материалов изменение температуры и влажности окружающей среды и материала связаны между собой, поэтому изучить их раздельное влияние возможно только в лабораторных условиях.

Влияние температуры. Хеджес⁷³ исследовал влияние температуры на выцветание красителей на хлопке и шерсти при различной влажности окружающей среды.

Из результатов этой работы следует, что энергия активации разрушения красителя составляет 2 ккал/моль. В то же время известно⁴⁰, что первичные акты фотовозбуждения имеют энергию активации, близкую

к нулю; следовательно, от температуры окружающей среды зависят последующие вторичные фотопреакции разрушения красителя.

Обычно повышение температуры при испытании светостойкости окраски влияет косвенно на результаты испытания, несколько затормаживая скорость выцветания за счет снижения влажности образца. Этот эффект проявляется для гидрофильных волокон²³. На гидрофобных волокнах иногда проявляется обратный эффект, т. е. повышение температуры вызывает резкое ускорение скорости выцветания.

В исследованиях Американского комитета стандартов ААТСС^{74, 75} было обнаружено, что скорость выцветания многих красителей на синтетических волокнах при облучении на приборе «Fade—Ometer» и при облучении солнечным светом резко возрастает с повышением температуры черной панели (температура поверхности черного образца при облучении). Близкие результаты были получены в работе Фриля и Селлинга⁷⁶.

Предполагается²³, что в отсутствие влаги на гидрофобном волокне: а) разрушаются агрегаты красителя под действием кислорода воздуха; б) возрастают доступность полярных групп молекул красителя для атаки атмосферного кислорода, причем водородные связи между красителем и водой отсутствуют. Однако эти предположения не подтверждены экспериментальными данными. Особенно трудно согласиться с последним предположением, так как следы влаги, удерживаемые в волокнистом материале в виде мономолекулярного слоя, остаются даже при очень высокой температуре (до 200°)⁷⁷.

е. Влияние атмосферной влажности и влажности образца

Хорошо известен эффект влияния влажности на скорость выцветания красителей, что отражается на воспроизводимости результатов испытания светостойкости окраски в естественных условиях, когда изменяется интенсивность облучения и, как следствие, меняется влажность атмосферы и влажность облучаемого образца^{78, 79}. Как правило, повышение влажности вызывает ускорение деструкции красителя под действием света. Между светостойкостью красителей и влажностью облучаемых образцов в ряде случаев наблюдается линейная зависимость. Предложена²³ следующая формула, связывающая скорость выцветания красителя с температурой и влажностью облучаемого образца:

$$F = K \sqrt{T} (\omega + c)$$

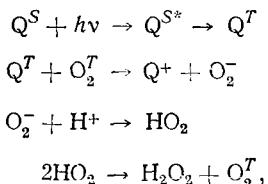
где F — доля разрушенного красителя в %, K и c — постоянные, T — температура (°К) и ω — влажность образца в %.

Лид⁸⁰ показал, что выцветание красителей на шерсти резко ускоряется при влажности окружающего воздуха от 45 до 80%.

Несмотря на большое число работ, в которых устанавливается факт исключительной чувствительности светостойкости красителей на волокне к влажности окружающего воздуха и самого волокнистого материала и выявляются количественные зависимости между ними⁸¹, причины подобной чувствительности до сих пор окончательно не ясны.

Исходя из механизма светостарения окрашенных полимеров, изложенного выше, можно предположить, что роль воды в этом процессе как поставщика (источника) активных разрушающих краситель частиц (кислород, перекись, водород и т. д.), чрезвычайно важна и специфична для разных красителей и волокон. Однако в общем случае можно сказать, что вода в прямой или опосредованной форме будет принимать участие в реакциях фоторазрушения красителя и самого волокна.

Предполагая фотоокислительный механизм разрушения большинства красителей в реальных условиях их эксплуатации (влажность и кислород воздуха), можно считать, что в основном роль воды сводится к участию в образовании перекисных соединений. Фотохимическое образование перекиси в присутствии красителей, кислорода и воды доказано на примере основных и кубовых красителей, проявляющих сенсибилизирующую активность^{73-78, 80, 81, 83-87}. Образование перекиси водорода показано и в случае красителей, не проявляющих сенсибилизирующую активность, однако количество выделявшейся перекиси в этом случае значительно меньше. Механизм образования перекиси водорода, предложенный в работах⁶¹⁻⁶⁵, можно свести к следующей схеме:



где S и T обозначают синглетное и триплетное состояния, а значок $*$ — возбужденное состояние молекулы красителя Q . Образовавшаяся перекись может разрушать не только краситель, но и само волокно^{78, 79}.

В то же время необходимо учитывать, что даже при очень низкой влажности волокна ($\sim 5\%$) и содержании красителя на волокне (0,3—2%) на каждую молекулу красителя приходится 50—300 молекул воды, т. е. имеет место такой избыток воды по отношению к красителю, когда дальнейшее повышение содержания воды в волокне не должно скаживаться на характере протекания фотохимических реакций. Однако мы наблюдаем иную ситуацию. Хотя расчеты показывают²³, что скорость выцветания красителей должна стать постоянной при очень низкой влажности волокна ($< 0,1\%$), однако практически даже при влажности образца 40% скорость выцветания не становится еще постоянной.

Для объяснения этого следует учесть, что очень важным фактором, влияющим на светостойкость окраски, является влажность воздуха, находящегося в непосредственном контакте с облучаемым образцом. Влажность воздуха в этой пограничной зоне чаще всего значительно ниже, чем относительная влажность общего объема окружающего воздуха. Придавая большое значение влажности воздуха в пограничном слое, Макларен⁸¹ провел большую работу по выявлению зависимости между влажностью окружающего воздуха, воздуха в пограничном слое и самом волокне и светостойкостью красителей на волокне. Макларен ввел специальное понятие эффективной влажности, соответствующей влажности воздуха в пограничном слое, и установил связь между эффективной влажностью и продолжительностью и интенсивностью облучения образца.

Эффективная влажность должна быть одним из параметров облучения, подлежащих стандартизации.

ж. Влияние состава атмосферы

Светостарение окрашенных волокон следует рассматривать как фотохимические превращения, протекающие в системе волокно — краситель — окружающая среда. Поэтому состав окружающей среды должен играть и играть чрезвычайно важную роль в светостарении окрашенных волокон. Поскольку к разрушению красителей на волокне ведут реакции окисления, восстановления и гидролиза, то и все загрязнения атмосферы

следует рассматривать с точки зрения возможности их участия в этих реакциях красителя. Следует отметить, что состав атмосферы играет первостепенную роль при эксплуатации окрашенных материалов на открытом воздухе и при испытании светостойкости в естественных условиях, т. е. при испытаниях устойчивости окраски к светопогоде. Однако при ускоренных испытаниях на приборах также может проявиться влияние состава атмосферы, как это будет показано ниже. Из загрязнений, представляющих интерес с точки зрения их влияния на светостарение окрашенных волокон, следует выделить следующие: окислы азота, двуокись серы, углекислый газ, озон и альдегиды.

Все эти химически активные вещества содержатся в атмосфере, причем их содержание может изменяться в широких пределах в зависимости от типа местности (город или сельская местность), ее географического расположения, времени года и времени суток.

ТАБЛИЦА
Концентрация загрязнений в атмосфере сельской местности
и городов США

Загрязнения	Концентрация в объемных миллионных долях		
	сельская местность	Лос-Анжелос	Чикаго
Окислы азота	0,01	0,26	0,22
Двуокись серы	0,03	0,05	0,25
Углекислый газ	—	23,00	16,00
Озон	0,06—0,11	0,21	0,005
Альдегиды	—	0,3	—

В таблице приведены значения концентрации вышеуказанных соединений в атмосфере трех точек США ⁸⁸.

Первым отметил влияние состава атмосферы на скорость выцветания красителей Лазарев ^{88, 89}, обнаруживший экспоненциальную зависимость между скоростью светостарения и содержанием в атмосфере кислорода.

Как видно из таблицы, атмосфера промышленных городов имеет ярко выраженный кислый характер, что может способствовать фоторазрушению красителей. Эти загрязнения могут разрушать красители и без участия света, т. е. за счет темновых реакций, однако облучение промотирует их деструктирующее действие.

Двуокись серы попадает в атмосферу промышленных городов при сжигании угля, содержащего до 4% серы. При использовании угля в качестве топлива в атмосфере накапливается значительное количество двуокиси серы (пример — Чикаго), и атмосфера имеет восстановительный характер, поскольку SO_2 является сильным восстановителем. В случае использования в качестве топлива нефти в атмосфере накапливаются продукты окислительного характера.

Основным источником окислов азота являются выхлопные газы автомашин ⁹⁰. Озон присутствует в атмосфере городов и сельской местности; его содержание изменяется в зависимости от высоты точки от поверхности Земли ⁹⁰.

Установлено, что молекулы двуокиси серы, двуокиси азота и альдегидов поглощают УФ-лучи с $\lambda = 280—300 \text{ нм}$ и в возбужденном состоянии участвуют в ряде последовательных реакций образования озона. В отличие от SO_2 активизированная двуокись азота взаимодействует с кислородом обратимо, что может приводить к накоплению озона в атмосфере даже при низкой концентрации N_2O_4 ⁹¹.

Продукты сгорания нефти в дизельных двигателях содержат альдегиды, образующиеся в свою очередь, в присутствии озона и под действием света перекиси⁹².

Как уже отмечалось, двуокись серы может восстанавливать красители на волокне. Особенно чувствительны к действию SO_2 азокрасители, в которых разрушению подвергается азогруппа. Поэтому наименее светостойкостью и долговечностью азокрасители обладают на шерсти, поскольку шерсть, отличаясь повышенным сродством к двуокиси серы, адсорбирует ее из атмосферы⁹³⁻⁹⁵.

Синие, фиолетовые и красные аминоантрахиноновые красители, а также некоторые дисперсные азокрасители очень чувствительны к действию окислов азота⁹⁷. Роу и Чемберлец⁹⁸ установили, что к разрушению аминоантрахиноновых красителей приводят протекающие в этих условиях процессы диазотирования первичной и нитрозирования вторичной аминогрупп, а также окисления, направленность которого зависит от природы красителя. Было показано, что устойчивость дисперсных красителей к светостарению в атмосфере окислов азота обратно пропорциональна способности этих красителей образовывать соли⁹⁹. В этих условиях дисперсные красители наиболее чувствительны к облучению на ацетатных и полиэфирных и в меньшей степени — на полиамидных и полиакрилонитрильных волокнах¹⁰⁰. Влияние природы волокна проявляется, вероятно, в его способности адсорбировать окислы азота.

Озон также является активным агентом при фотохимическом разрушении красителей, ускоряя фоторазрушение дисперсных красителей и красителей других классов¹⁰¹⁻¹⁰³. Предполагают¹⁰³, что разрушение дисперсных красителей происходит в результате электрофильной атаки озона на ароматические аминогруппы, вследствие чего скорость выцветания должна зависеть от нуклеофильности атома азота в ариламинокрасителях. Действительно, изменения в структуре красителя, приводящие к снижению электронной плотности на азоте, делают его менее доступным для атаки электрофильного агента, будь то озон или окислы азота, и повышают его светостойкость¹⁰⁴⁻¹⁰⁶.

Скорость разрушения красителя при облучении в атмосфере, содержащей озон, зависит от характера распределения красителя по толщине волокна и снижается с увеличением глубины проникновения красителя в волокно¹⁰³. Вероятно, последний факт обусловлен диффузионным характером влияния озона на процесс светостарения красителя. С удалением от поверхности волокна снижается доступность красителя для всех атакующих агентов, в том числе и озона. Термообработка окрашенного триацетатного волокна, как и его поверхностное омыление, повышает светостойкость окраски в атмосфере, содержащей озон⁸⁸, что также, вероятно, связано с уменьшением доступности красителя.

Поскольку озон образуется в достаточных количествах при работе ксеноновых облучателей, следует принимать меры по удалению его из атмосферы, в которой находится облучаемый образец.

* * *

На основании анализа рассмотренной литературы можно сделать несколько основных выводов.

1. Для количественной оценки светостойкости окрашенных полимерных материалов целесообразно использовать метод, основанный на измерении начальной скорости фотодеструкции полимера и красителя.

2. При оценке светостойкости окрашенных полимеров следует учитывать взаимное (стабилизирующее и сенсибилизирующее) влияние полимера и красителя.

3. Основные факторы, влияющие на светостойкость окрашенного полимера, связаны с квантовыми выходами фотопревращений полимера и красителя и скоростью поглощения ими света.

4. Светозащита окрашенных полимерных материалов может осуществляться путем снижения квантовых выходов фотопревращений красителя и полимера и уменьшением скорости поглощения ими света.

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Е. Кричевский, Светостойкость окрашенных текстильных материалов, ЦНИИИТЭИлэгпром, М., 1972.
- E. Brünschweiler, Textilveredl., 3, 645 (1968).
- L. Friese, Там же, 6, 229 (1971).
- C. Giles, C. Shah, J. Soc. Dyers Col., 85, 410 (1969).
- A. Little, J. Clayton, Там же, 79, 671 (1963).
- S. Jaekel, C. Ward, Там же, 79, 702 (1963).
- L. Friese, Там же, 79, 623 (1963).
- R. Love, S. Oglesly, J. Gailley, Там же, 81, 609 (1965).
- Применение цветоведения в текстильной промышленности, ч. 1 и 2, под ред. Л. И. Беленьского и И. С. Овчика, «Легкая индустрия», М., 1970—1971 г.
- K. McLaren, J. Soc. Dyers Col., 86, 354 (1970).
- L. Friese, Textilveredl., 5, 899 (1970).
- J. Moir, J. Soc. Dyers Col., 87, 442 (1971).
- A. Tweedie, Text. Chem. Col., 3, 27 (1971).
- R. Singleton, Text. Res. J., 35, 228 (1965).
- H. Beek, P. Heertjes, J. Soc. Dyers Col., 79, 661 (1963).
- H. Beek, P. Heertjes, Там же, 81, 400 (1965).
- H. Beek, P. Heertjes, Там же, 87, 342 (1971).
- G. Egerton, N. Assaad, Там же, 86, 200 (1970).
- G. Egerton, Faserforsch. Textiltechn., 22, 86 (1971).
- G. Egerton, Brit. Polymer. J., 3, 63 (1971).
- P. Baugh, O. Hinoprosa, Text. Res. J., 37, 942 (1967).
- P. Baugh, G. Phillips, J. Soc. Dyers Col., 86, 19 (1970).
- C. Giles, Mckay, Text. Res. J., 33, 527 (1963).
- H. Meir, Die Photochemie der Organischen Farbstoffe, Berlin — Gottingen — Heidelberg, Springer — Verl., 1963, стр. 120.
- Е. В. Довбий, Г. Е. Кричевский, Ю. А. Ершов, Изв. Вузов, Технол. текстильной промышл., 1971, № 6, 87.
- Е. В. Довбий, Ю. А. Ершов, Г. Е. Кричевский, Там же, 1973, № 12 (в печати).
- Г. Е. Кричевский, Я. Гамбкётте, Л. Я. Красникова, Там же, 1973, № 4, 87.
- H. Beek, P. Heertjes, J. Soc. Dyers Col., 87, 87 (1971).
- В. А. Рогинский, Е. В. Довбий, Ю. А. Ершов, ДАН, 205, 130 (1972).
- R. Schmitt, K. Hirt, J. Polymer. Sci., 61, 361 (1962).
- Дж. Калверт, Дж. Питс, Фотохимия «Мир», М., 1968.
- G. Zimmerman, J. Am. Chem. Soc., 30, 3528 (1958).
- W. Noyes, P. Leighton, The Photochemistry of Gases, 4, 201 (1951).
- C. Giles, S. Rahman, Text. Res. J., 31, 1012 (1961).
- C. Giles, G. Baxter, S. Rahman, Там же, 31, 831 (1961).
- C. Giles, F. Yabe, C. Shah, Там же, 39, 467 (1968).
- C. Giles, D. Johari, C. Shah, Там же, 38, 1048 (1968).
- G. Baxter, C. Giles, Mckee, McCaulay, J. Soc. Dyers Col., 71, 218 (1955).
- Г. Е. Кричевский, Активные красители, «Легкая индустрия», М., 1968.
- А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», Л., 1967.
- J. Mürgel, The Electr. Spectra of Organic Molecules, 4 (1963).
- E. Coates, J. Soc. Dyers Col., 83, 95 (1967).
- G. Egerton, A. Morgan, Там же, 86, 79 (1970).
- Р. Н. Нурмухаметов, Поглощение и люминесценция ароматических соединений, «Химия», М., 1971.
- Д. Н. Шигорин, ЖФХ, 44, 2681 (1970).
- M. Okopiewski, Deutsche Textiltechn., 13, 434 (1968).
- A. Strobel, Amer. Dyest. Repr., 50, 21 (1962).
- A. Strobel, Там же, 51, 35 (1962).
- D. Baeg, W. Ranson, S. Temple, Там же, 52, 168 (1963).
- H. Kling, Text. Prax., 22, 261 (1967).
- С. И. Вавилов, Собр. соч., Изд. АН СССР, М.—Л., 1956.

52. Д. Н. Шигорин, В. Г. Плотников, В. К. Потапов, ЖФХ, **40**, 295 (1966).
 53. Д. Н. Шигорин, Г. А. Озеров, В. М. Возняк, ЖФХ, **41**, 1238 (1967).
 54. В. Г. Плотников, Д. Н. Шигорин, ДАН, **160**, 166 (1965).
 55. Д. Н. Хомский, Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **39**, 205 (1965).
 56. В. Е. Холмогоров, ТЭХ, **5**, 826 (1969).
 57. L. Weisbaden, G. Coven, Text. Res. J., **30**, 58 (1960).
 58. D. Johari, Amer. Dyest. Repts., **58**, 33 (1969).
 59. D. Johari, Text. Res. J., **40**, 575 (1970).
 60. G. Baxter, C. Giles, W. Lewington, J. Soc. Dyers Col., **73**, 386 (1957).
 61. C. Müller, Amer. Dyest. Repts., **59**, 37 (1970).
 62. R. Asquith, N. Campbell, J. Soc. Dyers Col., **78**, 678 (1960).
 63. R. Asquith, J. Bridgeman, A. Peters, Там же, **81**, 439 (1960).
 64. R. Asquith, A. Peters, R. Todd, Amer. Dyest. Repts., **55**, 560 (1966).
 65. J. Wegman, Melland Textilber., **39**, 408 (1958).
 66. H. Zollinger, Amer. Dyest. Repts., **16**, 46 (1965).
 67. N. Evans, J. Soc. Dyers Col., **86**, 174 (1970).
 68. E. Atherton, J. Seltzer, J. Soc. Dyers Col., **65**, 629 (1949).
 69. H. Chipalkatti, W. Desai, C. Giles, N. Macaulay, Там же, **70**, 487 (1954).
 70. J. Camming, C. Giles, A. McEacharam, Там же, **72**, 373 (1956).
 71. R. Kichle, E. Stearns, P. van der Meulen, J. Phys. Chem., **50**, 313 (1946).
 72. W. Sharkey, W. Mochel, J. Am. Chem. Soc., **81**, 300 (1959).
 73. J. Hedges, J. Soc. Dyers Col., **44**, 341 (1928).
 74. ahoh mhoe, Amer. Dyest. Repts., **43**, 885 (1954).
 75. M. Babey, Там же, **42**, 748 (1953).
 76. L. Frielle, H. Selling, Melland Textilber., **38**, 1269 (1957).
 77. I. Rusznak, K. Zimmege, в сб. докладов 18-й Венгерской текстильной конф., Будапешт, 1970, стр. 119.
 78. G. Egerton, J. Text. Inst., **39**, Т, 305 (1948).
 79. G. Egerton, Nature, **204**, 345 (1964).
 80. W. Lead, J. Soc. Dyers Col., **65**, 723 (1949).
 81. K. McLaren, Там же, **79**, 618 (1963).
 82. H. Launer, Res. Nat. Bur. Stand., **41**, 169 (1948).
 83. G. Egerton, Там же, **65**, 764 (1949).
 84. F. Scholefield, E. Gooday, Melland Textilber., **10**, 867 (1929).
 85. A. Landolt, Там же, **11**, 937 (1930).
 86. H. Blum, C. Speaman, J. Phys. Chem., Ithaca, **37**, 1123 (1933).
 87. D. Ashton, D. Clibbens, M. Probert, J. Soc. Dyers Col., **65**, 650 (1949).
 88. V. Salvin, Там же, **79**, 687 (1963).
 89. П. Лазарев, ЖФХ, **98**, 34 (1921).
 90. A. Bartel, J. Tampl, Ind. Eng. Chem., **41**, 2450 (1949).
 91. F. Blacet, Там же, **44**, 1339 (1952).
 92. A. Haagen-Smit, Там же, **44**, 1947 (1952).
 93. A. King, J. Soc. Dyers Col., **44**, 283 (1938).
 94. P. Cunliffe, Там же, **46**, 108 (1930).
 95. S. Goodall, Там же, **48**, 118 (1932).
 96. S. Jaekel, C. Ward, Там же, **80**, 72 (1964).
 97. R. Bedford, Там же, **75**, 37 (1959).
 98. F. Rowe, K. Chamberlain, Там же, **53**, 268 (1937).
 99. V. Salvin, W. Paist, Amer. Dyest. Repts., **41**, 297 (1952).
 100. F. Greenspan, P. Spolri, Там же, **30**, 664 (1941).
 101. H. Bogaty, K. Campbell, W. Appel, Text. Res. J., **22**, 81 (1952).
 102. V. Salvin, R. Walter, Там же, **30**, 381 (1960).
 103. V. Salvin, Amer. Dyest. Repts., **47**, 450 (1958).
 104. V. Salvin, Text. Chem. Col., **1**, 245 (1969).
 105. V. Salvin, Там же, **1**, 332 (1969).
 106. V. Salvin, Amer. Dyest. Repts., **53**, 12 (1964).

Ин-т хим. физики АН СССР,

Москва

Химико-технол. фак.

Московского текстильного ин-та