

11-1558
АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ
НАУЧНОЙ
ФОТОГРАФИИ

XVI

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
КОМИССИЯ ПО ХИМИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

Том XVI

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
В ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Ленинград • 1972

Ленинградская библиотека
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Ленинградская библиотека

Высокомолекулярные соединения уже давно используют в технологии производства фотографических материалов в качестве сред для получения светочувствительных суспензий галогенида серебра (фотографических эмульсий) и в качестве материалов для изготовления гибкой основы фото- и киноплёнки.

Даже в этих, ставших для фотографии традиционными областях применения высокомолекулярных соединений, за последние годы достигнут существенный прогресс. В то же время высокомолекулярные соединения завоевывают все новые и новые области применения в фотографии, и в том числе в качестве светочувствительных веществ для новых типов фотографических материалов.

Задача 18-го совещания по научной фотографии, состоявшегося 21—25 октября 1966 г. в Москве, заключалась в том, чтобы осветить современное состояние ведущихся в СССР исследований по использованию высокомолекулярных соединений в химии фотографических процессов и технологии производства фотографических материалов, а также наметить и обсудить перспективы дальнейших исследований в этой области.

В XVI томе «Успехов научной фотографии» помещены статьи, излагающие содержание докладов, прочитанных на этом совещании.

Редакционная коллегия

Чл.-корр. АН СССР К. В. Чибисов, д. х. н. Ю. Н. Гороховский, д. х. н. П. В. Козлов, д. х. н. К. С. Ляликов, к. т. н. В. Н. Синцов, д. х. н. Г. П. Фаерман (ответственный редактор), д. т. н. В. И. Шеберстов.

I. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ БЕЗ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

В. И. ШЕБЕРСТОВ, В. И. УСПЕНСКИЙ, А. И. БАБЧИН,
М. С. БОРОДКИНА, Ф. З. ДЖАБАРОВ, Ч. А. МАКСИМОВА

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ЗАПИСЬ ИНФОРМАЦИИ НА ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ

В ряде новых фотографических процессов полимеры выполняют не только вспомогательные функции — являются подложкой или связующей средой для светочувствительного вещества, но и несут основную фотографическую функцию — обеспечивают светочувствительность материала. Здесь в первую очередь следует назвать процессы записи информации на термо- и фототермопластических пленках. Сюда же относятся процессы с участием светочувствительных полимеров, те разновидности электрофотографических процессов, в которых используют органические высокомолекулярные фотопроводники, а также те разновидности фотографического процесса на везикулярных пленках, в которых непосредственно сам полимер светочувствительного слоя обеспечивает чувствительность, выделяя газ из своего состава под действием света.

В статье не рассматриваются все перечисленные здесь процессы; авторы поставили перед собой более скромную задачу — обсудить лишь некоторые физико-химические аспекты процесса регистрации информации на термопластических пленках (процессам на везикулярных пленках и светочувствительных полимерах посвящены другие статьи в этом сборнике).

Схема записи информации на термопластических пленках

Процесс записи информации на термопластических пленках описан в литературе [1—9], и поэтому на сущности его можно остановиться очень кратко.

При записи (рис. 1) оптическое изображение преобразуется в электрические сигналы, которые управляют электронным пучком, развертывающим изображение на термопластической пленке. Во избежание рассеяния электронного пучка запись ведут в вакууме.

Термопластическая пленка (рис. 2) состоит из трех слоев: 1 — основа (обычно — полиэтилентерефталат); 2 — тонкий электропроводящий слой (чаще всего применяют слои из хрома, золота, платины, никеля, подистой меди); 3 — термопластический приемный слой.

Электронный луч наносит на поверхность термопластического приемного слоя потенциальный рельеф, поверхностная плотность заряда которого тем больше, чем больше яркость соответствующего участка оптического изображения. Отрицательные заряды на поверхности термопласти-

ческого слоя 3 (рис. 3, а) индуцируют равные по величине, но противоположные по знаку заряды в проводящем слое 2, в результате чего возникают электростатические силы притяжения между поверхностными зарядами слоев 3 и 1. Однако до тех пор, пока вязкость полимера не снижена, силы электростатического взаимодействия недостаточны для продавливания поверхности слоя 3. Поэтому после нанесения потенциального рельефа

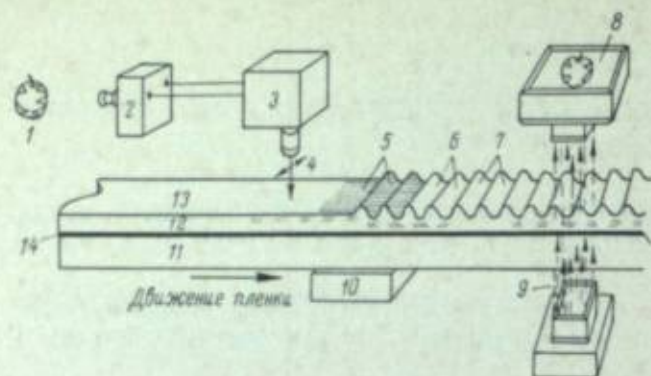


Рис. 1. Схема записи изображения на термопластической пленке и его оптического воспроизведения.

1 — объект съемки; 2 — телевизионная камера; 3 — электронный преобразователь; 4 — электронный луч; 5, 7 — размягчающее и твердое состояние термопластика; 6 — канавки; 8 — экран прямого видения; 9 — световые лучи; 10 — устройство для высокочастотного нагрева; 11 — основа пленки; 12 — термопластический слой; 13 — термопластическая пленка; 14 — проводящий слой.

пленку нагревают (например, методом высокочастотного нагрева) до температуры размягчения термопластического слоя, в результате чего он под действием электростатических сил деформируется и на его поверхности образуется система канавок (рис. 3, б). При непрерывном поступательном движении пленка скоро выходит из зоны нагрева, термопластический слой быстро охлаждается до первоначальной температуры и вновь затвердевает. На поверхности термопластического слоя теперь имеется жесткий рельеф в виде системы канавок, представляющих собой запись информации, которая может быть далее воспроизведена или в виде электрического выходного сигнала разверткой изображения бегущим лучом, или оптическим путем — проекцией на экран через шлюз-систему.



Рис. 2. Схема строения термопластической пленки.

Метод термопластической записи информации имеет ряд существенных и специфических достоинств и преимуществ по сравнению с методами обычной фотографии. Первое и главное достоинство — весьма высокая скорость процессов записи и воспроизведения изображения. Воспроизведение может осуществляться непрерывно и практически одновременно с записью (с запаздыванием на сотые доли секунды; по литературным данным [2, 10], интервал времени от начала записи до момента воспроизведения составляет 0.01 сек.). К достоинствам относится также крайняя простота процессов проявления и фиксирования изображения, не требующих применения растворов (нагревание — проявление, охлаждение — фиксирование). Существенное достоинство процесса — возможность многократной (по некоторым данным, до тысячи раз) записи информации на одном и том же

отрезке пленки: после записи и считывания информация стирается простым нагреванием пленки до расплавления термопластического слоя, после охлаждения которого на том же месте может быть записана другая информация и т. д. Термопластические пленки обладают высокой разрешающей способностью, которая в основном лимитируется диаметром электронного луча; плотность записи информации очень велика. Механический рельеф при обычных температурах прочен, что дает возможность длительного хранения записанной информации.

Принимая во внимание указанные особенности и достоинства рассматриваемого метода, легко назвать возможные области его применения. Очевидно, этот метод представляет большой интерес во всех случаях, когда требуется очень быстро, практически моментально получить ин-

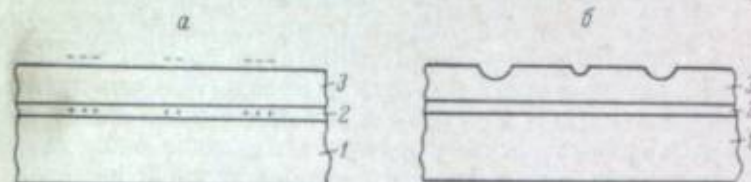


Рис. 3. Схема образования механического рельефа на поверхности термопластического слоя.

а — состояние пленки после нанесения зарядов электронным лучом; б — состояние пленки после нагрева и охлаждения.

формацию о тех или иных процессах и событиях. Имеются указания [11], например, об использовании этого способа в радиолокации, в частности для одновременной записи сигналов нескольких радиолокационных станций в виде изображений на экране. Предложено [10, 12, 13] использовать рассматриваемый способ в системе памяти электронных вычислительных машин, в устройствах для записи программ автоматического управления полетами ракет, для оперативного обмена научно-технической информацией и др.

Особый интерес этот способ представляет для автоматической передачи изображений и другой информации со спутников и космических кораблей [9]. В данном случае способ ценен не только своей быстротой, но и отсутствием необходимости использовать растворы для проявления и фиксирования изображения и в особенности тем, что один и тот же небольшой отрезок пленки может быть использован многократно.

Следует иметь в виду, наконец, что способ предназначен для записи видеосигналов черно-белого и цветного телевидения [3], причем емкость способа записи так велика, что рулон термопластической пленки шириной 6.35 мм достаточен для записи телевизионной программы длительностью около 2 час. [4]; воспроизведение программы на большом экране возможно обычным кинопроектором, но с шлюз-приставкой [14].

Специфические требования к полимерам, используемым в составе термопластических пленок

Обратимся теперь непосредственно к теме нашей статьи и зададимся прежде всего вопросом, какие специфические требования предъявляются к полимерам, используемым в составе термопластических пленок.

Что касается основы пленок, то, помимо обычных требований, предъявляемых к основе фотографических пленок (прозрачность, эластичность и т. д.), существенным является следующее: физико-механические характеристики основы не должны меняться при изменении условий нахож-

Электрические характеристики термопластических полимеров [24]

Полимер	ρ , ом·см	ϵ (60 гц)	ϵ ($1 \cdot 10^6$ гц)
Полистирол	10^{14} — 10^{16}	2.45—2.65	2.45—2.65
Полиэтилен	10^{17}	2.2—2.3	2.2—2.3
Полипропилен	$8 \cdot 10^{15}$	2.0—2.1	—
Полиизобутилен	10^{15} — 10^{16}	—	2.2—2.3
Поликарбонат	$1.5 \cdot 10^{16}$	3.7	2.96
Поливинилбутираль	10^{14}	3.6	3.33
Метилфенилполисилоксан	$2 \cdot 10^{14}$	3.0—3.2	—
Эпоксидные смолы	$2 \cdot 10^{14}$	3.0—3.2	—
Поливинилэтилен	10^{13}	2.8	—
Полиметилметакрилат	10^{12} — 10^{13}	3.6	2.6
Поливинилацетат	10^{12} — 10^{13}	6.1	2.7

дения пленки (вакуума, повышение температуры — до 150°C и выше). Понятно, что нитро- и ацетилцеллюлозные пленки этим требованиям не удовлетворяют. В патентной литературе в качестве материала основы термопластических пленок чаще всего рекомендуют полиэтилентерефталат [15—22] и поликарбонатные смолы [20, 22].

Требования к полимеру регистрирующего приемного слоя термопластических пленок более специфичны и многообразны. Они вкратце заключаются в следующем.

Для того чтобы заряд держался точно на том участке поверхности, на который он нанесен (а иначе будет снижена разрешающая способность), и для того, чтобы этот заряд не стекал в проводящий слой, полимерный слой в интервале температур от комнатной до температуры проявления включительно должен обладать лишь ограниченной поверхностной и объемной электропроводностью. Имеются сведения [23], что удельное сопротивление слоя в указанной области температур не должно опускаться ниже 10^{11} — 10^{14} ом·см, а при температуре проявления оно должно быть порядка $3 \cdot 10^{10}$ ом·см [21]. При стирании записи, т. е. при температуре более высокой, чем температура проявления, заряд с поверхности слоя должен быстро стекать в заземленный проводящий слой; иными словами, время омической релаксации полимера в этих условиях должно быть мало.

Полимер приемного слоя должен обладать высокой термопластичностью — в результате многократного расплавления и охлаждения свойства его не должны меняться, что имеет большое значение для осуществления многих циклов «запись—стирание изображения».

Возможность многократной записи определяется не только термопластическими свойствами полимера, но и его радиационной стойкостью, так как воздействие электронного луча на полимер при записи равнозначно воздействию относительно большой дозы радиации. Понятно, что полимерный слой не должен претерпевать изменения (деструкции или сшивания) при действии на него электронного пучка при записи.

Помимо указанных основных требований, полимер приемного слоя должен удовлетворить ряду других, казалось бы, второстепенных, но вместе с тем чрезвычайно существенных требований. К ним относятся эластичность (отсутствие хрупкости) и в то же время отсутствие липкости слоя (так как иначе было бы невозможно сматывание пленки в рулон); высокая адгезия полимера к проводящему слою; отсутствие хладотекучести и, следовательно, не слишком низкая (но и не слишком высокая) температура размягчения полимера (это требование имеет большое значение при условии, что записанная на пленке информация должна храниться в течение более или менее длительного времени). Определенные требования предъявляются к оптическим характеристикам полимера — показатель преломления полимерного слоя должен быть близок к показателю основы; полимерный слой должен обладать высокой прозрачностью, отсутствием мутности и т. д. Имеются также некоторые другие, менее существенные требования к полимеру приемного слоя, на которых мы здесь не останавливаемся.

Полимеры, используемые в приемном слое термопластических пленок

Выше был сформулирован ряд специфических требований к полимерам приемного слоя. Посмотрим теперь, в какой степени удовлетворяют этим требованиям известные нам полимеры.

Как следует из табл. 1, при комнатной температуре все приведенные в таблице полимеры имеют высокое электрическое сопротивление ($\rho =$

$= 10^{12}$ — 10^{18} ом·см). По величине диэлектрической постоянной полимеры различаются мало: в большинстве случаев величина ϵ лежит в пределах от 2 до 3.

Однако, если обратиться ко всему сложному комплексу разнообразных свойств, которыми должен обладать полимерный термопластический слой, оказывается, что задача нахождения полимера, обладающего одновременно всеми этими свойствами, весьма трудна и, быть может, неразрешима. Неудивительно поэтому, что при создании термопластических слоев исследователи шли по пути разработки полимерных композиций, т. е. сочетания в одной системе различных полимеров с взаимно дополняющими свойствами. Понятно, что совмещение в гомогенной системе полимеров различных свойств — задача сама по себе также нелегкая.

Нет необходимости рассматривать в этой статье все полимеры и их композиции, которые в многочисленных патентах были рекомендованы для приемного слоя термопластических пленок, тем более что подобный обзор уже был частично выполнен ранее [7]. Остановимся здесь только на некоторых, наиболее интересных рекомендациях.

Имеются указания [18], что весьма высокая чувствительность термопластических пленок (мы называем ее электроочувствительностью) была получена при использовании канифоли в качестве основной составной части приемного слоя. Надо иметь в виду, однако, что канифольные слои сами по себе, без пластификации, очень хрупки и плохо держатся на металлизированной основе.

В патентной литературе много внимания уделяется [15, 17—19, 25, 27] полимерным композициям из полистиролов, пластифицированных тем или иным способом. Низкомолекулярные полистиролы дают слои относительно высокой электроочувствительности, но недопустимо хрупкие и с малой адгезией к проводящему слою. (Попутно отметим, что при понижении молекулярного веса полимера в пределах данного полимергомологического ряда происходит, как правило, возрастание электроочувствительности, но одновременно и ухудшение физико-механических свойств полимерного слоя). Однако, как можно судить по литературным данным, для полистирольных слоев удается подобрать пластификаторы, которые, не слишком сильно снижая электроочувствительность, придают слоям удовлетворительную пластичность. В качестве таких пластификаторов названы мета-терфенил (1,3-дифенилбензол) и полиорганосилоксаны (полидифенилсилоксан, полиметилфенилсилоксан и др.) [15, 20,

22, 25, 28]. Надо отметить, наконец, что, согласно патентным данным приемные слои из некоторых эпоксидных смол обеспечивают высокую электроночувствительность термопластических пленок ($\sim 10^{-8}$ к/см²).

Характеристическая кривая и электроночувствительность термопластических пленок

Подобно тому как сенситометрические свойства обычных фотопленок описываются характеристической кривой, для описания эксплуатационных свойств термопластических пленок удобно использовать кривую, которую мы также называем характеристической (модуляционной). Эту кривую строят в системе координат, где по оси абсцисс отложены величины заряда σ , наносимого на слой, а по оси ординат — глубины A канавок, получаемых на слое под воздействием нанесенного заряда и последующего теплового проявления (рис. 4).

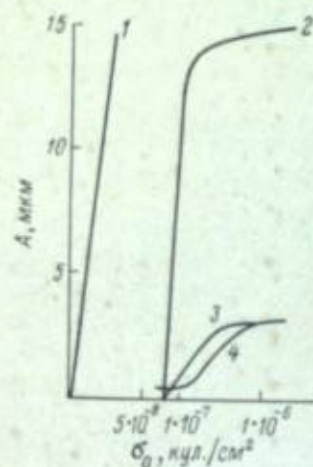


Рис. 4. Характеристические кривые термопластических пленок.

Кривая 1 описывается уравнением Гленна; 2 — формулой (4); 3 — формулой (6); 4 — экспериментальная кривая.

Важнейшей характеристикой термопластических пленок является величина их электроночувствительности.

Электроночувствительность S термопластических пленок — величина, обратная пропорциональная заряду, необходимому для получения порогового или другого заданного значения A глубины деформации слоя в результате воздействия электронного луча и теплового проявления. Как показали наши исследования, глубина A канавки при постоянной величине σ зависит также от диаметра λ электронного луча. Поэтому, определяя электроночувствительность термопластической пленки, необходимо задавать не только A , но и λ ; итак,

$$[S = \frac{k}{\sigma_{A, \lambda}} \text{ (к/см}^2\text{)}. \quad (1)$$

Так как $\sigma = it$, где i — плотность тока, а t — продолжительность воздействия электронного луча на слой (продолжительность экспонирования), то, пренебрегая вторичной эмиссией электронов (подобно тому, как мы пренебрегаем отражением света от поверхности экспонируемого слоя), имеем

$$S = \frac{k}{(it)_{A, \lambda}} \text{ (см}^2\text{/а·сек).} \quad (2)$$

В формулах (1) и (2), как и в формулах классической сенситометрии, удобно принять $k=1$. Далее встает вопрос о критерии электроночувствительности, при выборе которого возможны (как и при выборе критерия светочувствительности) разные подходы. Мы полагаем, что удобно принять либо пороговое значение A , либо — что практически еще более удобно — принять $A=0.1$ мкм (так как, по некоторым предварительным данным, начиная именно с этой глубины канавки возможно оптическое воспроизведение изображения). В некоторых случаях, однако, за критерий электроночувствительности удобно брать точку инерции (т. е. точку пересечения с осью абсцисс продолжения прямолинейного участка характеристической кривой). Что касается величины λ , она определяется условиями опыта (в нашей работе $\lambda=20$ мкм).

Аналитическое выражение характеристической кривой термопластических пленок

Существенный интерес представляет вопрос о количественной связи величин A и σ , т. е. вопрос об аналитическом выражении характеристической кривой термопластических пленок. Понятно, что особый интерес представляет не эмпирически подобранная формула, связывающая величины A и σ , а формула, основанная на некоторых, разумно обоснованных физико-химических предположениях. Такая формула, если она достаточно хорошо отображает действительные отношения, может дать надежный ориентир при регулировании электроночувствительности, при решении вопроса о путях ее увеличения и т. д.

Формулу, связывающую величины A и σ , впервые дал Гленн [2]:

$$\sigma = k \sqrt{\frac{\epsilon T A}{\lambda^2}}, \quad (3)$$

где $k=4 \cdot 10^{-10}$; ϵ — диэлектрическая проницаемость; T — коэффициент поверхностного натяжения полимера.

Вообще говоря, понятно, что чем больше диэлектрическая проницаемость ϵ полимерного слоя, тем меньше сила электростатического притяжения поверхности термопластика к проводящему слою и тем больше, следовательно, требуется заряд для образования канавки глубиной A . Вторая предпосылка Гленна заключается в том, что сила, препятствующая продавливанию полимерного слоя и стремящаяся сгладить образующуюся канавку, это — сила поверхностного натяжения термопластика. Эта предпосылка, однако, встретила серьезные возражения.

Как указано в работе [29], формула Гленна может приближенно описывать процесс лишь в том случае, если регистрирующей средой в момент формирования канавки является жидкость (как, например, это имеет место в системе Эйдофор), не имеющая аномалии вязкости (предельное напряжение сдвига θ равно нулю).

Известно, однако, что высокомолекулярные соединения в расплавленном состоянии представляют собой не ньютонову жидкость, а бингамово тело, для которого характерна высокая аномалия вязкости. Поэтому термопластик при тепловом проявлении следует рассматривать как пластично-вязкую среду. Продавливание канавки под действием электростатических сил представляет собой смещение одних частей пластично-вязкой среды относительно других. Пластично-вязкая среда потечет лишь тогда, когда напряжение сдвига превзойдет предельное, т. е. когда произойдет разрушение структуры. Исходя из этой предпосылки, была выведена [29] формула

$$\sigma = k \sqrt{\epsilon \theta \left(\frac{\lambda}{d-A} + \frac{2A}{\lambda} \right)}, \quad (4)$$

где k — константа, зависящая от выбора системы единиц (в системе CGS величина $k=1.34 \cdot 10^{-10}$); d — толщина термопластического слоя. Если же принять во внимание не только предельное напряжение сдвига, но и поверхностное натяжение T , может быть получена [30] формула

$$\sigma = 1.34 \cdot 10^{-10} \sqrt{\epsilon \theta \frac{\lambda}{d-A} + 8 \frac{T A}{\lambda^2}}. \quad (5)$$

Понятно, что при $\theta=0$ формула (6) превращается в формулу Гленна (3). Для того чтобы оценить, который из двух факторов (θ или T) оказывает большее влияние на формирование канавки, надо сравнить численные значения подкоренных слагаемых. Величина ϵ для большинства полиме-

ров [31] равна примерно 2.5; поверхностное натяжение расплавов полимеров около 40 дин/см [32], предельное напряжение сдвига θ практически используемых термопластических полимерных слоев, согласно нашим измерениям, порядка 10^5 дин/см². Принимая $A=0.5$ мкм, $\lambda=20$ мкм и $d=20$ мкм, для первого подкоренного слагаемого получаем величину $2.6 \cdot 10^5$ и для второго слагаемого 10^4 . Таким образом, первое слагаемое в 26 раз больше второго и, следовательно, силы поверхностного натяжения T по сравнению с силами предельного напряжения сдвига θ оказывают очень малое влияние на образование канавки при термопластической записи изображения.

Несколько позднее, учитывая то обстоятельство, что при использовании относительно большого ускоряющего напряжения при нанесении заряда, электроны частично проникают на некоторое расстояние в глубь слоя, было указано [33], что дополнительно к перечисленным факторам действует также электрокапиллярный эффект при деформации плоской поверхности термопластической среды, обладающей упруго-вязкими свойствами. В соответствии с этим было дано [33] несколько усложненное выражение взаимосвязи величин σ и A :

$$\sigma = 1.34 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{\frac{\epsilon \theta \lambda}{\alpha - A} + 8\epsilon \frac{TA}{\lambda^2}}{1 - 1.3 \cdot \alpha^2 \beta \frac{\epsilon A}{\lambda^2}}}, \quad (6)$$

где α — поверхностная доля от общего заряда; β — безразмерный множитель, зависящий от соотношения между упругими и вязкими свойствами среды (для упругого тела $\beta=1$, для вязкой жидкости $\beta=0$); \bar{a} — величина, зависящая от сил электростатического расталкивания электронов в нанесенном заряде.

Приведенные выше формулы (3)–(6) представляют собою аналитические выражения характеристических кривых термопластических пленок. При построении характеристических кривых 1, 2 и 3 (рис. 4) были приняты следующие численные значения величин: $\epsilon=2.5$; $\theta=7.5 \cdot 10^4$ дин/см²; $T=40$ дин/см; $\alpha=6$; $\alpha^2 \beta=0.4 \cdot 10^{-2}$.

Из формулы Гленна (3) следует, что кривая $A=f(\sigma)$ — парабола, исходящая из начала координат. Следовательно, если эта зависимость верна, любой сколь угодно малый заряд должен вызывать некоторую деформацию слоя. Как показывает опыт, ниже некоторого порогового значения (величина которого зависит от свойств полимера) заряды не способны деформировать слой. Формула (4) (кривая 2, рис. 4) в этом отношении лучше выражает действительные отношения, чем формула (3). Но кривая 2 еще не полностью соответствует реально наблюдаемым отношениям, поскольку из формулы (4) следует, что насыщение наступает при глубине канавки, близкой к толщине слоя. В действительности же насыщение наступает обычно при значительно меньших глубинах, чем толщина слоя, что удовлетворительно выражается формулой (6). Таким образом, опытным данным всего лучше соответствует зависимость, выражаемая формулой (6).

Предельное напряжение сдвига полимера и пороговая величина электроночувствительности термопластических пленок

Пороговая величина электроночувствительности термопластических пленок определяется, очевидно, тем наименьшим зарядом σ_0 , который способен продавить поверхность термопластического слоя хотя бы ничтожно малую величину. Величину σ_0 легко найти, если в приведенных

выше формулах (4)–(6) принять $A=0$. Тогда независимо от того, какую из указанных формул мы возьмем, будем иметь

$$\sigma_0 = 1.34 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{\epsilon \theta \lambda}{d}}. \quad (7)$$

Продавливание канавки начнется при условии, что заряд σ достигнет величины σ_0 ($\sigma \geq \sigma_0$). Точка σ_0 на оси абсцисс — это точка инерции.

Подставляя в формулу (7) конкретные значения ϵ , θ , d и λ , легко вычислить теоретически ожидаемые пороговые величины электроночувствительности термопластических пленок. В патентной литературе имеется указание [21], что оптимальная толщина d слоя соответствует расстоянию между соседними канавками, поэтому можно принять, что $\lambda/d=1$. Известно, далее, что величина ϵ для большинства полимеров лежит в пределе от 2 до 3; мы для упрощения расчета принимаем $\epsilon=2.8$. При указанных предположениях, при использовании формулы (7), были получены [34] следующие величины σ_0 при заданных значениях θ .

θ , дин/см ² . . .	$2 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^2$	20	5	0.2
σ_0 , к/см ² . . .	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}	$5 \cdot 10^{-8}$	10^{-8}	$5 \cdot 10^{-9}$	10^{-9}	$5 \cdot 10^{-10}$	10^{-10}

Можно идти, конечно, и обратным путем: определив экспериментально пороговую величину электроночувствительности термопластического слоя и, следовательно, определив σ_0 , по формуле (7) вычислить предельное напряжение сдвига θ полимерного слоя.

Как показали наши исследования, полученные указанным расчетным путем величины θ хорошо совпадают с величинами θ , полученными экспериментально измерениями на капиллярном вискозиметре И. Ф. Канавца и на приборе М. П. Воларовича (для канифоли), что видно из примеров, приведенных в табл. 2.

Соотношения величин θ и σ_0 , приведенные выше, также получили хорошее экспериментальное подтверждение в наших опытах.

Из того обстоятельства, что расчетные и экспериментальные величины θ находятся в хорошем согласии, а также из других полученных нами материалов следует, что предельное напряжение сдвига θ (а не поверхностное натяжение T) — основной физико-химический фактор, определяющий электроночувствительность термопластических пленок.

Как следует из приведенных выше зависимостей, повышение электроночувствительности может быть вызвано снижением величин ϵ и θ . Однако снижение ϵ невозможно без существенного изменения состава и структуры полимера и, кроме того, связано со снижением удельного сопротивления, т. е. ведет к увеличению скорости стекания заряда. Повышение электроночувствительности снижением θ может быть достигнуто разными путями, например повышением температуры проявления пленки. Но это возможно лишь до известного предела, так как при значительном повышении температуры удельное сопротивление полимера уменьшается и начиная с некоторой температуры резко падает, что, естественно, ведет к стеканию заряда с поверхности полимерного слоя.

Снизить θ и, следовательно, повысить электроночувствительность можно либо повышением температуры проявления, либо уменьшением

Таблица 2

Величины θ , полученные двумя разными способами

Полимер	θ , дин/см ²	
	расчетная	экспериментальная
Бутилметакрилат . . .	$3.2 \cdot 10^5$	$3.0 \cdot 10^5$
Пластифицированный полистирол	$8.6 \cdot 10^4$	$7.5 \cdot 10^4$
Канифоль	$4.3 \cdot 10^2$	$4.9 \cdot 10^2$

молекулярного веса полимеров, либо введением пластификаторов. (При прочих равных условиях снижение молекулярного веса полимера, а также пластификация его ведут к уменьшению величины предельного напряжения сдвига θ). Однако применение низкомолекулярных полимеров и олигомеров для термопластических слоев связано с рядом трудностей из-за плохих физико-механических свойств таких слоев. В то же время введение пластификатора в систему одновременно со снижением θ может повести к значительному ухудшению диэлектрических свойств слоя, вследствие чего электропроводимость такой пленки будет низка. Таким образом, регулирование электропроводимости термопластического слоя — тонкая и трудная задача. Наибольший успех в этом направлении, по-видимому, может быть достигнут на пути химической модификации полимеров.

Принцип записи информации на фототермопластических пленках

Запись информации на термопластических пленках наряду со многими крупными достоинствами, отмеченными выше, сопряжена с некоторыми недостатками и трудностями. К этим недостаткам относятся прежде всего необходимость проведения записи в вакууме (порядка 10^{-4} мм рт. ст.) и, следовательно, необходимость непрерывной откачки, так как полимерная пленка в вакууме и при воздействии электронного пучка выделяет в окружающее пространство некоторое количество газа.

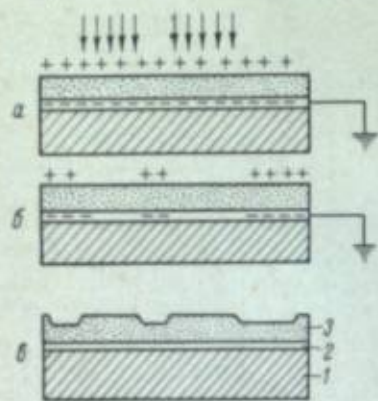


Рис. 5. Схема образования рельефа на фототермопластической пленке.

а — пленка после нанесения заряда на поверхность фототермопластика; б — пленка после экспонирования; в — пленка после проявления.
1 — основа пленки, 2 — проводящий слой, 3 — фототермопластический слой.

К недостаткам метода относится также то, что оптическое изображение не может непосредственно фиксироваться на пленке, вследствие чего необходимо предварительное преобразование световых сигналов в электрические. От указанных недостатков свободен метод записи информации на фототермопластических пленках [7, 35—41]. Этот метод представляет собой своеобразное сочетание электрофотографического процесса и процесса записи на термопластических пленках.

Фототермопластическая пленка (рис. 5) в принципе имеет то же строение, что и термопластическая пленка, с тем основным отличием, что полимерному регистрирующему слою тем или иным способом дополнительно к его термопластическим свойствам приданы свойства фотопроводимости.

Вначале поверхность пленки, как и в обычном электрофотографическом процессе, равномерно заряжается до некоторого постоянного потенциала, обычно методом коронного разряда. Нанесенный заряд индуцирует противоположный по знаку заряд в проводящем слое. При записи оптическое изображение проецируется на пленку. Под действием света появляется фотопроводимость в освещенных местах термопластического слоя и заряды (все или часть их, в зависимости от количества освещения, действовавшего на данный участок слоя) стекают через заземленный проводящий слой. Следовательно, после экспонирования заряды остаются лишь на тех участках слоя, на которые свет вообще не действовал или действовал в малой степени. В результате последующего теплового проявления, как и при записи на обычных термопластических

пленках, на полимерном регистрирующем слое образуется система канавок различной глубины. Однако здесь, в противоположность обычной термопластической записи, образуется негативное изображение, так как наиболее глубокие канавки соответствуют наиболее темным участкам исходного оптического изображения. Запись может быть воспроизведена оптическим путем, как и с обычных термопластических пленок, при помощи шпирей-системы.

Состав полимерного приемного слоя фототермопластических пленок

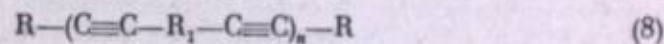
Регистрирующий (приемный) полимерный слой фототермопластических пленок должен обладать одновременно и термопластическими свойствами, и фотопроводимостью. Фотопроводимость термопластического слоя может быть создана следующими способами: введением в него неорганических полупроводников, например окиси цинка, селена и т. п.; введением фотопроводящих органических красителей или других органических низкомолекулярных соединений с полупроводниковыми свойствами, или полимеров с полупроводниковыми свойствами, или, что в принципе еще лучше, созданием приемного слоя из полимеров, совмещающих в себе термопластические свойства и фотопроводимость.

Использование неорганических полупроводников в фототермопластических слоях представляется малоперспективным, так как слой при этом получается непрозрачным или полупрозрачным, полная гомогенизация не достигается и рассеяние света в слое велико. Значительно более перспективно применение низкомолекулярных органических полупроводников, в том числе красителей. Действительно, в литературе имеется ряд указаний о применении подобных соединений для фототермопластических пленок. Так, например, Гейнор и Афергут сообщили [37, 39], что им известно более 40 органических соединений, подходящих для указанных целей; они назвали, в частности, феназин, фенотиазин, β -каротин, карбазол. Имеется множество патентов (обзор которых не входит в наши задачи), где для электрофотографических слоев рекомендуются различные органические соединения, обладающие фотопроводимостью; очевидно, эти соединения могут быть в принципе использованы и для приемного слоя фототермопластических пленок. Большое внимание в этих патентах уделяется органическим красителям, обладающим фотопроводимостью; чаще всего называются красители трифенилметанового ряда, например малахитовый зеленый, кристаллический фиолетовый и другие.

Особый интерес, однако, во всяком случае с точки зрения тематики данного сборника, представляют полимеры, обладающие фотопроводимостью. Понятно, что такие полимеры представляют практический интерес не только для фототермопластических пленок, но и для электрофотографических слоев.

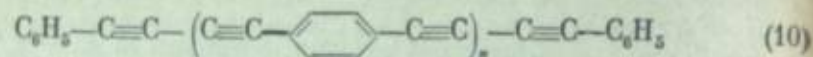
Изучение полупроводниковых свойств органических полимеров было начато немногим более 10 лет тому назад, а фотоэлектрическая чувствительность их была обнаружена всего лишь 5—7 лет тому назад [42]. Органические полимеры, у которых была обнаружена фотопроводимость, характеризуются наличием в молекуле системы сопряженных связей.

Так, например, фотоэлектрическая чувствительность была обнаружена у многих полимеров с тройными связями, синтезированных в ИНЭОС АН СССР в лаборатории В. В. Коршака и исследованных в лаборатории А. Н. Терещина. Эти полимеры имеют следующее общее строение [42—44]:





где R и R₁ — органические радикалы, содержащие функциональные группы или гетероатомы. Примером может служить продукт совместной окислительной дегидрополиконденсации *n*-диэтилбензола и фенилацетилен (1 : 1):



Структура этих полимеров характеризуется агрегацией в пачки параллельных молекулярных цепей с высокой упорядоченностью. Темновое сопротивление таких полимеров равно 10¹²–10¹⁴ ом·см; при действии света проводимость увеличивается на 2–3 порядка.

Показано [42, 45], что фотопроводимость в этих полимерах имеет электронную, а не ионную природу. Кривая спектрального распределения фотопроводимости простирается в видимую область спектра. Так, например, у поли-*n,n'*-диэтилбензола

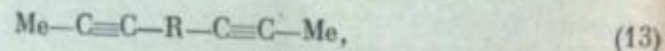


эта кривая имеет два максимума — у 330 и 610 мкм. Весьма интересно при этом, что предварительное экспонирование полимерного слоя ультрафиолетовым излучением значительно повышает фотопроводимость его, причем особенно сильно возрастает максимум в видимой области спектра (610 мкм).

Высокая фотопроводимость была обнаружена [42, 46, 47] также у ацетиленидов металлов общей формулы



и



где R — органические радикалы; Me — металл (Cu или Ag). Детально был исследован фенилацетиленид меди (C₆H₅C≡C—Cu)_n, темновое сопротивление которого 10⁹–10¹⁰ ом·см, а при освещении монохроматическим светом λ=500 мкм снижается до 10⁷–10⁸ ом·см.

Обнаружено [42, 48], что органические фотопроводящие полимеры, подобно неорганическим полупроводникам, могут быть оптически sensibilizированы органическими красителями. Было найдено, что оптическими sensibilizаторами в этом случае могут быть красители самых различных типов: катионные (например, пинацианол, метиленовый голубой, родамин), анионные (эритрозин, бенгальский розовый), нейтральные (хлорофилл) и др. Из числа этих красителей некоторые служат sensibilizаторами для обычного фотографического процесса (например, пинацианол), другие — десенсибилизаторами (например, метиленовый голубой). Механизм оптической sensibilizации полимеров изучен недостаточно но он, по-видимому, аналогичен или близок механизму sensibilizации неорганических полупроводников, в том числе бромида серебра, и сводится или к передаче электрона от красителя полупроводнику, или к передаче энергии возбуждения от адсорбированного красителя носителю фототока.

Не останавливаясь здесь на других высокомолекулярных соединениях с полупроводниковыми свойствами, отметим в заключение, что задача получения полимера, обладающего одновременно всем комплексом свойств, необходимых для фототермопластического слоя, несомненно еще более

трудна, чем задача получения соответствующего полимера для термопластических пленок, так как фототермопластический слой должен обладать всеми свойствами термопластического слоя и дополнительно быть фотопроводником. Увлекательная как в научном, так и в практическом отношении задача разработки фототермопластических пленок и оптимальных методов их использования находится еще в начальной стадии ее решения, и было бы преждевременным в настоящее время делать какие-либо прогнозы и тем более выводы по этому вопросу.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] W. E. Glenn, JOSA, 1958, 48, 841.
- [2] W. E. Glenn, J. Appl. Phys., 1959, 30, 1870.
- [3] W. E. Glenn, J. SMPTE, 1960, 69, 577.
- [4] W. E. Glenn, J. SMPTE, 1962, 71, 670, 748, 749, 750.
- [5] Ю. А. Василевский, Техн. кино и телевид., 1961, № 6, 54.
- [6] В. А. Бургов. Основы кинотелевизионной техники. Изд. «Искусство», М., 1964, стр. 584.
- [7] Л. М. Рябова, В. И. Шеберстов, Ж. научн. и прикладн. фотогр. и кинематогр., 1965, 10, 222.
- [8] Л. Г. Тарасенко, там же, 1965, 10, 298.
- [9] Г. Б. Богатов. Телевизионные передачи из космоса. Изд. «Наука», М., 1966, стр. 87.
- [10] B. Miller, Aviation Week, 1960, 72, № 3, 87, 91.
- [11] Electronics, 1960, 33, № 3, 11, 46; № 4, 11; № 8, 107.
- [12] M. Atorf, Kino-Techn., 1960, 14, 224.
- [13] R. Reeves, IRE Trans. Ind. Electron., 1963, 10, 62.
- [14] G. V. Novotny, Электроника, 1963, 36, № 30, 9, 37.
- [15] W. E. Glenn, Франц. пат. 1214398 (8.04.1960).
- [16] W. C. Hugues, G. E. Wolff, W. E. Glenn, Франц. пат. 1236199 (7.06.1960).
- [17] W. E. Glenn, J. L. Henkes, Франц. пат. 1244672 (19.9.1960).
- [18] W. E. Glenn, Франц. пат. 1247019 (17.10.1960).
- [19] W. E. Glenn, Франц. пат. 1265641 (23.05.1961).
- [20] E. M. Voldebusk, Франц. пат. 1281034 (27.11.1961).
- [21] W. E. Glenn, Франц. пат. 1284145 (2.01.1962).
- [22] E. M. Voldebusk, Пат. США 3063872 (13.11.1962).
- [23] W. E. Glenn, Пат. США 2943147 (28.06.1960).
- [24] А. Ф. Николаев. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Изд. «Химия», Л., 1964.
- [25] W. C. Hugues, J. E. Wolff, R. J. Ricke, Франц. пат. 1269862 (19.07.1961).
- [26] W. E. Glenn, Франц. пат. 1247011 (17.10.1960).
- [27] W. E. Glenn, Франц. пат. 1247012 (17.10.1960).
- [28] E. Roschow, Пат. США 2258218—2258222 (7.10.1961).
- [29] А. И. Бабчин, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, 10, 56.
- [30] А. И. Бабчин. Автореф. канд. дисс. НИКФИ. М., 1966.
- [31] А. А. Тагер. Физико-химия полимеров. Госхимиздат, М., 1963.
- [32] J. Appl. Polym. Sci., 1960, 3, 118.
- [33] А. И. Бабчин и др., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1966, 11, 142.
- [34] А. И. Бабчин и др., там же, 1967, 12, 149.
- [35] M. G. Gaunor, Франц. пат. 1312209 (29.12.1961).
- [36] A. W. Dreyfoots, P. Chester, R. V. Mazza, Пат. США 3055006 (18.09.1962).
- [37] M. G. Gaunor, S. Aftergut, J. Appl. Phys., 1963, 34, 2102.
- [38] R. W. Gundlach, C. J. Claus, Phot. Sci. Eng., 1963, 7, 14.
- [39] M. G. Gaunor, S. Aftergut, Phot. Sci. Eng., 1963, 7, 209.
- [40] N. E. Wolff, RCA Rev., 1964, 25, 200.
- [41] W. A. Sullivan, J. J. Kneiser, Phot. Sci. Eng., 1964, 8, 206.
- [42] В. С. Мыльников, сб. «Элементарные фотопроцессы в молекулах», изд. «Наука», М.—Л., 1966, 417.
- [43] В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Высокомолекул. соед., 1960, 2, 1824; ДАН СССР, 1962, 144, 115.
- [44] А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Усп. хим., 1963, 32, 509.
- [45] В. С. Мыльников, ДАН СССР, 1963, 148, 620.
- [46] В. С. Мыльников, А. Н. Теренин, там же, 1963, 153, 1381.
- [47] В. С. Мыльников, там же, 1965, 164, 622.
- [48] В. С. Мыльников, А. Н. Теренин, там же, 1964, 155, 1167.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИХ СЛОЕВ К МЕТАЛЛИЗИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Термопластическая пленка представляет собой трехслойную систему. Она состоит из основы, проводящего металлического слоя и термопластического слоя. Работоспособность такой пленки во многом определяется прочностью адгезии термопластического слоя к металлизированной поверхности. Однако до настоящего времени не был разработан количественный метод определения прочности адгезии такого рода систем.

В этой работе описывается метод определения прочности адгезии и приводятся результаты исследования адгезии некоторых термопластических слоев.

За основу был взят метод отслаивания термопластического покрытия от металлизированной основы.

Так как термопластический слой вследствие его малой толщины и низкой механической прочности непосредственно отделить от металлизированной основы нельзя, нами было предложено укрепить его липкой лентой. Прочность адгезии, определяемая этим методом, зависит, как известно, от величины угла отслаивания. Поэтому нами было сконструировано приспособление (рис. 1), позволяющее создавать постоянный угол отслаивания. Приспособление состоит из параллельных пластин 1 и 5. Изменение расстояния между ними позволяет получать различную величину угла отслаивания пленки 4 от покрытия 7. Для уменьшения трения отслаиваемой пленки 4 о пластину 5 последняя изготовлена из тефлона. Пластина 1 сделана из органического стекла, что позволяет наблюдать за процессом отслаивания. Для закрепления покрытия 7 служат зажимы 3, а для фиксации пластин 1 и 5 — затвор 2.

Рис. 1. Приспособление для отслаивания термопластического покрытия от металлизированной основы.

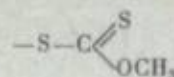
Описанное приспособление крепится к стойке адгезиометра модели УА-64, снабженного тензометрической системой записи усилия [1]. На этой установке был испытан целый ряд полимеров и полимерных композиций, рекомендованных в патентной литературе в качестве носителей термопластической записи.

Во всех случаях определяли адгезию к металлизированной полиэтилентерефталатной основе толщиной 75 мкм с напыленным слоем платины толщиной 6 нм.

Основные результаты определения прочности адгезии термопластических слоев приведены ниже.

Термопластический слой	Отслаивающее усилие, г
Полистирол блочный (мол. вес 300 000)	10
Сополимер стирола (60%) и дивинила (10%)	14
Полибутилметакрилат	16
Теломер стирола с дивинилом (15%)	16
Полистирол, пластифицированный подиорганосилоксанам	18
Поливинилбутираль	19
Полидифенилсилоксан	35

Известно, что наиболее перспективным материалом с точки зрения его электронной чувствительности является полистирол. Интересно было найти пути повышения его адгезии. Для этого во ВНИИСК им. Лебедева были специально синтезированы полистиролы с концевыми тиоэфирными группами:



На рис. 2 показано влияние процентного содержания этих групп n на адгезионную прочность. Видно, что с увеличением количества концевых групп адгезионная прочность резко возрастает, особенно при малых значениях n . Такое увеличение адгезионной прочности связано, по-види-

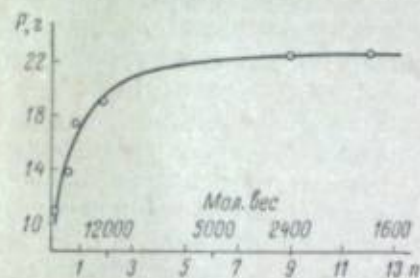


Рис. 2. Зависимость отслаивающего усилия от концентрации концевых групп в полистироле.

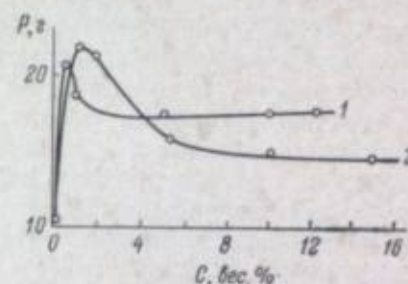


Рис. 3. Зависимость отслаивающего усилия от количества введенного в полистирол пластификатора м-терфенила (1) и ФТБС (2).

мому, с увеличением хемосорбции концевых групп к металлической основе благодаря увеличению числа активных центров.

Было исследовано также влияние пластификатора на адгезионную прочность термослоя. Полистирол с мол. весом 300 000 пластифицировали фенилтрибутоксисилоаном (ФТБС) и м-терфенилом. Как следует из рис. 3, прочность адгезии имеет максимум, лежащий в области малых концентраций: 1% — для ФТБС и 0.5% — для м-терфенила.

В работах [2, 3] показано, что введение небольшого количества ограниченно совмещающегося пластификатора вызывает значительное изменение физико-механических свойств полимера. В работе [4] было установлено, что аналогичное изменение происходит и для адгезионной прочности.

Все это свидетельствует о том, что небольшие количества ограниченно совмещающегося пластификатора значительно влияют как на физико-механические свойства полимера, так и на прочность его адгезии к металлу.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. И. Хархардин, И. П. Глухарева, Производство и переработка пластмасс, 1966, № 3, 56.
- [2] В. А. Каргин, Усп. хим., 35, 6, 1966.
- [3] П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, ДАН СССР, 1963, 148, 886.
- [4] С. В. Якубович и др., Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 4.

п76306
Центральная научная
Библиотека
Академии наук Киргизской ССР

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НА ВЕЗИКУЛЯРНЫХ ПЛЕНКАХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ НИХ

За последнее время в США, Японии и странах Западной Европы среди новых так называемых бессеребряных фотографических процессов, т. е. процессов, в которых не используют соединений серебра в качестве светочувствительного материала, получил большое распространение процесс с образованием везикулярных (пузырьковых) изображений. Последний зачастую называют кальвар-процессом, так как светочувствительные материалы для него выпускаются фирмой «Кальвар» (США).

Светочувствительность везикулярных фотографических материалов приблизительно равна светочувствительности современных диазотипных материалов; по этой причине первые находят применение только для копировальных процессов. Однако они по сравнению с другими копировальными материалами (галогенидосеребряными, диазотипными и т. д.) имеют ряд крупных преимуществ, таких как простота, удобство и большая скорость получения готового изображения (проявляемого сухим нагреванием почти мгновенно), высокая разрешающая способность (до 600 мм^{-1}), весьма высокая устойчивость изображения во времени, устойчивость к действию ионизирующего излучения, возможность варьировать процесс и получать копии негатив—позитив, позитив—позитив или негатив—негатив и т. д.

Везикулярные светочувствительные материалы в настоящее время находят применение в фотографии и кинематографии, в частности в процессах копирования микрофильмов для долгосрочного архивного хранения их, при оперативном размножении документации, для печати учебных и телевизионных фильмов и др. Фирма «Кальвар» выпускает разнообразный ассортимент везикулярных фото- и киноплёнок. Аппаратура для экспонирования и обработки этих плёнок выпускается также фирмой «Кальвар» и некоторыми другими фирмами в США и Великобритании.

О фотографическом процессе на везикулярных плёнках за последние годы в зарубежной литературе появился ряд сообщений, среди которых надо отметить несколько статей в научно-технических журналах и сборниках [1—6], проспекты фирмы «Кальвар» [7, 8], популярные статьи и заметки [9—13], ряд патентов; в отечественной литературе описание этого процесса дано в работах [14, 15]. Используя литературные материалы, мы излагаем здесь вкратце физико-химические принципы фотографического процесса на везикулярных плёнках и даем краткий обзор полимеров, рекомендованных для применения в этих плёнках.

Физико-химические основы фотографического процесса на везикулярных плёнках

Фотографическое изображение на везикулярных светочувствительных материалах создается в результате рассеяния света микроскопическими пузырьками, возникающими в слое термопластического полимера, нанесенного на подложку, при тепловом проявлении скрытого изображения, образованного при действии лучистой энергии на светочувствительное вещество слоя. В то время как в галогенидосеребряных, диазотипных и других фотографических материалах изображение создается в результате поглощения света галогенидом серебра, красителем или другим светопогло-

щающим веществом, в везикулярных материалах почернение получается при рассеянии света микроскопическими пузырьками (рис. 1).

Сущность фотографического процесса на везикулярных плёнках заключается в том, что светочувствительное вещество, диспергированное в термопластическом полимере, под действием лучистой энергии, обычно в ультрафиолетовой области спектра (340—430 мкм), разлагается с выделением газообразных продуктов. Молекулы газа, выделившиеся при фотолитическом разложении, образуют газовую фазу в термопластическом связующем. Центры скрытого изображения представляют собой микроскопические скопления сжатого газа. Это скрытое изображение малоустойчиво, так как газ постепенно диффундирует из слоя, что и вызывает регрессию скрытого изображения; проявление поэтому должно следовать возможно быстрее вслед за экспонированием.

Проявление скрытого изображения заключается в нагревании слоя. При повышении температуры полимер размягчается, а давление газа

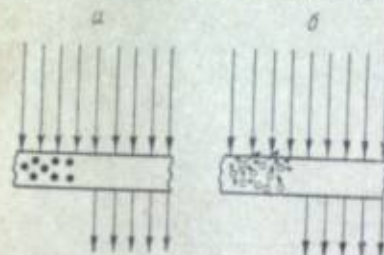


Рис. 1. Схема ослабления света серебряным изображением (а) и пузырьковым изображением (б).

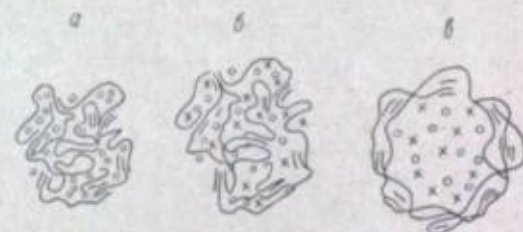


Рис. 2. Схема образования светорассеивающего пузырька [2, 3].

а — участок слоя до экспонирования, б — тот же участок после экспонирования; в — светорассеивающий пузырек (после проявления).
о — молекулы светочувствительного вещества; х — продукты фотохимического разложения этого вещества, например N_2 , CO_2 и т. д.

возрастает, в результате чего газ имеет возможность расширяться и, следовательно, занять больший объем, образуя микроскопический газовый пузырек в термопластическом связующем.

На рис. 2 представлены последовательные стадии образования светорассеивающего пузырька. Окружающая среда представляет собой пластик, в котором кристаллические и аморфные участки расположены хаотически. Кристаллические структуры на рис. 2 обозначены системами параллельных линий. В результате экспонирования выделяются газообразные продукты, но структура полимера при этом не меняется. Однако при тепловом проявлении полимерные цепи аморфных участков под действием возросшего давления газа распрямляются и вытягиваются, образуя небольшие полости (пузырьки). Кристаллические образования теперь создают жесткую оболочку вокруг пузырька. Таким путем возникает центр светорассеяния.

Площадь поперечного сечения образовавшегося пузырька много больше суммы поперечных сечений отдельных молекул, образовавших пузырек. Диаметр пузырьков в нормально проявленном изображении лежит в пределах 0.5—2—5 мкм. Большое количество этих пузырьков, сильно рассеивая свет, образует почернение слоя, величина которого зависит не только от числа и размеров пузырьков, но и от апертуры оптической системы [2] (рис. 3). На рис. 4 даны характеристические кривые, полученные для одной и той же сенситограммы на везикулярной плёнке при различных условиях измерения оптических плотностей. Кривая а выражена в диффузных оптических плотностях, а все остальные — в эффективных

проекционных оптических плотностях при различных относительных отверстиях, указанных на кривых [3]. Наибольшая диффузная оптическая плотность не превышает 0.6; проекционные плотности могут быть много больше, чем 3.0. Надо отметить, что везикулярные изображения, проецируемые на экран обычным проекционным аппаратом, не отличаются от нормальных серебряных фотографических изображений.

Проявленное везикулярное изображение должно быть отфиксировано. Фиксирование заключается в разложении оставшегося в слое светочувствительного вещества. Для этого слою сообщают примерно

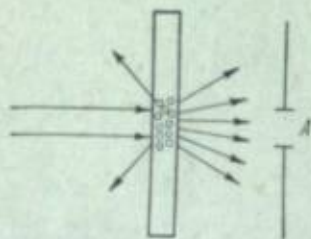


Рис. 3. Схема, поясняющая зависимость количества света, падающего на приемник, от апертуры A оптической системы.

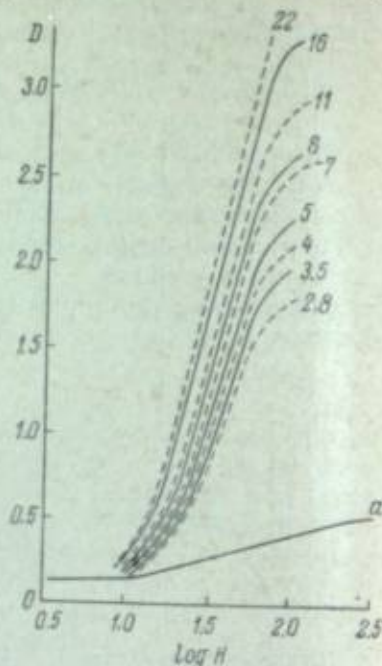


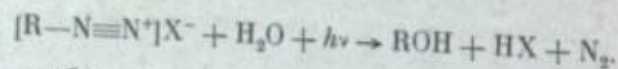
Рис. 4. Характеристические кривые везикулярной пленки, выраженные в диффузных (α) и проекционных оптических плотностях D .

Цифры у кривых соответствуют знаменателям относительных отверстий оптической системы.

четырекратную экспозицию сравнительно с той, что была использована при экспонировании изображения. Затем слой выдерживают в течение нескольких часов при комнатной температуре, для того чтобы образовавшийся газ мог свободно диффундировать из слоя, не образуя в нем пузырьков.

Основные требования к светочувствительному веществу и термопластическим полимерам, используемым в светочувствительном слое везикулярных пленок

В качестве светочувствительного вещества всего чаще в литературе называют различные диазосоединения, разлагающиеся под действием ультрафиолетового излучения с выделением азота, например, по следующей схеме:



Основное требование к светочувствительному веществу — высокий квантовый выход фотохимической реакции с выделением газа.

Что касается термопластического связующего, то оно должно обладать прежде всего малой газопроницаемостью, термопластичностью и вместе с тем комплексом физико-механических свойств, которые обеспечивают хорошую текучесть полимера в размягченном состоянии. Газопроницаемость полимера имеет большое значение как на стадии формирования изобра-

жения, так и на стадии фиксирования проявленного изображения. В то время как на стадии формирования изображения важна диффузия газа внутри связующего — без выхода газа на поверхность пленки, на стадии фиксирования важна диффузия газа наружу, а окружающую атмосферу [16].

Количественно газопроницаемость характеризуется коэффициентом (константой) газопроницаемости:

$$P = D\sigma \frac{dP}{dx},$$

где D — коэффициент диффузии; σ — коэффициент растворимости газа; dP/dx — градиент давления газа. При градиенте давления, равном единице, константа газопроницаемости представляет собой произведение коэффициентов диффузии D и растворимости σ газа в полимере [17].

Величины D и σ зависят от природы полимера и диффундирующего газа, причем природа полимера сильнее сказывается на коэффициенте диффузии, а природа диффундирующего газа — на его растворимости в полимере [18]. Многочисленные исследования показывают, что диффузия газов в полимерах достаточно точно следует закону Фика, а растворимость их — закону Генри.

Величины коэффициента диффузии D газов в полимерах зависят от молекулярного веса M газа и от формы его молекул или, точнее, от молекулярного объема диффундирующего газа. Между величинами $\lg D$ и $\lg M$ существует в первом приближении линейная зависимость. От температуры коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости зависят экспоненциально:

$$P = P_0 e^{-E_P/RT}$$

$$D = D_0 e^{-E_D/RT}$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta H/RT}, \text{ причем } E_P = E_D + \Delta H,$$

где P_0 , D_0 и σ_0 — предэкспоненциальные множители; E_P и E_D — энергии активации проницаемости и диффузии; ΔH — теплота растворения газа в полимере.

Поскольку теплоты растворения газов в полимерах малы, можно принять, что в основном температурная зависимость газопроницаемости определяется величиной энергии активации диффузии E_D . Величина E_D зависит от природы газа и полимера и возрастает приблизительно пропорционально диаметру молекул диффундирующего газа, а также увеличивается с увеличением энергии когезии полимера [17].

Структура полимера влияет на его газопроницаемость [19, 20]. В первом приближении последняя не зависит от молекулярного веса полимера и увеличивается при отклонении формы цепи от прямолинейной и с увеличением размеров боковых групп в цепи. Увеличение энергии межмолекулярных связей и плотности упаковки приводит к снижению газопроницаемости полимера.

Свойства полимера, определяющие характер и скорость диффузии газа в нем, в значительной степени определяют такие фотографические характеристики везикулярных пленок, как оптические плотности изображений, контраст, разрешающая способность. Скорость диффузии газа в полимере должна иметь свои нижний и верхний пределы.

Нижний предел определяет возможность движения молекул газа в полимере с достаточной свободой. Понятно, что если молекулы газа, освобожденные фотолизом, будут заперты в связующем, они не смогут образовать газовую фазу и зародыши проявления.

Верхний предел диффузии определяется той разрешающей способностью пленки, которую необходимо получить, так как конечный размер пузырька связан с количеством газа в центре скрытого изображения. Кроме того, скорость диффузии газа не должна быть настолько велика, чтобы газ диффундировал из экспонированных участков слоя в неэкспонированные.

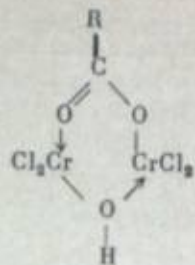
Так как определение скорости и коэффициента диффузии газа в термопластическом связующем затруднительно, его диффузионные свойства могут быть оценены константой газопроницаемости, которая в первом приближении пропорциональна коэффициенту диффузии газа. В патентах [16, 21] указаны следующие верхний и нижний пределы газопроницаемости: $8 \cdot 10^{-10}$ и $8,6 \cdot 10^{-14}$ $\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{ат}^{-1}$.

В стадии проявления особо важное значение приобретают реологические свойства полимера. Образование пузырька возможно только тогда, когда давление газа в центре скрытого изображения сможет деформировать полимер, находящийся в вязкотекучем состоянии, которое достигается нагреванием слоя при тепловом проявлении. Для того чтобы газ расширился, он должен преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия термопластического связующего. Но, как правило, газонепроницаемые полимеры характеризуются относительно большими когезионными силами. Таким образом, одно из условий, определяющих требуемую низкую газопроницаемость, вступает в конфликт с условием, которое определяет реологические свойства полимера, и здесь в практической работе приходится искать некоторое компромиссное решение. Обычно для уменьшения сил межмолекулярного взаимодействия в полимер вводят пластификатор. Вместе с тем введение пластификатора увеличивает газопроницаемость полимера.

Из изложенного выше понятно, что образование и качество везикулярного изображения определяются в значительной степени указанными физическими свойствами термопластического связующего. Естественно предположить, что таким связующим должен быть высоколинейный полимер с насыщенной углеводородной цепью без поперечных связей с небольшими боковыми заместителями, имеющими электроотрицательный характер и создающими сильные межмолекулярные взаимодействия, которые способствуют образованию в полимере участков с плотной упорядоченной структурой. Такие полимеры наряду с плотно упакованными должны содержать рыхло упакованные участки, в которых диффузия газа облегчена и в которых, следовательно, должно проходить формирование пузырька.

Полимеры, предложенные в качестве термопластического связующего везикулярных светочувствительных слоев

В первых патентах [22—24], относящихся к началу и середине 1950-х годов, были предложены такие гидрофильные полимеры, как желатина, крахмал, поливиниловый спирт, сополимеры малеинового ангидрида. Однако качество изображения на слоях из гидрофильных полимеров в сильной степени зависит от влажности окружающей среды. Кроме того, в условиях повышенной влажности уже проявленное изображение может со временем исчезнуть. Поэтому было предложено вводить в гидрофильные слои какие-либо сшивающие агенты, которые при тепловом проявлении образовали бы необратимо сшитые терморезистивные структуры, такие, например, как комплексное соединение вернеровского типа, в котором атом хрома координирован с карбоксильной кислотной группой:



где R — алкил или арил с 1—20 атомами углерода или галогенированный углеводороды [25]. С этой же целью рекомендуют [25] введение меламино- или мочевиноформальдегидных смол.

Несколько позднее были предложены [26] дисперсии гидрофильного полимера с растворенным в нем диазосоединением в гидрофобном полимере. Для получения такого светочувствительного слоя в водному раствору диазосоединения и желатины или поливинилового спирта добавляют в виде концентрированной водной суспензии от 1 до 7 вес. частей гидрофобного полимера (полистирола, сополимера винилиденхлорида с акрилонитрилом, полиамидов и т. п.) [27]. Однако повысить существенно стабильность везикулярных изображений подобными способами не удалось.

В последующих патентах были рекомендованы только гидрофобные полимеры различных классов: полиамиды (например, полигексаметиленадипинамид [28]), полиэфироамиды [29], полиуретаны (например, полимер Estan 5740 $\times 2$ [30]), полиакрилонитрилы [31], полиакрилаты [32]. В большинстве патентов, однако, рекомендуют сополимеры винилхлорида и винилиденхлорида с акрилонитрилом, метилметакрилатом, винулацетатом и другими мономерами [16, 32—35]. Приводим фирменные марки некоторых этих сополимеров: Saran F-120 — сополимер винилхлорида с акрилонитрилом; UAGH — сополимер винилхлорида и винулацетата; DYNEL — сополимер винилхлорида и акрилонитрила; Geon Resin 222 — сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом.

Мы ограничимся рассмотрением свойств поливинилового спирта и сополимеров винилиденхлорида как наименее газопроницаемых пластиков.

Поливиниловый спирт — гидрофильный высоколинейный полимер с плотной и упорядоченной структурой [36]. Энергия межмолекулярного взаимодействия цепи поливинилового спирта длиной 5 Å с координационным числом 4 (каждая цепь окружена четырьмя другими цепями) составляет 4 200 кал./моль; это обеспечивает плотную упаковку цепей и малую газопроницаемость поливинилового спирта.

При этерификации поливинилового спирта уксусной кислотой уменьшается число водородных связей и появляются более слабые вандерваальсовы взаимодействия и, кроме того, ослабляются взаимодействия углеродных атомов основной цепи, так как эфирные группы имеют больший объем, чем гидроксильные. Вследствие указанных изменений энергия межмолекулярного взаимодействия снижается до 3200 кал., а газопроницаемость сильно возрастает; газопроницаемость поливинилацетата по водороду в 1500 раз больше, чем поливинилового спирта [36]. В соответствии с этим, в то время как на поливиниловом спирте сравнительно легко получают везикулярные изображения, на поливинилацетате этого достичь не удастся.

Поливинилиденхлорид — наименее газопроницаемый из всех известных полимеров, как это видно из нижеследующей таблицы [37].

Однако гомополимер винилиденхлорида вследствие высокой кристалличности и нерастворимости не нашел широкого практического применения, в частности и для везикулярного процесса [38]. Поэтому исполь-

Газопроницаемость различных пленок при 30° С

Материал пленки	P · 10 ⁶ , см ³ · см ⁻³ · сек. ⁻¹ · см ⁻¹ · ат ⁻¹	
	азот	углекислый газ
Этилцеллюлоза пластифицированная	84	2000
Натуральный каучук	80,8	1310
Полистирол	2,9	88
Полиэтилен низкого давления	2,7	35,2
Поливинилхлорид	0,40	10
Полиамид	0,10	1,6
Полиэтилтерефталат	0,05	1,52
Полихлортрифторэтилен	0,03	0,72
Поливинилиденхлорид	0,0094	0,29

зуются сополимеры винилиденхлорида, известные под фирменным названием «саран» различных марок. Известно также, что фирма «Кальвар» в качестве термопластического связующего использует один из видов сарана [4].

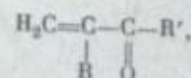
Сополимеры винилиденхлорида с акрилонитрилом, винилхлоридом и другими мономерами так же, как и поливиниловый спирт, это — высоколинейные, плотно упакованные полимеры, которые, однако, наряду с с плотно упакованными участками имеют участки с рыхлой упаковкой, где и возможно формирование газового пузырька.

Использование светочувствительных полимеров

В патенте [29] для светочувствительного слоя везикулярных пленок предложено использовать высокохлорированные светочувствительные полимеры, например поливинилхлорид или поливинилиденхлорид и их сополимеры. В этом случае, как утверждают авторы патента, один поглощенный квант света вызывает образование нескольких рассеивающих центров, в то время как в слоях с диазосоединениями для того, чтобы вызвать образование одного светорассеивающего элемента, требуется поглощение нескольких квантов.

Сущность описываемого процесса заключается в том, что под действием ультрафиолетовых лучей от высокохлорированных полимеров отщепляется хлористый водород, который, реагируя с введенными в слой бикарбонатами щелочных металлов, вызывает образование углекислого газа. Дальнейший ход образования везикулярного изображения в принципе такой же, как и с диазосоединениями. В какой степени предложения рассматриваемого патента могут быть практически реализованы, в настоящее время судить невозможно. Следует заметить, однако, что скорость отщепления хлористого водорода от хлорированных полимеров обычно невелика и процесс, очевидно, требует применения тех или иных катализаторов реакции отщепления HCl.

В другом патенте [39] в качестве светочувствительного вещества предлагают использовать поликетоны, получаемые из мономеров общей формулы:



где R — метильная, этильная или пропильная группы, а R' — вторичная или третичная пропильная, бутильная или амильная группы. Поли-

кетоны такого строения под действием ультрафиолетовых лучей разрушаются с выделением низкокипящего мономера, который при тепловом проявлении переходит в пар, образующий пузырьки так же, как и газ в других случаях. Эти поликетоны рекомендовано вводить в виде суспензии в полимеры, не содержащие галогенов, такие как полиамиды, полиэфироамиды и полиэферы. Процесс, по патентным данным, также отличается высоким квантовым выходом, по-видимому, в результате цепного характера реакции разрушения.

Новый вариант фотографического процесса на везикулярных пленках

В недавнее время появилось описание [40] нового варианта фотографического процесса на везикулярных пленках, в котором обращенные копии (т. е. копии позитив—позитив или негатив—негатив) удается получать в течение долей секунды. Процесс основан на использовании лампы-вспышки для проявления обращенного изображения, так как при ее использовании разложение светочувствительного вещества (диазосоединения) протекает с выделением не только газа, но и большого количества тепла, которое за короткий промежуток времени (порядка 0.001 сек.) не успевает рассеяться и размягчает полимер в месте образования пузырька. Теплота разложения *n*-диазодиаэтиланилина в области максимального поглощения составляет 15 ккал./моль. Разрешающая способность процесса ~ 250 мм⁻¹.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] W. A. Seifert, W. F. Elbrecht, Phot. Sci. Eng., 1961, 5, 235.
- [2] R. T. Nieset, J. Phot. Sci., 1962, 10, 188.
- [3] N. R. Bacon, R. N. Lindmeyer, J. SMPTE, 1964, 73, 213.
- [4] M. G. Anderson, V. L. Wagner, Phot. Sci. Eng., 1964, 8, 353.
- [5] M. E. Rabedeau, Phot. Sci. Eng., 1965, 9, 58.
- [6] P. Scott, Proc. of the 14 Annual Meet. and Convent. of the Nation. Microfilm Assoc., 1965, 14, 171.
- [7] The Kalvar Handbook. Techn. Bull. № 101 (Kalvar Corp.).
- [8] How to Use Kalvar, Instructions for Using Kalvar Photographic Materials (Kalvar Corp.).
- [9] B. Schwalberg, G. Gaines, Popular Photogr., 1958, 43, 108.
- [10] P. Scott, Library Resources and Techn. Services, 1959, № 1, 40.
- [11] Perspective, 1959, 1, № 3, 303.
- [12] Neth. Graphic Sci., 1960, p. 13.
- [13] Perspective, 1965, 7, № 1, 59.
- [14] М. С. Динабург. Светочувствительные диазосоединения и их применения. Изд. «Химия», М., 1964.
- [15] В. И. Нагорный, В. И. Шеберстов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1966, 11, 384.
- [16] R. James, Пат. США 3032414 (1.05.62).
- [17] С. А. Рейтлингер, Усп. хим. и техн. пол., 1960, 3, 184.
- [18] G. Amerongen, J. Appl. Phys., 1946, 17, 972.
- [19] С. А. Рейтлингер, ЖОХ, 1944, 14, 420.
- [20] G. Amerongen, J. Polym. Sci., 1950, 5, 307.
- [21] A. Baril, J. Barbeerie, R. Nieset, Пат. США 2911299 (3.11.59).
- [22] R. Glavin, Пат. США 2950194 (23.08.60).
- [23] С. Е. Херрик, А. К. Вальк, Пат. США 2699392 (11.01.55).
- [24] W. Krieger, Герм. пат. 559795.
- [25] R. Parker, J. Concord, P. Reiman, Пат. США 3081169 (12.03.63).
- [26] С. Е. Херрик, А. К. Вальк, Англ. пат. 712966 (10.12.60).
- [27] R. Parker, P. Reiman, Англ. пат. 877842 (10.09.61).
- [28] A. Deach, Пат. США 3189455 (15.06.65).
- [29] A. Sporer, C. Alman, Пат. США 3208850 (11.05.65).
- [30] A. Deach, Пат. США 3208850 (28.09.65).
- [31] R. Parker, J. Weston, B. Mokler, Пат. США 3161511 (15.12.64).
- [32] W. Peticolas, N. Way, U. Vahtra, Пат. США 3171744 (2.03.65).
- [33] H. McMahon, Пат. США 3108872 (29.10.63).
- [34] R. Bruni, C. Morgan, Пат. США 2923703 (2.02.60).

- [35] A. Bagil, L. De Luca, Пат. США 3149971 (22.09.64).
 [36] С. Н. Ушаков. Поливиниловый спирт и его производные. Изд. АН СССР, М., 1960, т. 2.
 [37] П. В. Козлов, Г. И. Брагинский. Химия и технология полимерных пленок. Изд. «Искусство», М., 1965.
 [38] Г. Я. Гордон. Хлористый винилден и его сополимеры. Госхимиздат, М., 1957.
 [39] J. Michaelson, Пат. США 3091532 (28.05.63).
 [40] R. Nieset, N. Notley, J. SMPTE, 1965, 74, 786.
 [41] Phot. Sci. Eng., 1966, 10, 3.

К. С. ЛЯЛИКОВ, З. А. ГОВОРКОВА,
 К. А. КОВАЛЕВА, Ю. Л. СОРРН

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, ДАЮЩИЕ ВЕЗИКУЛЯРНЫЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ

Работа посвящена исследованию роли состава полимерной среды при образовании везикулярных изображений.

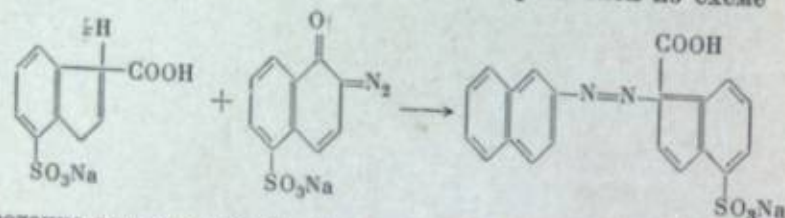
В качестве пленкообразующего вещества мы применяли водорастворимый полимер — поливиниловый спирт (ПВС), который позволяет получать эластичные пленки, дающие хорошие по градации, с небольшими плотностями изображения. Недостатком таких пленок является вуалирование слоя под действием влаги.

Для предотвращения вуалирования в слой вводили дубители — глиоксаль, эпоксидные смолы ДУ-2 и ТЭГ-17, содержание которых изменяли в пределах 5—30 вес. %.

В случае применения эпоксидных смол необходимо подкислять среду для снижения окраски последних. Кроме этого, эпоксидные смолы снижают адгезию светочувствительного слоя к подложке — триацетатцеллюлозной основе. Поэтому в качестве дубителя мы использовали глиоксаль. Помимо полимера и дубителя, в состав слоя вводили мочевиноформальдегидную смолу для увеличения плотностей изображения и улучшения процесса проявления слоя.

Улучшение процесса проявления происходит вследствие того, что при нагревании мочевино-формальдегидная смола выделяет влагу, которая снижает температуру размягчения ПВС. В качестве светочувствительной компоненты использовали 1,2-нафтохинондиазид-5-сульфокислоты.

Величина pH светочувствительного раствора должна быть равна 5. В щелочной среде наблюдается изменение окраски слоя, вследствие того что протекает побочная реакция взаимодействия диазосоединения с продуктами фотолиза, ведущая к образованию красителей по схеме



Введение глиоксаля (pH=2) снижает pH системы до 4.5—5. Влияние различных количеств дубителя-глиоксаля, мочевино-формальдегидной смолы и 1,2-нафтохинондиазид-5-сульфокислот-На на фотографические свойства везикулярного изображения указано в табл. 1. Сенситометрические испытания проводили на установке, сконструированной в ЛИКИ, а оптические плотности измеряли на микрофотометре МФ-4.

Таблица 1

Влияние глиоксаля и нафтохинон-1,2,5-сульфокислоты натрия на фотографические свойства везикулярного изображения

Количество, вес. %	$S_D=0.1$, $\text{вт}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{сек.}^{-1}$	$S_D=0.8$, $\text{вт}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{сек.}^{-1}$	τ	D_{max}
Глиоксаль				
10	6.0	0.6	0.8	0.7
20	10.0	1.3	1.2	1.35
40	10.0	1.3	1.3	1.40
1,2-Нафтохинон-5-сульфокислота				
6	9.0	2.1	1.45	1.45
16	10.1	3.0	1.85	1.7
32	10.2	3.2	1.95	1.7

Из табл. 1 следует, что введение глиоксаля свыше 20 вес. % не влияет на фотографические свойства материала, поэтому оптимальным количеством глиоксаля мы сочли 20 вес. %. Увеличение количества нафтохинондиазид-5-сульфокислоты свыше 16 вес. % не рационально, поэтому за оптимальное количество принята величина 16—20 вес. %.

Мочевино-формальдегидную смолу добавляли в количестве 10, 20 и 35 вес. %. Введение 35% мочевино-формальдегидной смолы незначительно сказывается на изменении фотографических свойств: изменения размера пузырьков при этом не наблюдалось. Оптимальным количеством мы сочли 25—30 вес. %. Повышение содержания смолы приводит к ухудшению адгезии светочувствительного слоя к подложке при проявлении в области максимальных плотностей сенситограмм. Очевидно, вследствие выделения большого количества влаги и интенсивного размягчения слоя образуются пузырьки газа слишком больших размеров.

На светочувствительных слоях, политых из растворов с выбранными оптимальными количествами веществ, были проведены опыты по изучению влияния толщины слоя на фотографические свойства везикулярного изображения (табл. 2).

Таблица 2

Влияние толщины слоя на фотографические свойства везикулярного изображения

Толщина слоя, мм	$S_D=0.1$, $\text{вт}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{сек.}^{-1}$	$S_D=0.8$, $\text{вт}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{сек.}^{-1}$	τ	D_{max}
5	12	2.2	1.3	1.2
10	15	3.5	1.6	1.6
25	15	4.0	2.0	1.9

Из табл. 2 следует, что толщины слоя в 5 мкм явно недостаточно для получения хороших фотографических свойств. Увеличение толщины слоя до 25 мкм вызывает незначительный рост контраста и максимальной плотности, но это затрудняет процесс обработки. Оптимальной толщиной слоя мы сочли 10—15 мкм; такая толщина получается при поливе пленок из 10%-х растворов.

На полупроизводственной установке в НИКФИ был произведен полив опытного образца, на котором изучалось влияние различных факторов на фотографические свойства светочувствительного слоя.

При постоянной освещенности светочувствительные слои экспонировались в течение 1, 2, 3, 4 и 6 мин. Полученные сенситограммы помогли выбрать оптимальное время экспонирования — 4 мин. При меньшем времени не было получено хорошего изображения. Дальнейшее увеличение времени экспонирования не изменяет фотографические свойства.

Таблица 3

Влияние времени проявления на фотографические свойства везикулярного изображения

Время проявления, сек.	$S_D=0.1$, вт ⁻¹ · см ² · сек. ⁻¹	$S_D=0.8$, вт ⁻¹ · см ² · сек. ⁻¹	τ	D_{max}
2	2.5	—	0.6	0.6
5	6.0	1.6	1.9	1.6
15	6.0	2.2	1.9	1.7
30	6.0	2.5	1.9	1.6

Как следует из данных табл. 3, продолжительность проявления 2 сек. недостаточна для достижения необходимых фотографических параметров. Изменение времени проявления от 15 до 30 сек. практически не влияет на фотографические свойства светочувствительного слоя. Оптимальное время проявления — 15 сек.

Влияние температуры проявления на фотографические свойства везикулярного изображения показано в табл. 4. Температуру проявляющей поверхности изменяли от 120 до 150° С. При более низких температурах изображение едва видимое; увеличение же температуры свыше 150° С вызывало сильную деформацию основы и разложение диазосоединения. Повышение температуры до 120—150° С приводит в основном к росту чувствительности. Контраст изображения и максимальные плотности при увеличении температуры свыше 130° С не изменяются. Наилучшей температурой проявления мы считаем 130° С.

Таблица 4

Влияние температуры проявления на фотографические свойства везикулярного изображения

Температура, °С	$S_D=0.1$, вт ⁻¹ · см ² · сек. ⁻¹	$S_D=0.8$, вт ⁻¹ · см ² · сек. ⁻¹	τ	D_{max}
120	2.7	0.8	1.2	1.15
130	5.5	1.6	1.85	1.7
140	9.0	2.5	1.85	1.7
150	11.1	2.5	1.85	1.65

Фотографические свойства опытного образца, определенные при выбранном режиме обработки, приведены в табл. 5.

Таблица 5

Фотографические свойства образца

Режим обработки	$S_D=0.1$, вт ⁻¹ · см ² · сек. ⁻¹	$S_D=0.8$, вт ⁻¹ · см ² · сек. ⁻¹	τ	D_{max}
Время экспонирования — 4 мин. и проявления — 15 сек.; температура проявления — 130° С	6.0	1.6	1.9	1.7

Было исследовано также изменение фотографических свойств опытного образца в процессе хранения. Естественное старение светочувствительного слоя протекало при комнатной температуре (18—20° С) и влажности воздуха 60—80%. Испытание слоев производили за различные сроки хранения (табл. 6).

Таблица 6

Изменение фотографических свойств светочувствительного слоя в процессе хранения

Время хранения	$S_D=0.1$, вт ⁻¹ · см ² · сек. ⁻¹	$S_D=0.8$, вт ⁻¹ · см ² · сек. ⁻¹	τ	D_{max}
15 суток	6.0	1.6	1.9	1.7
30 суток	4.5	1.4	1.9	1.7
12 месяцев	4.5	1.3	1.3	1.0

Таким образом, длительное хранение приводит к падению чувствительности, контрастности и максимальной плотности. Недостатком светочувствительного материала на основе поливинилового спирта, как и всех слоев на основе водорастворимых полимеров, является их чувствительность к влаге, приводящая к нестабильности материала в процессе хранения. Правда, устойчивость к влаге в процессе хранения увеличивается вследствие задубливания слоя глицералем.

В результате проведенной работы:

1. Предложен состав светочувствительного слоя для получения везикулярного изображения на основе поливинилового спирта.
2. Изучено влияние различных количеств компонент, входящих в состав материала, а также толщины слоя на фотографические свойства везикулярного изображения и выбраны оптимальные значения этих параметров.
3. Изучено влияние времени экспонирования и проявления и температуры проявления на фотографические свойства везикулярного изображения и найдены их оптимальные значения.
4. Определено изменение фотографических параметров светочувствительного материала в процессе хранения.

К. А. КОВАЛЕВА

ПОДБОР ОСНОВНОГО ПОЛИМЕРА ДЛЯ ТОЛСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ

Композиция для получения толстых светочувствительных слоев обычно состоит из несветочувствительного полимера, используемого в качестве основного наполнителя, светочувствительного олигомера, сенсibilизатора и некоторых пластифицирующих добавок.

Основным полимером служат эфиры целлюлозы (ацетатсукцинат целлюлозы, метилцеллюлоза и ряд других водорастворимых полимеров, упоминаемых в литературе) [1, 2]. При воспроизведении рецептуры композиций, описанных в патентах, получить вполне прозрачные слои не удалось. Поэтому в качестве основного полимера начали применять спирто-

Соотношение метакриловой кислоты и метил- α -метакрилата
Во всех опытах количество этилового спирта — 45 г; перекиси бензоила — 0,1 г

	№ опыта									
	1		2		3		4		5	
	г	моль	г	моль	г	моль	г	моль	г	моль
Метакриловая кислота	4,376	0,016	8,256	0,006	12,384	0,144	16,512	0,192	22,016	0,256
Метил- α -метакрилат	30,4	0,304	22,4	0,224	17,6	0,176	12,8	0,128	6,4	0,064
Выход:										
г	10,56	—	26,8	—	23,4	—	17,9	—	19,35	—
%	33,3	—	87,3	—	78,3	—	61,0	—	80	—
Количество кислоты по нагрузке, мол. %	5	—	30	—	45	—	60	—	80	—

и ацетонорастворимые полимеры: поливинилацетат различного молекулярного веса, полиметилметакрилат марки ЛПТ-1 и поливинилбутираль различного молекулярного веса.

Все вышеперечисленные вещества пригодны для изготовления толстых светочувствительных слоев, но требуют проявления в органических растворителях, что очень неудобно для технологического процесса. Иными словами, для получения прозрачных толстых слоев основной полимер должен быть растворим в тех же растворителях, что и светочувствительный олигомер. Это определяет совместимость олигомера с основным полимером. Но для того чтобы сохранить возможность проявления этих слоев в водных или щелочных растворах, в качестве основного полимера был использован синтезированный нами сополимер метакриловой кислоты и метилметакрилата (табл. 1).

Полученные сополимеры анализировали с целью определения истинного содержания кислоты (табл. 2).

Из полученных сополимеров были приготовлены светочувствительные композиции следующего состава (в г)

Сополимер метакриловой кислоты и метилметакрилата	0,5
Триэтилглицольдиакрилат (ТГМ-3)	0,5
Антрахинон	0,0003
Мунохлорная кислота	0,0003
Этиловый спирт	0,5 мл.

Из этой композиции в прессформе готовили светочувствительный слой на алюминиевой основе. Полученный слой экспонировали светом лампы ПРК-4 на расстоянии 20 см и проявляли водным раствором КОН.

Найдено, что полученные сополимеры имеют различную растворимость, различную совместимость с олигомером и поэтому дают различное качество изображения.

Сополимеры, содержащие 30—35 мол. % метакриловой кислоты, хорошо совмещаются с олигомером, 40 мол. % — хуже, а 60—70 мол. % — совсем несовместимы.

Что касается проявления в водном растворе щелочи, то здесь отмечена обратная закономерность — чем больше метакриловой кислоты в моле-

Результаты анализа сополимеров метакриловой кислоты и метил- α -метакрилата

	№ опыта				
	1	2	3	4	5
Кислотное число	52	166	213	369	435
Количество кислоты, мол. %:					
данные анализа	9,1	28,4	36,7	60,3	70,0
взятое для полимеризации	5	30	45	60	80

куле сополимера, тем лучше его растворимость в водном растворе щелочи.

Поэтому оптимальное количество метакриловой кислоты равно 25—30 мол. %, что обеспечивает удовлетворительное совмещение олигомера с сополимером, а также необходимую скорость проявления.

Таким образом, сополимер метакриловой кислоты с метил- α -метакрилатом с молярным соотношением 30 : 70 является хорошим материалом для получения толстых светочувствительных слоев.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пат. США 3036914; 3036915; 2923673; 2927022; 2927023; 2927021; 3012952; 3149975.
[2] В. М. Уарова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, 10.

К. С. ЛЯЛИКОВ, К. А. КОВАЛЕВА, Т. П. КАЗБАН

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
ПОЛИВИНИЛЦИННАМАТА

Поливинилциннамат (ПВЦ) — светочувствительный полимер, представляющий собой сложный эфир поливинилового спирта (ПВС) и коричневой кислоты. Он нашел преимущественное применение при изготовлении полупроводниковых приборов.

При воспроизведении предложенного [1—3] метода синтеза мы встретились с трудностями получения продукта с постоянными свойствами у различных партий. Кроме того, синтезированный нами ПВЦ отличался от свойств полимера из американского лака KPR.

По прописи [3] реакция получения ПВЦ длится 18 час. от момента набухания ПВС в пиридине до получения осажденного сырого продукта.

Нами синтезировано несколько образцов ПВЦ в режиме, отличном от предложенного Минском [3]: изменены время набухания ПВС в пиридине и продолжительность реакции первого с хлорангидридом коричневой кислоты (табл. 1). Проведенные исследования позволяют утверждать, что снижение времени набухания от 10—14 до 1—2 час. не изменяет выхода ПВЦ и его химических характеристик. Сокращение периода взаимодействия реагентов от 4 до 1,5—2 час. при понижении температуры реакционной смеси от 50 до 40—44° С не уменьшает выхода ПВЦ и не ухудшает его качества.

Регламент синтеза ПВЦ

Стадии процесса	Регламент			
	по данным работы [3]		рекомендуемый нами	
	температура, °С	время, час	температура, °С	время, час
Набухание ПВС в пиридине . . .	92—95	13	92—95	1—2
Введение и реакция с хлорангидридом коричной кислоты . . .	50	4	44	1.5—2
Введение ацетона	50	1	44	1
Фильтрация, окисление полимера	—	—	—	—
Итого		18		4—5

На рис. 1 приведены характеристические кривые для двух образцов ПВЦ, условия синтеза которых указаны в табл. 1. Видно, что чувствительность ПВЦ, синтезированного по предлагаемому нами регламенту, несколько выше чувствительности ПВЦ, полученного по методике Минска.

В литературе имеются указания, что ПВЦ со степенью этерификации 60 мол.% обладает большей чувствительностью и лучшей адгезией. Поэтому мы попытались получить ПВЦ с низкой степенью замещения. Снижение количества вводимого хлорангидрида коричной кислоты от 126 до 70 мол.% вызывает снижение степени замещения от 81 до 73 мол.%. Продукт со степенью замещения 73 мол.% только частично растворяется в толуоле и хлорбензоле. Дальнейшее снижение вводимого количества хлорангидрида коричной кислоты уменьшает выход ПВЦ и не приводит к получению однородного низкозамещенного продукта. Сокращение времени реакции и снижение температуры не привели к получению однородного ПВЦ с более низкой степенью замещения.

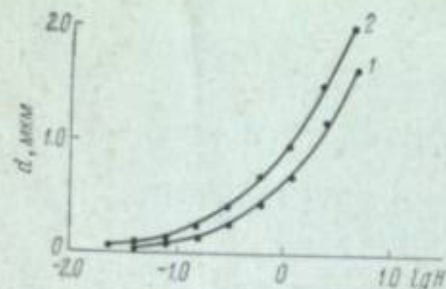


Рис. 1. Характеристические кривые слоев ПВЦ, синтезированных по методике Минска (1) и предложенной нами (2).

Установлено, что снижение количества хлорангидрида позволяет уменьшить степень этерификации только в ограниченных пределах.

ПВЦ низкой степени замещения получали омыванием предельно замещенного ПВЦ по методике, заимствованной из американского патента [4], и способу, заключающемуся в том, что к раствору ПВЦ в толуоле прибавляли раствор КОН в спирте [5].

Процесс омыления ПВЦ (по первой методике) трудно воспроизводим, и полимеры с замещением ниже 79 мол.% уже полностью нерастворимы в толуоле, хлорбензоле и диоксане. Для растворения мы использовали смесь диоксана с водой в различном соотношении. Полного растворения не наступало ни при каких соотношениях воды с диоксаном.

Пиридин растворял ПВЦ с содержанием циннамоильных группировок от 54 мол.% и выше.

Таблица 2

Светочувствительность ПВЦ, омыленного этилатом натрия

Эфирное число	Замещение, мол. %	$S_{\text{пор}}$, $\text{см}^2 \cdot \text{вт}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$S_{d=0.5}$, $\text{мм} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{вт}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
318	97	20	1.58
274	63.5	20	2.2
267	53	20	2.4

Данные о светочувствительности ПВЦ, омыленного этилатом натрия, представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что с понижением степени замещения пороговая светочувствительность остается постоянной, а светочувствительность при толщине 0.5 мкм незначительно возрастает.

При омылении ПВЦ по второй методике получают низкозамещенный ПВЦ, нерастворимый в органических растворителях.

Существует третий путь получения ПВЦ низкой степени замещения. Для этого можно воспользоваться в качестве исходного сырья не ПВС,

а ПВЦ, омыленным в нужной степени. Такие опыты мы ставили на несерийных партиях ПВС с остаточным содержанием ацетат-

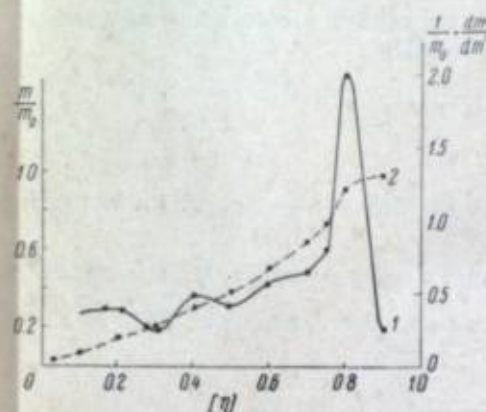


Рис. 2. Дифференциальная (1) и интегральная (2) кривые распределения ПВС по величинам характеристической вязкости.

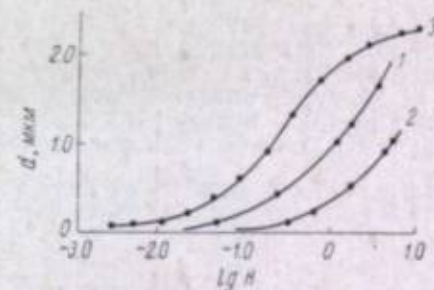


Рис. 3. Характеристические кривые слоев ПВЦ, синтезированного на ПВС с молекулярными весами 70 000 (1) и 25 000 (2) и на японском ПВС (3).

ных групп — 2.81 и 20.6 мол.%. Никакого отличия от обычных ПВЦ мы не обнаружили.

Таким образом, нами были получены образцы ПВЦ с низкой степенью этерификации. Замечено, что омыленные ПВЦ растворяются лишь в пиридине. Определены светочувствительности: $S_{\text{пор}} = 20 \text{ см}^2 \cdot \text{вт}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и при $d = 0.5 \text{ мкм}$. Последняя возрастает от 1.58 (степень замещения 97 мол.%) до $2.4 \text{ см}^2 \cdot \text{вт}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (53 мол.%).

Полив пленок из пиридинового раствора сильно осложняется плохой смачиваемостью поверхности окисленного кремния, стекла и кварца пиридином.

Качество ПВЦ во многом зависит от свойств ПВС, примененного для синтеза. Мы синтезировали ПВЦ из серийных партий ПВС с вязкостью 7, 42.8 и 75 спз, но не обнаружили заметного различия в свойствах образцов. Для более тщательной проверки влияния молекулярного веса ПВС на свойства ПВЦ нами был расфракционирован ПВС с характеристической

вязкостью 0.58. Фракционирование проводили по методике, описанной в статье [6], и повторяли трижды (рис. 2). Дифференциальная кривая распределения I свидетельствует, что исследованный ПВС полимолекулярный в диапазоне характеристических вязкостей от 0.1 до 0.9; это соответствует интервалу молекулярных весов ПВС от 10 000 до 100 000; при значении $[\eta] \approx 0.8$ наблюдается максимум.

Затем из двух фракций ПВС с характеристической вязкостью ПВС 0.36 и 0.6 были синтезированы ПВЦ и определены их светочувствительности (рис. 3).

Характеристические кривые показывают, что низкомолекулярный ПВЦ имеет $S_{\text{оп}} = 12$ и $S_{d=0.5} = 0.5 \text{ см}^2 \cdot \text{вт}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, а более высокомолекулярный имеет $S_{\text{оп}} = 47$ и $S_{d=0.5} = 2.5 \text{ см}^2 \cdot \text{вт}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Эти результаты хорошо согласуются с данными работы [7].

Были синтезированы ПВЦ из фракции ПВС с таким же высоким молекулярным весом, как и японский ПВС. Однако ПВЦ, изготовленный из японского ПВС, обладал лучшими свойствами и большей светочувствительностью, $S_{\text{оп}} = 350$ и $S_{d=0.5} = 14 \text{ м}^2 \cdot \text{вт}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (рис. 3). По-видимому, на свойства ПВЦ влияет не только молекулярный вес исходного ПВС, но и какие-то другие его свойства: либо однородность по молекулярному весу либо стереорегулярность.

Поэтому мы рекомендуем в качестве сырья для синтеза ПВЦ японский ПВС с молекулярным весом 80 000. В настоящее время наша промышленность также осваивает выпуск подобного ПВС.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Англ. пат. 717709.
- [2] Пат. США 2725372.
- [3] L. M. Minsk, J. B. Smith, W. P. Van Deusen, J. F. Wright, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1959, 2, № 6, 302.
- [4] Пат. США 2890966; 2725372.
- [5] С. Н. Ушаков. Поливиниловый спирт и его производные. М., Изд. АН СССР, 1960.
- [6] K. Diaber, K. Vogler, F. Patat, *Helv. chim. acta*, 1952, № 3, 860.
- [7] Minoru Tsuda, *J. Polym. Sci.*, 1964, 2, 2907.

К. С. ЛЯЛИКОВ, Г. Л. ГАЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛЦИННАМАТА

Светочувствительные полимеры, как правило, изменяют свои свойства под действием ультрафиолетового излучения. Один из них — поливинилциннамат (ПВЦ), нашедший наибольшее применение в промышленности имеет собственную чувствительность в области 220—334 мкм. В практических целях желательно расширить область его чувствительности в длинноволновую часть спектра. Это можно сделать, вводя в слой полимера sensibilizatory. Хотя известны работы по sensibilizatsii ПВЦ [1—3] в настоящее время нет данных, позволяющих сказать, какие органические соединения будут хорошими sensibilizatorami ПВЦ.

Соединения, исследованные нами для оценки возможности использовать их в качестве sensibilizatorov, приведены в таблице.

Определение общей чувствительности sensibilizirovannogo ПВЦ производили по методике, разработанной ранее в нашей лаборатории [4]. Спектры поглощения sensibilizatorov в пленке и растворе измеряли

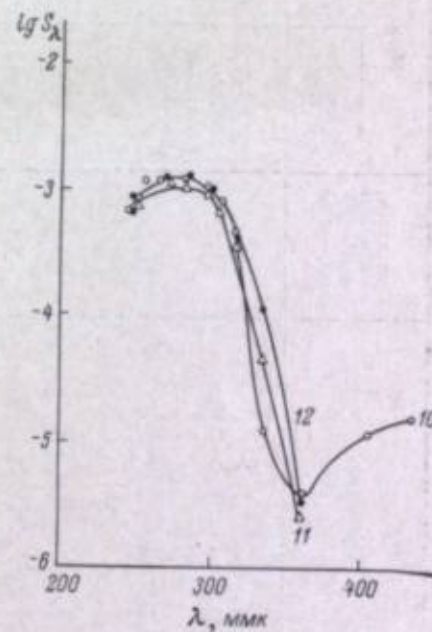
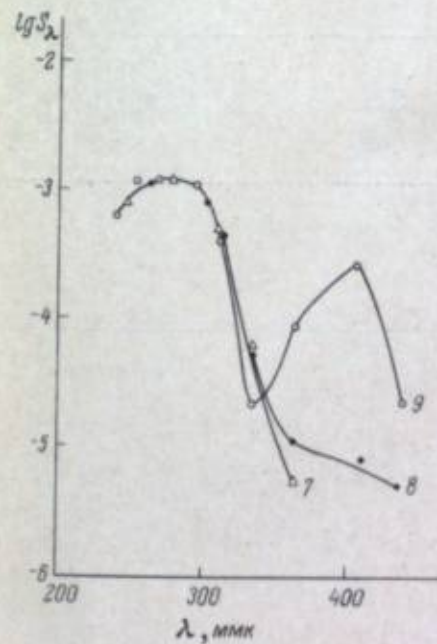
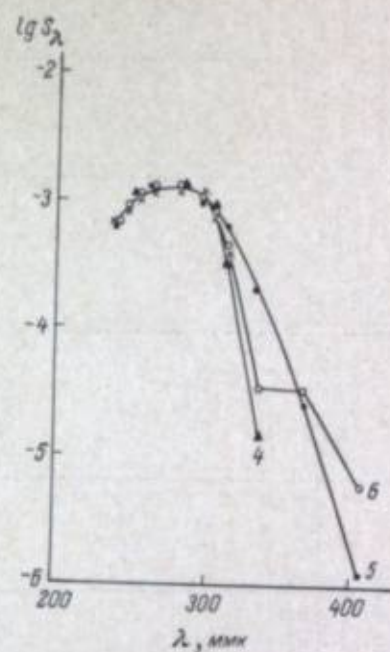
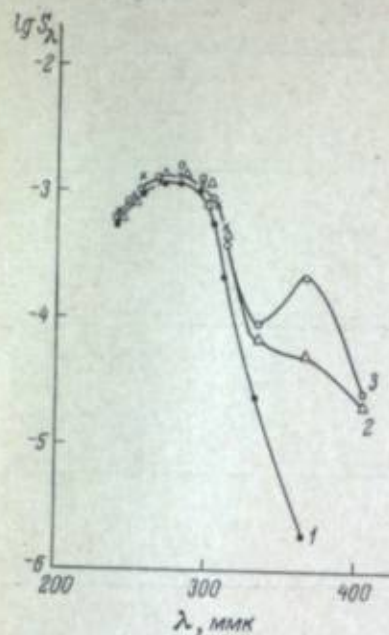


Рис. 1. Кривые спектральной чувствительности sensibilizirovannogo слоя ПВЦ.

1 — антрахинон; 2 — 4,4'-тетрагидраминобензофенон; 3 — кетон Михлера; 4 — о-нитроанилин; 5 — 2-хлорантрапиридон; 6 — п-нитроанилин; 7 — пикриновая кислота; 8 — N-метил-6-бромантрапиридон; 9 — 2-бензодиметилен-3-метил-β-нафталтазолин; 10 — 3-этил-5-фенил-оксазол-2,3-этилдигидран-6-сульфид; 11 — бензофенон; 12 — 6,6'-динитротриазарбонданилхлорид.

Сенсибилизатор	Формула	Светоустойчивость $S_{100}(\lambda=280)$ мкг/орг.см ²	Максимумы, мкм			Светоустойчивость в максимуме поглощения (орг. · 10 ⁻³ /см ²)	Итоговая светоустойчивость, см ² /вт · сек.
			поглощения в растворе	поглощения или эквивалент ПИЦ	сенсибилизации		
2-Бензилметил-3-метил-β-нафтолизин		1.8	260, 400 (уксусная кислота)	405	404	1.3	32
N-Метил-6-бромантрапридон		2.1	350—410 (толуол)	355—400	—	—	14
2-Хлорантрапридон		2.0	360 (толуол)	360	—	—	12
Антрахион		1.9	325 (толуол)	315	—	—	15.5
Кетон Михлера		1.8	350 (толуол)	360	365	0.79	26

4,4-Тетраэтиламинобензофенон		1.8	375, 275 (толуол)	365	—	—	19.5	350
Бензофенон		1.7	250 (толуол)	—	—	—	16	350
o-Нитроанилин		1.9	405	405	404	0.5	13	350
p-Нитроанилин		2.0	375 (этанол)	360	—	—	19	350
Пикриновая кислота		2.2	230, 360, 410 (этанол)	370, 420	—	—	14	350
3-Этил-5-фенилхолол-2,3-этилодипи-пультиметиме-роциалин		1.9	430 (этанол)	436	—	3.3	17	350
6,6-Динитро-тиакар-боданилхлорид		2.0	580 (этанол)	600	—	—	14	350
Поливинилпипинамат		1.9	—	280	—	—	16	350

на спектрофотометре СФ-4. Спектральные исследования проводились на УФ-спектротометре ФСР-9 по разработанной нами методике.

Из рис. 1 следует, что одни sensibilizatory вызывают появление нового максимума на кривой спектральной чувствительности ПВЦ, другие лишь расширяют область собственной чувствительности.

Данные таблицы позволяют заключить, что максимум собственной чувствительности ПВЦ в присутствии sensibilizatorov практически не меняется. Следовательно, наблюдаемое явление роста интегральной чувствительности поливинилпирролидона обусловлено увеличением способности слоя полимера поглощать энергию длинноволнового излучения, которая в присутствии sensibilizatora вызывает сшивание молекул полимера. Однако не все вещества увеличивают общую чувствительность слоя. Наибольший эффект sensibilizatsii достигается в присутствии 2-бензолметил-3-метил- β -нафталтиазолина и кетона Михлера. Следует

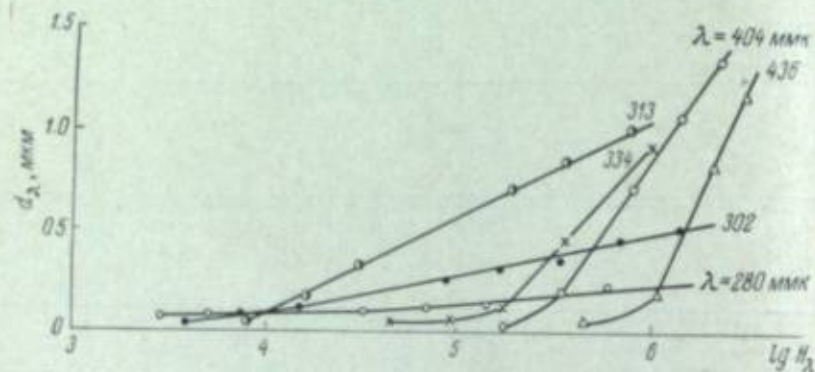


Рис. 2. Монохроматические характеристические кривые слоя ПВЦ.

отметить, что общая чувствительность слоя, определенная по пороговой толщине сшитого полимера, одинакова для всех исследованных sensibilizatorov.

Известно, что для галогеносеребряных материалов положение полосы sensibilizatsii в спектре не совпадает с положением полосы поглощения раствора sensibiliziruyushchego красителя; максимум полосы sensibilizatsii всегда смещен (в большей или меньшей степени) в длинноволновую область по сравнению с полосой поглощения раствора sensibilizatora.

Чтобы проверить, существует ли аналогичное смещение при sensibilizatsii светочувствительных полимеров, мы определяли поглощение sensibilizatorov в растворе и в пленке поливинилпирролидона. Из полученных данных видно (см. таблицу), что максимум полосы поглощения sensibilizatora в пленке полимера или совпадает с полосой поглощения этого же sensibilizatora в растворе, или имеет отклонение на 5—15 мкм. Максимум поглощения красителя в пленке полимера и максимум sensibilizatsii отличаются не более чем на 5—15 мкм.

Для того чтобы понять, почему не все sensibilizatory дают полосы sensibilizatsii с отчетливыми максимумами, надо сопоставить кривые спектральной чувствительности и кривые поглощения sensibilizatorov в пленке ПВЦ. При этом обнаруживается, что если полоса поглощения лежит достаточно далеко от полосы поглощения ПВЦ или максимум поглощения велик, то на кривой спектральной чувствительности появляется отдельная полоса, максимум которой практически совпадает с максимумом полосы поглощения. Если же этот последний лежит близко к полосе собственного поглощения ПВЦ или он невелик, то наблюдается только расширение полосы чувствительности. Это связано с тем, что обнаружение

небольшого максимума чувствительности в области резкого спада чувствительности невозможно. Интересное исключение представляет 6,6'-динитротетракарбодиазанинхлорид, имеющий две полосы поглощения. Первая из них (275 мкм) вызывает расширение полосы чувствительности ПВЦ, а вторая (580 мкм) не появляется на спектросенситограмме. Вероятно, надо признать, что энергия, поглощаемая в этой полосе sensibilizatora, вообще недостаточна для того, чтобы возникла реакция сшивания.

Для полного представления об основных спектральных фотографических свойствах светочувствительного материала, кроме кривой $\lg S_{\lambda} = f(\lambda)$ при заданном значении d — толщины слоя, нужно знать и спектральную зависимость значений коэффициента контрастности, определяемых по монохроматическим характеристическим кривым (рис. 2).

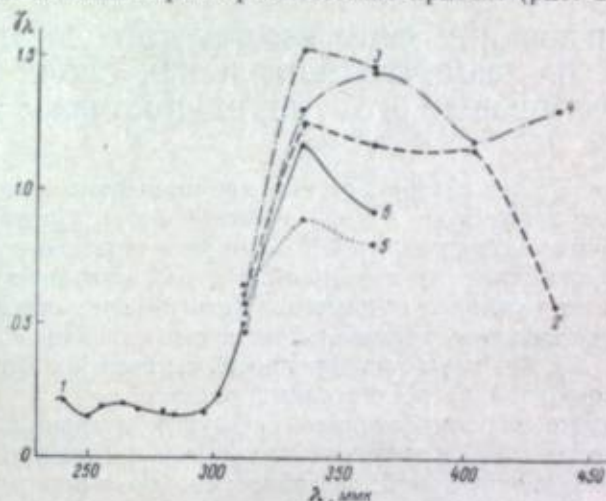


Рис. 3. Кривые зависимости коэффициента контрастности от длины волны слоя для ПВЦ с различными sensibilizatorami.

1 — несensibilizirovannyy ПВЦ; 2 — N-метил-6-бромантрапиридон; 3 — антрахинон; 4 — 2-бензолметил-3-метил- β -нафталтиазолин; 5 — 4,4'-тетраэтилдиаминобензофенон; 6 — 2-хлорантрапиридон.

Зависимость γ от длины волны для слоя ПВЦ с различными sensibilizatorami представлена на рис. 3.*

Ход кривых 1—6 показывает, что для области собственной чувствительности ПВЦ ($\lambda = 240$ — 334 мкм) коэффициент контрастности меняется незначительно и лежит в пределах 0.1—0.5. Для sensibilizirovannogo ПВЦ наблюдается высокий коэффициент контрастности для длин волн, к которым очувствлен полимер ($\gamma \approx 1.5$); он остается неизменным в области собственной чувствительности полимера.

Коэффициент контрастности в первую очередь зависит от коэффициента поглощения. Чем больше коэффициент поглощения, тем ниже контраст. Но, кроме этого, коэффициент контрастности зависит несомненно от чувствительности, так как при повышении последней для данной длины волны контраст должен возрастать. Влияние этих двух факторов в первом приближении определяет форму кривых $\gamma = \varphi(\lambda)$, приведенных на рис. 3. Например, в области собственной чувствительности наблюдается максимум, соответствующий максимуму светочувствительности. Что же касается области sensibilizirovannoy чувствительности, то здесь доминирует влияние уменьшения коэффициента поглощения, позволяющее свету действовать на большую глубину.

* На рис. 3 для кривых 2—6 не показана зависимость в области $\lambda = 240$ — 313 мкм, поскольку она полностью совпадает с зависимостью, описываемой кривой 1.

- [1] L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. Van Deusen, J. F. Wright, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1959, 2, 302.
 [2] E. M. Robertson, W. P. Van Deusen, L. M. Minsk, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1959, 2, 308.
 [3] C. C. Unruh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1959, 2, 358.
 [4] К. С. Ляликов и др., *Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1965, 10, 28

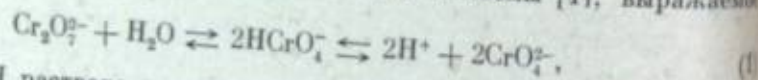
В. А. ВЕЙДЕНБАХ, Г. Г. МАЛЫГИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА
 НА СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЯХ
 ИЗ «ХРОМИРОВАННОГО» ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Несмотря на то что так называемые хромированные светочувствительные слои давно используют в ряде отраслей фотографической практики и их неоднократно исследовали [1, 2], природа этих слоев до настоящего времени не может считаться изученной. По этой причине интересно было произвести физико-химическое изучение фотографического процесса, в котором светочувствительным слоем является «хромированный» поливиниловый спирт (ПВС). Мы изучили зависимость темнового и фотохимического дубления такого слоя от рН исходных растворов.

Как известно, «хромированные» светочувствительные слои состоят из хромовокислых солей и высокомолекулярных соединений, обладающих небольшой восстановительной способностью. Из хромовокислых солей преимущественно применяют бихромат аммония и значительно реже — калиевую соль. Литературные данные о применении хроматов отсутствуют. Однако имеются рецепты, в которых к растворам бихромата аммония добавляют аммиак до появления соломенно-желтой окраски, что указывает на образование хромата. Бихроматы применяются в концентрациях 0.02–0.15 моль/л.

Растворы хроматов и бихроматов представляют собой сложную равновесную систему [3]. Ионное равновесие такой системы [4], выражаемое уравнением



зависит от рН раствора и концентрации солей.

Согласно данным Бриттона [5], при 18° С ионное равновесие до рН 6.5 смещено влево, а при более высоких — вправо. Следовательно, в зависимости от рН шестивалентный хром в растворе может существовать в трех анионных формах: бихромат, гидрохромат (HCrO_4^-) и хромат. В сильно кислой среде существует только бихромат. При рН 4.5 расположена эквивалентная точка, в которой соблюдается равенство концентраций анионов бихромата и гидрохромата. При рН 6.5 существуют только гидрохромат-анионы. Другая эквивалентная точка, где соблюдается равенство концентраций анионов гидрохромата и хромата, расположена при рН 9.5. При более высоких рН преобладают хроматы.

Дальнейшее исследование ионного равновесия хромовокислой системы [6] показало, что ионное равновесие бихроматов в водных растворах устанавливается в кислой области при рН 3.6–4.1 между бихроматом и гидрохроматом с преобладанием первого и почти не зависит от природы катиона и концентрации солей в практически используемых пределах.

В отличие от бихроматов растворы хроматов, как известно, имеют щелочную реакцию, а ионное равновесие устанавливается между гидрохроматом и хроматом с преобладанием первого. В результате гидролиза ионное равновесие хромата аммония устанавливается при меньших рН, чем ионное равновесие хромата калия. Растворы хромата аммония имеют рН 7.3, значение которого не зависит от концентрации соли; рН же растворов хромата калия с ростом концентрации соли от 0.04 до 0.4 моль/л повышается от 8.85 до 9.35.

Концентрация аммиака, вводимого в растворы, используемые для полива «хромированных» слоев, лежит в пределах от 0.09 до 0.5 моль/л. При этом в нейтральной точке наблюдается изменение окраски до оранжево-желтой, а при рН 8.0 — до соломенно-желтой.

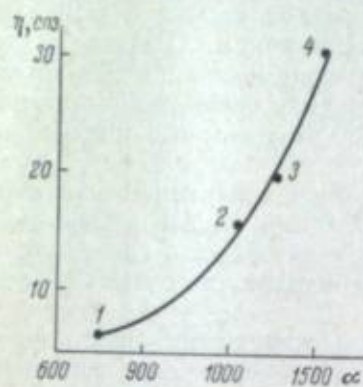


Рис. 1. Зависимость вязкости 4 вес.% водных растворов ПВС от степени полимеризации α .

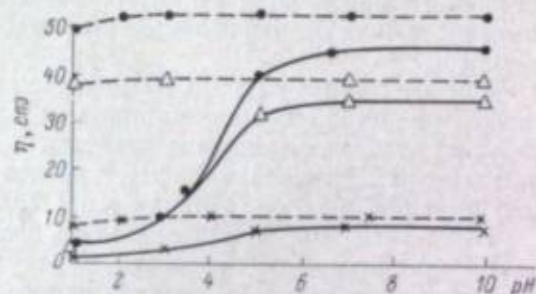
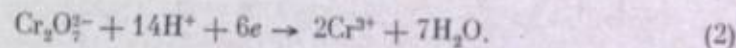


Рис. 2. Зависимость вязкости 6 вес.% растворов ПВС от рН.

Образцы ПВС: ● — японский; ▲ — ерванский; × — немецкий. Сплошные кривые — растворы ПВС с бихроматом аммония; пунктирные — без него.

Уотерс [7] высказал соображения об окислительной способности анионов шестивалентного хрома, согласно которым наибольшей окислительной способностью обладают гидрохромат-анионы, а анионы бихромата — значительно меньшей. Однако это утверждение находится в противоречии с изменением окислительного потенциала системы Cr^{6+} — Cr^{3+} в зависимости от рН [8, 9]. Согласно результатам этих измерений, окислительная способность повышается от хроматов через гидрохроматы к бихроматам.

Процесс восстановления бихромата протекает необратимо [9] по уравнению



В качестве высокомолекулярных соединений в «хромированных» светочувствительных слоях используют вещества четырех классов. К первому классу следует отнести поливиниловый спирт и его аналоги; ко второму — углеводы: крахмал, декстрин, гуммиарабик, растительные камеди (вишневого и абрикосового дерева, а также сибирской лиственницы), водорастворимые эфиры целлюлозы (карбоксиметилцеллюлоза и др.); к третьему — вещества белкового происхождения: желатин, столярный клей, рыбий клей (клей «лепажа»), альбумин; к четвертому — естественную смолу — шеллак.

Вещества первых трех классов водорастворимы и содержат в своем составе гидроксильные группы. Вещества белкового происхождения в отличие от первых двух классов обладают амфотерным характером,

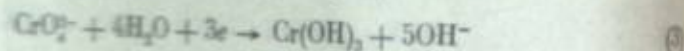
который вымывается из молекулы, как известно, амино- и карбоксильных групп. Шеллак растворим в воде; он растворяется в аммиачном и водостаренных растворах.

Из этих соединений, используемых для изготовления светочувствительных слоев, в данном исследовании применяли ПВС, как наиболее простой по составу связку. Исследования проводили с образцами ПВС различного происхождения, предварительный анализ которых показал, что вязкость 4 вес. % раствора ПВС увеличивается с повышением степени полимеризации (рис. 1). Наибольшей степенью полимеризации обладает немецкий ПВС (I), а наибольшей — японский (4). Ереванские сорта ПВС (2 и 3) имеют промежуточную степень полимеризации.

Прежде всего на автоматическом вискозиметре ГОИ, основанном на принципе кручения [10], измеряли вязкость водных растворов ПВС как в отсутствие, так и в присутствии бихромата аммония. Оказалось, что вязкость растворов, а следовательно, и степень полимеризации ПВС практически не зависит от pH в интервале от 2.0 до 10.0. Очень небольшое понижение вязкости наблюдается при pH < 2.0 (пунктирные кривые на рис. 2).

При внесении в раствор ПВС бихромата аммония картина становится совершенно иной (сплошные кривые на рис. 2). В этом случае наблюдается небольшое общее понижение вязкости в щелочной области, где вязкость растворов ПВС не зависит от pH, и резкое падение вязкости с уменьшением pH в кислой области, начиная с pH 7.0.

Результаты этих опытов оказались весьма неожиданными. Вместо ожидавшегося понижения вязкости в результате дубления под действием образующихся катионов трехвалентного хрома в водном растворе происходит обратный процесс — расщепление полимеров. В щелочной среде, где концентрации катионов трехвалентного хрома очень мала вследствие образования гидрата трехвалентного хрома [11]:



общее падение вязкости растворов ПВС очень небольшое.

Резкое падение вязкости растворов ПВС с уменьшением pH в кислой области, по-видимому, сопряжено с повышением концентрации катионов трехвалентного хрома согласно уравнению (2).

Аналогичная реакция протекает и при взаимодействии хромовокислых солей со спиртами [12—15], в том числе и с ПВС (16, 17), в нейтральной и в особенности кислой среде. В щелочной среде спирты не окисляются.

Создается впечатление, что образующиеся под действием высокомолекулярных восстановителей катионы трехвалентного хрома разрывают водородные связи между молекулами воды и полимера.

Вслед за изучением взаимодействия бихромата аммония с ПВС в водном растворе необходимо было рассмотреть вопрос о темновом дублении ПВС. «Хромированный» ПВС, по мнению Альбрехта [18], подвержен темновому дублению. Слой ПВС готовили следующим образом: 6 вес. % раствор ПВС с 0.02 моль/л бихромата аммония при различных значениях pH поливали на стеклянные пластинки. Полив и сушку политых слоев производили на центрифуге при одном и том же числе оборотов. Время сушки составляло 5 мин. Таким образом, политые слои имели различную толщину, которая увеличивалась в каких-то пределах с повышением вязкости наносимых растворов. Изготовленные слои выдерживали в течение суток при 20° С и относительной влажности воздуха от 26 до 37%. Затем слои обрабатывали водой при 80° С. Задубленность слоя характеризовали временем растворения (вымывания). Контроль вымывания слоя производили на фазовом микроскопе фирмы «Цейсс» при увеличении 100×

путем пропаривания оставшегося слоя иглой. Результаты этих опытов представлены на рис. 3.

Оказалось, что продолжительность удаления слоя с понижением pH несколько уменьшается до определенной для данного сорта ПВС концентрации водородных ионов. Это сокращение времени растворения слоев, возможно, связано с уменьшением их толщины вследствие уменьшения вязкости наносимых растворов. При достижении определенного pH наблюдается резкое возрастание продолжительности удаления слоев, что, по-видимому, сопряжено с протеканием темнового дубления. Чем большей вязкостью обладает исходный раствор ПВС, тем при меньшем pH начинается резкое возрастание степени темнового дубления. Так, немецкий ПВС (x) дает резкое повышение степени темнового дубления при pH < 6.0; ереванский (Δ) — при pH < 4.0 и японский (·) — при pH < 2.5.

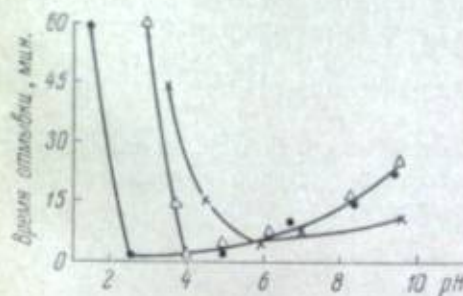


Рис. 3. Зависимость степени темнового дубления ПВС от pH растворов. Обозначения те же, что и на рис. 2.

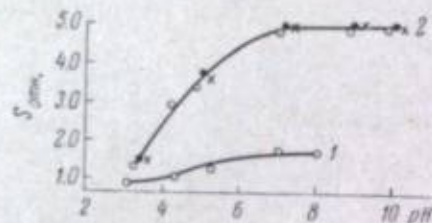


Рис. 4. Зависимость относительной светочувствительности слоев ПВС от pH.

Обозначения те же, что и на рис. 2. Кривые: 1 — кальевые соли; 2 — аммонийные.

Далее нами был изучен процесс фотохимического дубления. В данном случае требовалось исследовать зависимость относительной светочувствительности «хромированного» ПВС от pH.* Для этой цели готовили слои из «хромированного» ПВС таким же способом, как и в опытах по темновому дублению. Эти слои экспонировали сразу после полива со стороны самого слоя лампой ПРК-4, расположенной на расстоянии 48 см. Половину поверхности слоя при этом закрывали черной бумагой. Оценку степени фотохимического дубления производили по пороговой выдержке, т. е. по той минимальной выдержке, в течение которой слой задубляется по всей своей толщине до такой степени, что не вымывается кипящей водой за 30 сек. Наличие задубленного слоя определяли так же как и в опытах по темновому дублению. Величина, обратная значению такой пороговой выдержки, характеризовала светочувствительность $S_{отн.}$, значения которой приведены на рис. 4.

Результаты исследования показали, что химизм темнового и фотохимического дубления «хромированного» ПВС различен, ибо протекают эти реакции в различных областях pH: первая — в кислой, вторая — преимущественно в щелочной. Относительная светочувствительность слоя не зависит от сорта применяемого ПВС (кривая 2 на рис. 4). Не имеет значения, какая хромовая соль (хромат или бихромат) взята для приготовления исходного раствора. Относительная светочувствительность зависит от ионного равновесия системы, определяемого pH, и природы катиона.

* В опытах по фотохимическому дублению принимала участие Г. И. Коваль, за что авторы статьи приносят ей благодарность.

Светочувствительность слоев из «хромированного» ПВС возрастает с повышением pH до нейтральной точки и остается постоянной в щелочной области. Из этих данных следует, что анионы хромата обладают наибольшей светочувствительностью. Полученные результаты не согласуются с аналогичными данными Шоттера [19] для хромированной желатины и Рида и Дорста [2] для хромированного альбумина. Согласно данным этих авторов, наблюдается падение относительной чувствительности с повышением pH. Причины расхождения в изменении светочувствительности «хромированных» слоев в зависимости от pH подлежат в дальнейшем выяснению.

В заключение следует отметить, что относительная светочувствительность ПВС с хромовокислым аммонием выше, чем с калиевой солью.

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. Химизм темнового и фотохимического дубления «хромированного» ПВС различен, и указанные реакции протекают в различных областях pH: первая — в кислой среде, вторая — преимущественно в щелочной.

2. Темновое дубление зависит от вязкости водного раствора ПВС: чем больше вязкость, тем при меньших значениях pH начинает протекать процесс.

3. Фотохимическое дубление не зависит от сорта ПВС и определяется ионным равновесием, устанавливающимся в растворе в зависимости от pH, и природой катиона. Большая светочувствительность достигается в присутствии хромата аммония.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Я. М. Катусев, В. И. Шеберстов. Основы теории фотографического процесса. Изд. «Искусство», М., 1954, 390—399.
- [2] О. Ваттер. Световое дубление в теории и практике изготовления печатных форм. Изд. «Искусство», М., 1958.
- [3] Ф. Эфрам. Неорганическая химия, Госхимиздат, 1932, ч. I, 407—410.
- [4] Scherger, J. Amer. Chem. Soc., 1907, 29, 1641.
- [5] X. T. C. Бриттон. Водородные ионы. ОНТИ, 1936, 157—158.
- [6] В. А. Вейденбах, Г. Г. Малыгина, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кишемотогр., 1967, 12, 165.
- [7] У. Уотерс. Механизм окисления органических соединений. Изд. «Мир», М., 1966, 74.
- [8] И. Кольтгоф, Н. Фурман. Потенциометрическое титрование. ОНТИ, Л., 1935, 220—223.
- [9] Б. В. Птицын, В. Ф. Петров, ЖОХ, 1956, 26, 3233.
- [10] В. Т. Славянский, Тр. ГОИ, 1956, 24, вып. 145, 246.
- [11] В. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, М., 1954, 257.
- [12] E. J. Bowen, C. W. Vinn, J. Chem. Soc., 1927, 1353.
- [13] E. J. Bowen, E. J. Jago, там же, 1929, 1648.
- [14] E. J. Bowen, J. A. Peacocke, F. R. Wellburn, там же, 1931, 1866.
- [15] E. J. Bowen, J. E. Chatwin, там же, 1932, 2081.
- [16] C. S. Marvel, C. E. Denoon, J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 1045.
- [17] Итиро Сакурада, Содзи Мацуда, РЖ. хим., 1962, № 20, реф. 33.
- [18] J. Albrecht, Kolloid. Z., 1943, 103, 166.
- [19] K. Stötzer, Reproduktion, 1935, June, 112.

С. А. БОНГАРД, М. И. ВИННИЦКАЯ,
А. Н. ЕВДОКИМОВ-СКОПИНСКИЙ,
Н. С. СПАСОКУКОЦКИЙ

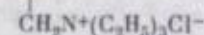
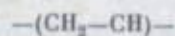
О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПРИЕМНЫХ СЛОЕВ БЛАНКФИЛЬМА, СОДЕРЖАЩИХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ (ФИКСАТОРЫ)

При сравнительном исследовании бланкфильмов с приемными слоями из чистой задубленной желатины и слоями, содержащими полимерные амины (фиксатор кислотных красителей), было установлено, что при гидротипном переносе в первом случае краситель обычно проникает на всю глубину слоя, тогда как в присутствии фиксатора он сосредотачивается в тонком слое у поверхности [1]. Это не может быть объяснено только увеличением емкости слоя (увеличением числа амино- или аммониевых групп), так как при гидротипном переносе даже в участках наибольшей плотности емкость слоя используется не более чем на 15—20% [2].

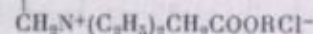
Известно, что в самой желатине есть группы, существенно различающиеся по своей активности, причем некоторые из них превосходят по закрепляющей способности простые аминогруппы фиксаторов типа хитозана или поливинилпиридина, но уступают в этом отношении фиксаторам, содержащим четвертичные аммониевые группы [2].

Было высказано предположение, что низкая удерживающая способность обычной фотографической желатины по отношению к кислотным красителям связана с наличием в ней сравнительно большого числа свободных карбоксильных групп, взаимодействующих с аминогруппами с образованием как внутри-, так и межмолекулярных бетаиноподобных связей.

Для проверки этого предположения был синтезирован соответствующий аналог одного из наиболее активных фиксаторов — поли-(4-винилбензил)-триэтиламмонийхлорида (I), а именно: поли-(4-винилбензил)-диэтилкарбоксиметиламмонийхлорид (II):



(I)



(II)

Исследование слоев с этим соединением показало, что оно не обладает фиксирующим действием.

Это как будто подтверждает высказанную точку зрения, однако исследование соответствующего эфира II, в котором R—CH₃ (омылением последнего был получен II с R—H), показало, что его закрепляющее действие * хоть и выше, чем у II с R—H, но все же заметно хуже, чем у исходного I (табл. 1).

* Под закрепляющим действием подразумевается способность слоя прочно связывать краситель и удерживать его в неблагоприятных условиях.

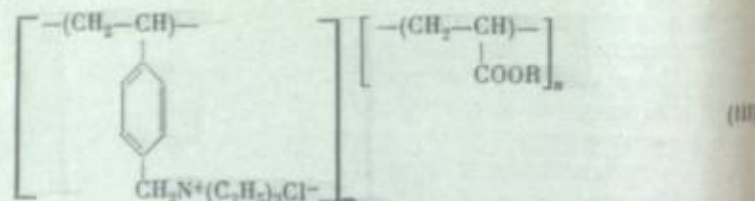
Таблица 1

Сравнение закрепляющего действия различных фиксаторов

Соединение	Разрешающая способность оттиска, штр./мм	Вымываемость красителя из бланк-фильма в содовом растворе	
		изображение	раствор
I	80	Четкое	Бесцветный
II (R—H)	40	Вымыто	Интенсивно окрашен
III (R—CH ₃)	80	Слегка размыто	Слабо окрашен

Поскольку в II карбоксильная группа отделена от атома азота только одной метиленовой группой, не исключена возможность, что наблюдаемое снижение закрепляющей способности соединений II связано не только с образованием бетаиноподобных группировок, но и со снижением основности аммониевой группы под влиянием расположенной рядом электропритягивающей карбоксильной (или сложноэфирной) группы.

В молекулах самой желатины такое близкое расположение карбоксильной и аминогрупп обычно не имеет места, поэтому для более тщательной проверки влияния накопления карбоксильных и карбалкоксигрупп в полимерных аминах был синтезирован ряд сополимеров 4-винилбензил-триэтиламмонийхлорида и метилового эфира акриловой кислоты строения III (R—CH₃):



в которых непосредственная передача электронного влияния по цепи, состоящей (как минимум) из трех метиленовых групп и ароматического кольца, маловероятна.

Соединения III (R—CH₃) получали при сополимеризации метилового эфира акриловой кислоты со стиролом, последующем хлорметилировании сополимера и взаимодействии полученного продукта с триэтиламинохлоридом. Соединения III (R—H) получали при омылении эфирных групп III (R—CH₃).

Состав полученных III, как по соотношению исходных мономеров, так и по данным анализа, приведен в табл. 2, в которой даны также результаты испытаний их в качестве фиксаторов; испытания проводили по методике [3].

Как следует из табл. 2, наличие этерифицированной карбоксильной группы не сказывается заметным образом на закрепляющих свойствах соединений III. Лишь в образце, в котором число карбометоксигрупп превышает число аммониевых (с 40% стирольных звеньев), наблюдается некоторое ослабление закрепляющего действия.

В то же время в образцах с соединениями III (R—H) падение фиксирующей способности наблюдается даже в тех случаях, когда количество аммониевых групп еще превышает число карбоксильных.

Интересно отметить, однако, что в отличие от желатиновых слоев без фиксатора у испытанных соединений практически не наблюдается снижения величины разрешающей способности при имитации трехкрат-

Таблица 2

Влияние накопления карбокси- и карбометоксигрупп в сополимерах III на их фиксирующие свойства по отношению к кислотным красителям *

Бланк-фильм с фиксатором	R	Содержание, мол.-%		Фиксирующие свойства				
		стирола в реакционной смеси	стирольных звеньев в сополимере III	разрешающая способность R, штр./мм			вымываемость красителя из бланк-фильма в содовом растворе	
				перенос			изображение	раствор
I	II	III	изображение	раствор				
III	H	100	100	80	80	80	Сохранилось То же	Бесцветный То же
		88	90	80	80	80		
	CH ₃	80	85	80	80	80	» » » »	» » » »
				80	80	80		
	H	65	65	80	75	70	» »	Слабо окрашен
				80	80	80		
	CH ₃	58	60	60	55	55	» »	Бесцветный Слабо окрашен
				80	80	75		
H	33	40	60	55	50	» » Размыто	Бесцветный Интенсивно окрашен	
			80	80	80			
Желатина	—	—	45	30	—	Слегка размыто Вымыто полностью	Слабо окрашен Интенсивно окрашен	

* Определение по красителю Прямой розовый светопрочный С.

ного переноса. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что если адсорбция красителя на аммониевой группе произошла, то вытеснение его рядом стоящей карбоксильной группой затруднено. Факт этот подтверждает также высказанное ранее [2] предположение, что основной причиной расплывания красителя в желатиновых слоях является наличие в них набора активных групп различной основности.

При проведении опыта в более жестких условиях (в щелочной среде) краситель вытесняется.

Полученные данные позволяют произвести лишь сравнительно грубое разделение отдельных соединений по их фиксирующей способности.

Для выявления более тонких различий были поставлены следующие опыты. На подготовленных к гидротипному переносу желатиновых слоях, содержащих эквивалентные по числу аммониевых групп на единицу веса желатины (0,8·10⁻³ г-экв.* на 1 г желатины) количества соединений III с различным содержанием стирольных звеньев, в обычных условиях гидротипного переноса были получены оттиски с одинаковых исходных матриц, окрашенных в растворе красителя Прямого розового светопрочного С. Матрицы были изготовлены дубящим проявлением равномерно засвеченной со стороны основы матричной пленки.

Полученные оттиски использованы затем в качестве «вторичных матриц» при контактировании с другими исследуемыми слоями. Продолжительность контрактирования составляла одни сутки при повышенной влажности и 55° С.

* В качестве грамм-эквивалента был принят эквивалентный вес элементарного звена сополимера, содержащего одну аммониевую группу.

Предварительными опытами было установлено, что в этих условиях контактирования происходит равновесное распределение красителя между одинаковыми слоями. Можно было поэтому предполагать, что в различающихся между собой слоях краситель будет распределяться пропорционально степени закрепления его в слое.

На цветном денситометре ЦД-7 определяли плотности «вторичных матриц» до и после контактирования ($D_{ст}$ и $D_{ост}$); для контроля измеряли также плотности оттисков со «вторичных матриц» ($D_{от}$). Измерения проводили в 8—10 точках на участке 35-мм пленки длиной 10 см; вычисляли средние значения плотности.

На основании полученных данных для каждой комбинации слоев был вычислен «коэффициент распределения», под которым в данном случае подразумевается отношение величин $D_{ост}/D_{ст}$, характеризующее относительную степень закрепления красителя в исходном слое. Результаты расчетов приведены в табл. 3, где по горизонтали отложены слои, использовавшиеся в качестве «вторичных матриц», а по вертикали — в качестве бланкфильмов.

Таблица 3

Распределение красителя между желатиновыми слоями в зависимости от относительного содержания активных групп фиксатора в сополимере

Бланкфильм	Вторичная матрица								
	$D_{ост}/D_{ст} \cdot 100, \%$								
	100	90	85	65	60	40			
	I		III						
		R—H	R—CH ₃	R—H	R—CH ₃	R—H	R—CH ₃	R—H	
I	50		40	30	15	25	10	20	—
100% III									
90% R—H			65	—	50	—	20	—	—
85% R—CH ₃		80	—	—	45	—	10	—	—
65% R—H	100	—	100	—	50	—	—	35	—
R—CH ₃	—	80	—	60	—	50	—	—	—
60% R—H	100	—	100	—	—	—	45	—	15
R—CH ₃	—	80	—	65	—	70	—	55	—
40% R—H	100	—	100	—	90	—	90	—	55

Как следует из табл. 3, закрепляющая способность слоя падает по мере накопления в фиксаторе свободных карбоксильных и в несколько меньшей степени — карбметоксигрупп.

Однако при сравнении таким способом слоев, содержащих либо сополимеры III (R—CH₃), либо сополимеры с R—H, полученные омылением III, наблюдается заметно большая закрепляющая способность в случае сополимеров с эфирными группами (табл. 4).

Приведенные опыты достаточно четко выявляют специфичность действия кислотных групп и подтверждают высказанное предположение, что понижение закрепляющего действия полимеров с карбоксильными группами действительно связано главным образом с кислотно-основным взаимодействием их с аммониевыми группами.

В случае соединений с карбметоксигруппами положение менее ясное. Как указывалось выше, непосредственное электронное влияние карбметоксигруппы на аммониевую в этих соединениях маловероятно.

Нельзя было исключить возможность того, что наблюдаемое уменьшение фиксирующих свойств связано просто с частичным омылением

Таблица 4

Распределение красителя между желатиновыми слоями в зависимости от вида сополимера *

Бланкфильм	Вторичная матрица				
	Содержание стирольных звеньев, %				
	60		40		
	R—CH ₃	R—H	R—CH ₃	R—H	
60%	R—CH ₃	55	25	—	—
	R—H	80	45	—	—
40%	R—CH ₃	—	—	45	25
	R—H	—	—	70	55

* $D_{ост}/D_{ст} \cdot 100$.

эфирных групп, проходящим в условиях продолжительного контактирования в кислой среде при повышенной температуре.

Для проверки этого предположения окрашенные «вторичные матрицы» с соединениями III (R—CH₃) выдерживали 24 час. при 55° С в кислом размачивающем растворе, применяемом при гидротипном переносе, после чего сушили и опускали в раствор соды параллельно с необработанными полосками этих же окрашенных «матриц». Наблюдение через сутки показало, что краситель прочно держится в слое, но через трое суток содовые растворы в пробирках с «матрицами», обработанными предварительно в кислом растворе, слегка окрасились, в то время как контрольные по-прежнему оставались бесцветными. Следует, однако, указать, что окраска растворов была все же значительно слабее, чем в случае необработанных специально кислотой «матриц» с соединениями III (R—H).

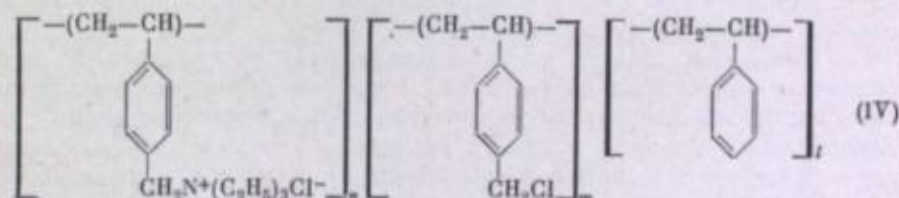
Это говорит о том, что если омыление во время контактирования и происходит, то лишь в очень слабой степени, и вряд ли им одним можно объяснить наблюдаемый параллелизм снижения закрепляющей способности с ростом числа карбоксильных и карбметоксигрупп.

Более вероятными представляются два следующих возможных эффекта:

а) удаление аммониевых групп полимера друг от друга из-за нахождения между ними дополнительного винилового звена или звеньев акриловой кислоты и

б) чисто электростатическое влияние отрицательных карбметоксигрупп, препятствующее подходу аниона красителя к аммониевой группе или группам.

Для проверки влияния расстояния между аммониевыми группами фиксатора синтезирован аналог соединения I, в котором была аминирована лишь часть стирольных звеньев:



с отношением $(l+m)/n=4:1$, т. е. с 20% аммониевых групп.

Испытания желатинового слоя с соединением IV показали, что по резкости оттиска и размываемости его в содовом растворе этот слой практи-

Таблица 5

Распределение красителя между желатиновыми слоями при длительном контакте в зависимости от расстояния между аммониевыми группами

Бланк-фильм	Вторичная матрица		
	$D_{\text{ост}}/D_{\text{ит}} \cdot 100\%$		
	I	Ia*	IV
I	55	30	25
Ia	75	55	30
IV	95	85	50

* Вдвое меньшее количество фиксатора I в слое.

чески не отличается от слоев с соединением I, введенным в обычном в вдвое меньшем количестве на 1 г желатин, но при длительном контактировании этих слоев большая часть красителя оказывается в слоях с фиксатором I (табл. 5).

Таким образом, можно считать, что увеличение расстояния между аммониевыми группами в самом фиксаторе действительно сказывается на его закрепляющей способности.

В то же время при длительном контактировании слоев IV и III ($R-CH_3$) — с содержанием аммониевых групп в последнем около 40% — краситель распределяется между ними примерно в равных количествах, лишь с некоторым преимуществом для соединения III (табл. 6), несмотря на то что расстояние между аммониевыми группами в IV более чем в два раза превосходит таковое в образце III.

По-видимому, в случае соединения III значительную роль все же играет влияние электроотрицательности карбметоксигрупп. Это подтверждается также относительной близостью свойств слоев с образцами III, содержащими 40 и 60% звеньев с аммониевыми группами, несмотря на то что в последнем случае около половины таковых вообще находится рядом.

Таким образом, можно утверждать, что снижение закрепляющих свойств соединений типа III по мере накопления звеньев с карбметоксигруппами связано, с одной стороны, с увеличением расстояния между аммониевыми группами, а с другой — с усилением влияния отрицательно заряженных групп, ослабляющего в какой-то мере электростатическое притяжение между анионом красителя и катионными группами фиксатора. В случае соединений III ($R-H$) преимущественное влияние оказывает кислотно-основное взаимодействие между карбоксильными и аммониевыми группировками, как внутри-, так и межмолекулярное, с образованием, по-видимому, своего рода бетаиновых связей. Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. Сравнение свойств слоев бланкфильма, содержащих в качестве фиксаторов кислотных красителей хлористый поливинилбензилтриэтиламмоний и сополимеры хлористого винилбензилтриэтиламмония с акриловой кислотой или ее эфиром с различным соотношением компонентов, показывает, что накопление в сополимере акрильных и в меньшей степени эфирных звеньев приводит к ухудшению закрепляющей способности.

2. В случае сополимеров с эфиром акриловой кислоты это ухудшение объясняется с одной стороны, увеличением расстояния между аммониевыми группировками, а с другой — накоплением в слое электроотрицательных группировок, препятствующих подходу анионов красителя.

Таблица 6

Распределение красителя между слоями, содержащими сополимеры III и IV*

Бланкфильм	Вторичная матрица		
	III ($R-CH_3$)		IV
	60%	40%	
III ($R-CH_3$)	55	45	40
IV	75	65	50

* $D_{\text{ост}}/D_{\text{ит}} \cdot 100$.

3. В случае сополимеров с самой акриловой кислотой наблюдаемый эффект объясняется главным образом непосредственным взаимодействием между карбоксильными и аммониевыми группами, как внутри-, так и межмолекулярным, с образованием, по-видимому, своего рода бетаино-подобных связей, к которому, кроме того, добавляется действие двух указанных выше факторов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н. В. Пругло, Н. С. Спасокукоцкий, С. А. Бонгард, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, 10, 360.
- [2] Н. В. Пругло, С. А. Бонгард, Н. С. Спасокукоцкий, там же, 1966, 11, 194.
- [3] С. А. Бонгард, Н. С. Спасокукоцкий, Н. В. Пругло, там же, 1965, 10, 286.

С. А. БОНГАРД, Н. В. ПРУГЛО, Н. С. СПАСОКУКОЦКИЙ

ПРЕИМУЩЕСТВА ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ОСНОВАНИЙ В КАЧЕСТВЕ ФИКСАТОРОВ В ГИДРОТИПИИ

Известно, что одной из основных причин потери резкости при гидротипном способе печати цветных фильмов является боковая диффузия красителей в увлажненном приемном желатиновом слое бланкфильма при переносе красителей с матриц. Величина диффузионного пути красителей в направлении, параллельном поверхности слоя, зависит от многих факторов — свойств красителей, способа обработки бланкфильма перед переносом, условий гидротипного переноса и свойств самого приемного слоя бланкфильма [1].

При соблюдении известных условий можно обеспечить достаточно малое расплывание красителя при переносе одного частичного цветоделенного изображения. Однако при применении желатиновых приемных слоев не удается сохранить резкость этого изображения при дальнейшем размачивании бланкфильма и последовательном переносе с двух других матриц, что необходимо для получения трехцветного изображения. Сохранение резкости отдельных частичных изображений, перенесенных в первую очередь, достигается лишь при введении в приемный слой бланкфильма специальных веществ — фиксаторов, способствующих закреплению красителей в этом слое.

Диффузия кислотных гидротипных красителей в желатиновом слое бланкфильма при переносе осложнена химическим взаимодействием их анионов с основными группами боковых цепей молекул желатин, которые обратимо связывают эти анионы и таким образом влияют на скорость диффузии и величину диффузионного пути красителей. Введение в желатиновый слой соединений, содержащих в молекуле активные основные группы, должно способствовать лучшему закреплению и уменьшению расплывания красителей в слое. В последние десятилетия появилась довольно обширная литература, посвященная выбору таких веществ. Краткий обзор патентов дан в статье [2]. В подавляющем большинстве патентов и публикаций, в том числе и в известных работах ЛОЦФ, НИКФИ и Казанского филиала НИКФИ, для этой цели предлагаются в основном полимерные азотсодержащие соединения.

Следует, однако, отметить, что несмотря на большое количество фиксаторов, описанных в патентной литературе, выбор вещества, пригодного

для промышленного применения при гидротипной печати, представляет значительные трудности. Дело в том, что к фиксаторам гидротипных красителей, помимо основного требования о повышении резкости оттиска, предъявляется целый комплекс других требований. Последние связаны с необходимостью введения вещества в светочувствительный приемный слой и со спецификой применения бланкфильма при гидротипной печати: достаточная растворимость в воде или в водно-спиртовых растворах, отсутствие вредного влияния на оптические, фотографические и физико-механические свойства слоя. Особенно важна также неспособность фиксаторов диффундировать в набухшем желатиновом слое, так как диффузия даже незначительного количества фиксаторов из бланкфильма в матрицу при их контактировании приведет к быстрому выводу матрицы из строя вследствие «запирания» в ней красителя.

Выполнение перечисленных основных требований принципиально может быть достигнуто путем применения как полимерных соединений, так и веществ неполимерного строения, содержащих в молекуле соответствующие активные основные группы. Выбор между этими двумя типами веществ не может быть сделан априори.

Хорошо известно, что в практике производства фотографических материалов закрепление красителей или других соединений в желатиновых светочувствительных слоях (обеспечивающее практически полное отсутствие диффузии их из одного слоя в другой), как правило, осуществлялось без применения специальных полимерных веществ. Так, например, при получении цветного изображения по способу «Гаспарколор» кислотные красители закреплялись с помощью вводимых в светочувствительный слой гетероциклических оснований, дающих с ними нерастворимые осадки. Диффузоустойчивость компонент цветного проявления достигается путем введения в их молекулу длинного алифатического остатка с числом углеродных атомов, превышающим 12, и т. п. [3]. В связи с этим при изыскании фиксаторов для гидротипии нами изучались возможность применения как полимерных, так и неполимерных веществ. Был опробован ряд аминокислотных соединений неполимерного строения.

Изучены возможности применения следующих принципов закрепления красителей с помощью мономерных соединений.

1. Образование в слое нерастворимых продуктов взаимодействия фиксаторов с красителями.

2. Введение веществ, содержащих активные основные группы, в виде соединений, не диффундирующих в желатиновом геле благодаря наличию в их молекуле длинного алифатического остатка.

3. Введение бифункциональных соединений, закрепляющихся в слое в процессе взаимодействия их активных групп с молекулами желатины.

Из группы веществ, предположительно способных к образованию нерастворимых соединений с кислотными красителями, были испытаны различные гетероциклические основания — производные хинолина, пиридина, тиазола и бензотиазола.* Оказалось, однако, что из этих соединений способностью осаждать красители обладают только соли β -нафтохинолина. Такие соли, содержащие низкомолекулярные алифатические остатки (метилаты и этилаты), очень легко диффундируют в желатиновых слоях и уже по этой причине непригодны в качестве гидротипных фиксаторов. Соединения, содержащие более тяжелые остатки (например, октилхлорид, октилнитрат, додецилперхлорат), не обладали значительной диффузией в слое. Однако проведенные опыты показали практическую неприменимость и этих веществ. Осаждение ими красителей происходило в тон-

* Вещества были предоставлены Н. Ф. Турицкой (Лаборатория органического синтеза НИКФИ).

ком поверхностном участке приемного слоя, что сильно затрудняло перенос красителя из матрицы. Несмотря на относительную диффузоустойчивость, при неоднократном контактировании некоторое количество указанных соединений диффундировало из приемного слоя в матрицу и вызывало практически полное «запирание» красителя в ней.

Из веществ, содержащих в молекуле активные основные группы и углеводородные остатки, препятствующие диффузии, были изучены алифатические амины и четвертичные соли аммониевых оснований.

Испытания алифатических аминов с различной длиной углеводородной цепочки показали, что сравнительно низкомолекулярные соединения (нонилзамин, динизопентиламин) очень легко диффундируют, тогда как соединения с достаточно длинным алифатическим остатком (октадециламин) плохо растворяются даже в водных растворах кислот и поэтому не совмещаются с желатиной, образуя матовые слои.

Интересно отметить, что введение додецильного остатка, наличие которого считается достаточным для предотвращения диффузии компонент цветного проявления из одного слоя многослойной пленки в другой, не обеспечивало устранения диффузии испытанных соединений из бланкфильма в матрицу. Это, с одной стороны, свидетельствует о влиянии на способность вещества к диффузии в желатиновом слое не только алифатического остатка, но и строения всей молекулы, с другой — подчеркивает особо жесткие требования к диффузоустойчивости фиксатора гидротипных красителей.

Несмотря на выявившуюся практическую неприменимость указанных веществ, была проверена их способность закреплять красители в слое бланкфильма. Ни в одном случае, даже при введении в слой недиффундирующего октадециламина, не было обнаружено повышения резкости оттиска при гидротипном переносе. Этот факт представляет определенный интерес для выяснения природы закрепляющего действия, так как полимерные вещества, содержащие первичные аминогруппы, проявляют весьма сильное фиксирующее действие.

Более благоприятные результаты были получены с хорошо растворимыми в воде четвертичными солями аммониевых оснований — «инвертными мылами». Испытания четырех подобных соединений (диметилдодецилбензиламмонийхлорид, диметилдодецилоксиэтиламмонийхлорид, триэтилдодециламмонийбромид и три- β -оксиэтилдодециламмонийбромид) показали наличие у них фиксирующих свойств. Они хорошо совмещались с желатиной и не диффундировали из бланкфильма в матрицу при переносе.

Применение таких соединений оказалось, однако, затруднительным вследствие их вуалирующего действия на фотографическую эмульсию. Было установлено, что вуалирующее действие обусловлено наличием в молекуле фиксатора длинного алифатического остатка (например, тетраметиламмонийбромид, введенный даже в больших количествах, совершенно не вуалировал эмульсию). Вуалирующее действие подобных соединений, так же как и наблюдавшееся при их введении ухудшение адгезии эмульсионного слоя к подложке, связано, очевидно, с их поверхностно-активными свойствами.

В проведенных нами опытах удалось снизить вуаль до допустимых значений лишь при применении весьма сильных антивуалирующих веществ, в частности 1-фенил-5-меркаптотетразола. При этом значительно уменьшалась и светочувствительность эмульсии.

Из веществ, содержащих функциональные группы, способные к взаимодействию с молекулами желатины, были испытаны эпоксидные и диэпоксидные соединения с основными аминогруппами в молекуле. В последнее время эпоксидные соединения нашли промышленное применение в качестве дубителей желатиновых слоев. Естественно было предполо-

Фиксирующее действие некоторых аминосоединений

Вещество	Формула	Молекулярный вес	Фиксирующее действие	Примечание
β,γ-Эпоксипропиладипропиламин	$(C_3H_5)_2N-CH_2CH-CH_2$ 	129	—	Закрепляется в слое в очень незначительном количестве
Ди-(β,γ-эпоксипропил)-бутиламин	$C_4H_9N-CH_2-CH-CH_2$ 	185	—	То же
Октадециламин	$C_{18}H_{37}NH_2$	269	—	Плохо растворимо
Додецилнитрат β-нафтохинолина		441	—	Диффундирует в слое
Триэтилдодециламмоний-бромид	$C_{12}H_{25}N(C_2H_5)_3Br$	434	+	Вуалирует, плохое держание слоев

жить, что эпоксидные соединения, обладающие способностью закрепляться в слое, могут оказывать фиксирующее действие по отношению к гидротинным красителям при условии наличия в их молекуле основных аминных групп. Нами был испытан ряд аминсодержащих эпоксидных соединений (β, γ-эпоксипропил)-2-иминопиридин; (β, γ-эпоксипропил)-диэтиламин; ди-(β, γ-эпоксипропил)-этиламин; ди-(β, γ-эпоксипропил)-пропиламин; ди-(β, γ-эпоксипропил)-бутиламин; ди-(β, γ-эпоксипропил)-диэтиламинный хлорид.* При испытании указанных соединений путем введения в желатиновый слой в количестве 10—20% от веса желатины фиксирующего действия по отношению к гидротинным красителям ни в одном случае обнаружено не было — разрешающая способность оттиска не повышалась. Вместе с тем испытанные диэпоксидные соединения, как правило, оказывали сильное дубящее действие.

Можно, по-видимому, предположить, что и моноэпоксидные соединения в известной степени закреплялись в слое. Отсутствие фиксирующего действия при этом связано с тем, что количество веществ, необходимых для достаточно сильного дубления и связанное в результате химического взаимодействия веществом слоя, слишком мало с точки зрения увеличения содержания в слое активных по отношению к красителям группировок.

Как показали наши дальнейшие работы, для закрепления красителей в приемном слое бланкфильма требуется создание в этом слое довольно значительной концентрации дополнительных активных центров — $\sim 1 \times 10^{-3}$ г-экв./г желатины [4]. Ввиду этого возможность применения сильных дубителей одновременно в качестве фиксаторов представляется ограниченной. Создание значительной концентрации этих веществ в слое может привести к его сильному передублению и вследствие этого — к практической непригодности. Более перспективно применение этих соединений в качестве дубителей совместно с другими фиксаторами.

В Казанском филиале института была сделана попытка применить в качестве фиксаторов производные бигуанидина. Эти вещества вводились в слой методом купания пленки в соответствующем растворе с последующим закреплением путем образования нерастворимых комплексов солей меди, которые повышали разрешающую способность оттиска. Соли, однако, оказались практически непригодными, поскольку при переносе происходят растворение медных комплексов и диффузия бигуанидина в матрицу, а это вызывало «запирание» последней [5].

Таким образом, испытания большого числа разнообразных по строению низкомолекулярных аминсоединений (табл. 1) не дали удовлетворительных результатов. С некоторыми из этих веществ принципиально удается достичь закрепления красителя в желатиновом слое, но изыскание вещества, пригодного для практического применения, связано с дальнейшими трудностями и вряд ли целесообразно.

При использовании высокомолекулярных полимерных веществ многие трудности, связанные с достижением закрепления красителей в приемных слоях, относительно легко устраняются и как показал опыт, появляются возможности такого варьирования свойств фиксаторов, которое позволяет достигнуть оптимальных технических результатов. Многие полимеры при среднем молекулярном весе около 20 000 и практически достижимой небольшой степени полидисперсности (это, как правило, продукты полимеризации) при весьма жестких испытаниях — до 100 контактирования с матрицей — не диффундировали в нее и не вызывали заирирования красителей. Здесь, однако, большее значение приобретает вопрос совместности фиксатора с желатиной. Иногда это вызывает затруднения (например, с хлористым поливинилбензилтриэтиламмонием).

* Указанные вещества были представлены нам Т. В. Красновой.

но, варьируя условия получения полимера и его введения в желатину, нам удалось в большинстве исследованных случаев получить оптически однородные смеси с желатиной.

Фиксирующими свойствами, точнее, способностью препятствовать расплыванию кислотных красителей в приемном слое бланкфильма при гидротинном переносе обладают полимерные азотсодержащие вещества весьма разнообразного строения, различающиеся также и по основности активных аминных групп.

Из обширной патентной литературы и опыта нашей работы можно назвать, например, следующие вещества: полиаминосакхарид хитозан с первичными аминными группами; полиэтиленимины с вторичными аминными группами; поли-2-винилпиридин с третичным азотом в гетероциклическом ядре; сополимер метакриловых эфиров диэтиламиноэтанола и триэтил-оксиэтиламмонийэтилсульфата, хлористый поли-4-винилбензилтриэтиламмоний — четвертичные аммониевые основания:

Вещество	«Эквивалентный вес»
Полиэтиленимин $(-CH_2-NH-CH_2-)_n$	43
Поли-2-винилпиридин $(-CH_2-CH-)_n$ 	105
Хитозан 	186
Хлористый поливинилбензилтриэтиламмоний $(-CH_2-CH-)_n$ 	253

Вещество	«Эквивалентный вес»
Сополимер метакриловых эфиров диэтиламиноэтанова и триэтил-оксидиламмонийметилсульфата $\left[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)- \right]_m \left[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)- \right]_n$ $\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5-\overset{+}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \\ \text{SO}_3\text{CH}_3 \end{array}$	281
Поли-(N-метил-2-винилпиридиний- <i>n</i> -толуолсульфонат) $\left(-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)-\text{CH}- \right)_n$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \\ \\ \text{N}^+-\text{CH}_3 \end{array}$	291

Все эти вещества значительно снижают расплывание красителей и существенно повышают резкость гидротипного изображения. Так, при одинаковой задубленности слоев (набухаемость около 200%) с матрицы мира с частотами до 90 штр/мм на желатиновом слое раздельно передается 40—30—25 штр/мм (с существенным уменьшением при трехкратном переносе), а на слоях с указанными фиксаторами — 70—80 штр/мм.

Проведенные эксперименты показали, что для эффективного фиксирующего действия эти вещества должны вводиться в слой в количествах, обеспечивающих создание примерно одинакового содержания дополнительных активных центров в нем. Это количество составляет приблизительно $1 \cdot 10^{-3}$ г-экв./г желатины. Грамм-эквивалент фиксатора — условная величина, равная эквивалентному весу элементарного звена цепи полимера, содержащего одну активную амино- или аммониевую группу. При этом содержание активных групп фиксатора в слое примерно соответствует концентрации активных групп самой желатины. Такая концентрация дополнительных активных групп достигается в случае испытанных полимерных фиксаторов при введении их в количестве 15—25% от веса желатины (при применении бромистого триэтилоктадециламмония (эквивалентный вес 434) необходимо ввести 40—50% от веса желатины). Естественно, что емкость приемного слоя по отношению к кислотным красителям при этом возрастает. В наших опытах по прямому определению емкости задубленных в бихромат-сульфитном растворе желатиновых слоев, содержащих полимерные фиксаторы в указанных выше количествах, это увеличение составило 0.5—0.8 г-экв. красителя на 1 г слоя [6].

Конечно, увеличение емкости приемного слоя способствует гидротипному переносу красителя из матрицы и его закреплению в слое. Однако одним лишь этим фактором нельзя объяснить наблюдающийся эффект фиксации красителя (значительное снижение расплывания, повышение резкости отиска и т. п.).

Проведенные нами эксперименты и элементарные расчеты показали, что при получении красочного отиска с оптической плотностью около 2.5 (практически наибольшая плотность гидротипного изображения) емкость желатинового приемного слоя толщиной около 10 мкм используется лишь на 10%, т. е. запаса емкости самого желатинового слоя достаточно для расположения трех цветоделенных изображений на глубине порядка 3 мкм. Вместе с тем, во всех случаях при гидротипном переносе на чисто желатиновые слои наблюдается диффузия красителя по всей толщине.

При введении фиксатора диффузионный путь красителя в бланкфильме сокращается. В ряде случаев красители концентрируются в тонком поверхностном слое бланкфильма с четкой границей, что хорошо видно на микросрезах слоя.

По-видимому, решающее значение при этом имеет создание в приемном слое большой концентрации регулярно расположенных, дополнительных

активных центров примерно одинаковой активности. В этой связи следует подчеркнуть установленные преимущества применения полимерных соединений.

Как отмечалось выше, нам не удалось обнаружить фиксирующего действия октадециламина при введении его в слой в соответствующих количествах. Вместе с тем, хитозан, содержащий первичные аминогруппы, является хорошим фиксатором. Аналогичное явление наблюдалось с производными пиридина — мономерные соединения не обладали в слое фиксирующими свойствами, в то время как поли-2-винилпиридин и продукты его алкилирования хорошо фиксируют кислотные красители. Это является дополнительным указанием на то, что существенную роль играет не только наличие основных групп в молекуле, но и регулярность их расположения в цепи полимера.

Все указанные выше полимерные вещества различного строения повышают резкость гидротипного отиска, однако более детальные исследования позволяют обнаружить некоторые, зачастую существенные различия в их действии.

В зависимости от характера вещества (в первую очередь степени основности и частоты расположения активных групп) изменяется прочность закрепления красителей. Это обнаруживается при обработке слоя щелочными растворами, при взаимном контактировании слоев, содержащих различные фиксаторы, при наблюдении глубины проникновения различных красителей в приемный слой.

Так, из слоев с хитозаном и поли-2-винилпиридином красители в щелочной среде вымываются, изображение мира расплывается; в слоях с хлористым поливинилбензилтриэтиламонием такого расплывания не наблюдается. При переносе на приемные слои с хитозаном и поли-2-винилпиридином Прямой розовый светопрочный С (краситель, содержащий 4 сульфогруппы) располагается в тонком поверхностном слое, но красители с двумя сульфогруппами (Кислотный голубой О) и одной (Кислотный оранжевый) проходит через содержащий фиксаторы верхний защитный слой и далее диффундируют на всю глубину нижнего желатинового слоя без фиксаторов. В случае фиксаторов с четвертичными аммониевыми группами все красители концентрируются в защитном слое с четкой границей [7]. Также установлено различное влияние исследованных веществ на фотографические и некоторые физико-механические свойства бланкфильма, технологические особенности их введения в приемный слой.

Т а б л и ц а 2

Свойства поли-2-винилпиридина и некоторых его производных

Фиксатор в слое	Содержание в желатине, вес. %	Набухаемость слоя, %	R отиска, штр/мм, при			Вымываемость красителя	Фотографические свойства		
			1-м переносе	2-м переносе	3-м переносе		S	γ	D ₅₀
Без фиксатора . . .	—	180	40	30	25	Вымывается	2.3	2.20	0.02
Поли-2-винилпиридин	12.5	180	75	70	70	То же	4.3	1.90	0.02
То же, 15% пиридиневых групп . .	15.9	200	75	75	75	Не вымывается	1.8	2.10	0.03
То же, 50% пиридиневых групп . . .	23.8	200	75	75	75	То же	4.0	2.10	0.05
Поли-N-метил-2-винил-пиридиний- <i>n</i> -толуолсульфонат	34.9	200	75	75	75	» »	3.6	1.90	0.07

Большое разнообразие пригодных по основным показателям полимерных веществ позволяет производить выбор наиболее оптимального по всем показателям фиксатора для конкретного его применения. Вместе с тем синтетическими приемами можно модифицировать свойства ряда веществ в требуемом для нас направлении. В качестве иллюстрации рассмотрим ряд производных поли-2-винилпиридина (табл. 2).

Поли-2-винилпиридин повышает резкость оттиска, но линии отпечатка миры не очень четкие, краситель вымывается из слоя щелочным раствором; он несколько снижает светочувствительность и коэффициент контрастности фотографических эмульсий.

Четвертичная соль этого соединения — поли-N-метил-2-винилпиридиний-*n*-толуолсульфонат — прочно закрепляет красители в слое, четкость линий меры в оттиске значительно выше, однако она оказывает вуализующее действие при введении в эмульсию. Варьированием числа пиридиниевых групп в цепи полимера удается добиться оптимальных результатов. Установлено, что алкилирование 15—20% гетероциклических ядер обеспечивает хорошее закрепление красителей в слое и отсутствие заметного влияния на фотографические свойства слоя [4].

В других соединениях требуемый эффект может быть достигнут подбором соответствующего расстояния между активными группами и введением дополнительных групп в молекулу полимера [8].

Приведенные результаты экспериментального исследования достаточно определенно показали ряд преимуществ применения полимерных веществ для закрепления красителей в желатиновых фотографических слоях, из которых в первую очередь следует отметить:

- 1) практическое отсутствие диффузии в слое при определенном молекулярном весе и небольшой полидисперсности;
- 2) относительно высокий удельный вес и регулярность расположения активных основных групп в цепи полимера;
- 3) возможность применения веществ различной активности и в ряде случаев целенаправленной модификации их свойств.

Для фиксирования гидротипных красителей нам представляется наиболее целесообразным применение веществ с большой закрепляющей способностью, в частности, содержащих четвертичные аммониевые группы пировки.

В других возможных случаях требования к фиксаторам могут быть иными. Для закрепления фильтровых красителей предпочтительней по-видимому, применение фиксаторов, позволяющих вымывать краситель из слоя при фотографической обработке. То же самое относится и к фиксаторам красителей для противоореальных слоев.

Подчеркивая преимущества применения полимерных веществ, следует, однако, иметь в виду, что выбор оптимального вещества является сложной задачей и требует большой работы, так как совокупность требований, связанных с фотографическим применением фиксаторов, весьма многообразна.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] К. В. Чмутов, А. В. Бромберг, ЖПХ, 1949, 22, 261.
- [2] С. А. Бонгард, Н. С. Спасокукоцкий, Н. В. Пругло, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, 10, 286.
- [3] W. Schneider, Fortschr. Phot., 1944, 3, 180.
- [4] Н. В. Пругло и др., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, 10, 43.
- [5] Г. П. Бенинг и др., Тр. НИКФИ, 1962, вып. 46, 36.
- [6] Н. В. Пругло, С. А. Бонгард, Н. С. Спасокукоцкий, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1966, 11, 194.
- [7] Н. В. Пругло, Н. С. Спасокукоцкий, С. А. Бонгард, там же 1965, 10, 360.
- [8] С. А. Бонгард, М. И. Виницкая, А. Н. Евдокимов-Скопский, Н. С. Спасокукоцкий, наст. сб., стр. 45.

II. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ ОСНОВЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Е. К. ПОДГОРОДЕЦКИЙ

ПУТИ ТЕХНИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА ОСНОВЫ КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ

Широкое развитие производства кинофильмов в СССР требует все возрастающего количества киноплёнок. Помимо увеличения количества выпускаемых кинофотоплёнок, выдвигаются требования к значительному повышению их качества, так как с развитием техники повышаются требования и к используемым материалам.

Наиболее распространенным во всех странах мира типом безопасной основы кинофотоматериалов является в настоящее время плёнка из высокоацетиленованной целлюлозы, называемая триацетатной основой. Триацетатная основа по своим физико-механическим свойствам несколько уступает основе из нитроцеллюлозы, что обусловлено природой самого полимера, поэтому она не может удовлетворить всем требованиям, предъявляемым в настоящее время к различным сортам кинофотоматериалов. Это вызвало необходимость дальнейших исследований как в направлении модификации используемого частично гидролизованного триацетата целлюлозы (ТАЦ) с количеством связанной уксусной кислоты 60.0—64.0% с целью улучшения его свойства, так и в направлении изыскания новых, более совершенных плёнообразующих полимеров.

Необходимо отметить, что частично гидролизованный ТАЦ отечественного производства обладает еще рядом существенных недостатков, основным из которых является его неполная растворимость в смеси метиленахлорида с метанолом, что приводит к образованию в растворе гелеобразных частичек, затрудняющих фильтрацию растворов, ухудшающих поверхность оливаемой плёнки и ее физико-механические свойства. Наличие гелеобразных частичек в растворе приводит к образованию дефектов на поверхности основы, что отражается на качестве полива фотоземлемой плёнки. Кроме того, существующие ТУ на частично гидролизованной ТАЦ имеют широкие пределы колебаний отдельных показателей его свойств, что отрицательно сказывается на технологическом процессе изготовления основы и свойствах получаемой плёнки.

Плёнка из частично гидролизованного ТАЦ обладает повышенной хрупкостью по сравнению с плёнкой из нитроцеллюлозы, что, возможно, связано со способностью первого кристаллизоваться, хотя, как известно, кристаллизующиеся полимеры при определенных условиях могут давать эластичные плёнки. Поэтому весьма важным является исследование структуры и свойств плёнок из ТАЦ в зависимости от условий их формирования.

Помимо повышенной хрупкости, что является общим свойством пленки из ТЦА, такие пленки отечественного производства обладают еще рядом недостатков, которые затрудняют изготовление и использование в качестве основы кинофотоматериалов. Недостаточная жесткость триацетатной основы требует специальных технологических мероприятий для устранения скручиваемости кинофотопленок после нанесения на основу светочувствительного слоя, так как скручиваемость пленки вызывает нерезкость изображения при съемке, затруднения при фотообработке и обрывы при прохождении кинокопировальных и кинопроекторных аппаратов.

На скручиваемость пленки существенное влияние оказывает светочувствительный желатиновый слой, свойства которого значительно отличаются от свойств триацетатной основы. Так, триацетатная основа при изменении влажности окружающего воздуха от 0 до 90% обратимо изменяет свои линейные размеры на 0,6—0,8% [1]. Желатиновый светочувствительный слой, снятый с подложки, при этих же условиях имеет необратимую усадку, достигающую до 15—20%. Это говорит о больших напряжениях, возникающих в процессе сушки в желатиновом светочувствительном слое, нанесенном на основу. При повышении влажности этого слоя в нем происходят релаксационные процессы, в результате которых этот слой стремится уменьшить свои размеры, вызывая значительную скручиваемость пленки в сторону светочувствительного слоя. Поэтому одним из важных путей уменьшения скручиваемости кинофотоматериалов является также изыскание соответствующих пластификаторов для светочувствительного слоя, препятствующих возникновению в нем напряжений в процессе сушки.

По прозрачности и цветности растворы и пленки из отечественного частично гидролизованного ТАЦ значительно уступают зарубежным образцам. Все это связано с качеством самого частично гидролизованного ТАЦ. Поэтому одной из основных задач улучшения качества триацетатной основы является совершенствование технологии изготовления самого частично гидролизованного ТАЦ, обеспечивающей получение вполне гомогенных его растворов.

Улучшение свойств триацетатной основы может быть достигнуто также за счет совершенствования технологического процесса ее изготовления. Состав растворяющей смеси, пластификаторы и условия формирования могут оказывать существенное влияние на структуру и свойства отливаемых пленок. Поэтому для нахождения оптимальной технологии изготовления основы с определенными свойствами весьма важным является исследование структуры пленок в зависимости от условий их формирования и нахождения связи между структурными изменениями и свойствами пленок.

Как известно, при растворении полимеров важную роль играет сольватация его активных групп [2]. Жесткость цепей частично гидролизованного ТАЦ в значительной степени обуславливается взаимодействием между полярными группами. Следовательно, состав растворяющей смеси может оказывать влияние на конформацию молекул в растворе и структурообразование пленки в процессе ее формирования. Исследование свойств разбавленных растворов частично гидролизованного ТАЦ в смеси метилхлорида с метиловым спиртом с помощью светорассеяния и вискозиметрии показало, что при приближении метилового спирта внутримолекулярные водородные связи, обусловленные наличием в молекулах ТЦА гидроксильных групп, разрушаются и образуются водородные связи между молекулами ТЦА и метилового спирта. При этом скелетная жесткость молекул ТЦА уменьшается и они сворачиваются в клубки, размеры которых меньше, чем в чистом метилхлориде [3]. С ростом концентрации мети-

лового спирта в растворяющей смеси молекулы ТЦА все больше сольватируются молекулами спирта. Это приводит к растягиванию клубка ТЦА и увеличению его размеров.

Таким образом, путем изменения состава растворяющей смеси возможно в определенных пределах управлять скелетной жесткостью макромолекул ТЦА и, следовательно, влиять на структуру формирующейся пленки.

Основными задачами пластификации триацетатной основы, эксплуатируемой только в стеклообразном состоянии, являются снижение температуры ее хрупкости и увеличение упругой деформации. Раньше существовало мнение, что повышенная хрупкость триацетатных пленок связана с отсутствием соответствующего пластификатора, неограниченно совмещающегося с ТЦА, и если будет найден такой пластификатор, физико-механические свойства пленки значительно улучшатся. Однако исследования показали, что при использовании неограниченно совмещающихся пластификаторов, снижающих температуру стеклования T_g ТАЦ пропорционально введенному их количеству, весь комплекс физико-механических свойств получаемой пленки не может удовлетворять требованиям, предъявляемым к основе кинофотоматериалов. Улучшение некоторых свойств основы при использовании этих пластификаторов достигается лишь при введении их в количествах, которые приводят к снижению других важных показателей, как например прочности, температуры размягчения, предела эластичности пленки и пр.

Несовмещающиеся с ТАЦ пластификаторы типа бутилстеарата лишь при небольших добавках (порядка сотых процента) снижают его T_g . Дальнейшее увеличение количества такого пластификатора не оказывает влияния на T_g [4]. Однако заметное улучшение физико-механических свойств пленки наступает при введении в нее такого пластификатора в количестве, значительно большем, чем это требуется для снижения T_g . При этом резко возрастает усадка пленки и наблюдается некоторое выпотевание пластификатора.

Если рассматривать поведение этих пластификаторов с точки зрения влияния их на структуру пленки, то можно предположить, что неограниченно совмещающиеся пластификаторы, способные давать истинные растворы полимера, препятствуют образованию каркаса из набора вторичных структурных элементов при формировании пленки. При несомещающемся же пластификаторе для придания определенной подвижности образовавшемуся в пленке каркасу из вторичных структурных элементов при нормальной температуре требуется введение значительного количества такого пластификатора, что затрудняет введение технологического процесса и приводит к возникновению неустойчивой структуры, претерпевающей в дальнейшем изменения.

Очевидно, наиболее пригодными для изготовления основы кинофотоматериалов являются ограниченно совмещающиеся пластификаторы, которые, по-видимому, способствуют образованию менее жесткой надмолекулярной структуры за счет внутри- и межпачечной пластификации. При введении таких пластификаторов в состав пленки ее физико-механические свойства мало изменяются, если количество пластификатора в ней меньше, чем это требуется для предельного снижения T_g . При переходе за этот предел такой пластификатор значительно улучшает физико-механические свойства пленки, обеспечивая ее упругие свойства в необходимом интервале температур.

В связи с намечаемым в текущем пятилетии значительным ростом выпуска кинофотопленок одной из важных задач наряду с улучшением свойств триацетатной основы является повышение производительности отливочных машин. Технологический процесс изготовления триацетатной основы осуществляется путем нанесения раствора на жесткую под-

ложку — бесконечную ленту, на которой испаряется около 95% растворителя и происходит формирование пленки.

Исследование давления паров над растворами ТАЦ в смеси метилхлорида с метанолом показало, что при данной температуре давление пара над раствором остается постоянным вплоть до высокой (~60%) концентрации ТАЦ в растворе. Следовательно, до содержания растворителя в растворе ТАЦ в количестве 60% скорость испарения его должна была бы оставаться постоянной, равной скорости испарения чистого растворителя. Непосредственное определение скорости испарения смеси метилхлорида с метанолом из растворов ТАЦ действительно показало, что примерно до 50% ТАЦ, т. е. 80% растворителя, испаряется из раствора при данной температуре со скоростью, прямо пропорциональной времени. Однако скорость испарения несколько ниже таковой для чистого растворителя, что связано, по-видимому, со скоростью диффузии растворителя в слое раствора. Скорость испарения оставшихся 20% растворителя резко замедляется. На основании этих данных можно предположить, что только при повышении концентрации ТАЦ в растворе выше 50% прочность связи полимера с оставшимся растворителем и взаимодействие между макромолекулами полимера или их вторичными структурными образованиями возрастают. Это возрастание резко снижает скорость диффузии растворителя в слое, а это приводит к снижению начальной скорости испарения с поверхности пленки. В этот период может происходить уплотнение поверхностного слоя, еще более препятствующего дальнейшему испарению растворителя [5].

Исходя из этих соображений, представляется возможным путем рационального распределения температуры в отливочной части машины при соответствующей ее реконструкции интенсифицировать сушку нанесенного слоя на ленту и этим значительно повысить производительность отливочной машины. Положительные результаты экспериментальной проверки такого процесса в лабораторных условиях дают основание перейти к более широкой проверке и дальнейшему освоению такого процесса в производственных условиях.

Снятая с ленты отливочной машины пленка еще содержит около 20% растворителя (по отношению к общему весу пленки), и для его удаления она поступает в сушильную камеру, где, проходя по ряду роликов, окончательно высушивается в токе горячего воздуха. Однако, чем меньше растворителя остается в пленке, тем меньше скорость его испарения. Поэтому для окончательного высушивания пленки требуется длительное время и высокие температуры, в связи с чем размеры сушильных камер весьма велики. Повышение производительности отливочной машины влечет за собой необходимость еще большего увеличения габаритов сушильной камеры при существующем режиме ее работы. Кроме того, в сушильной камере пленка проходит под натяжением, создающим транспортующим ее устройством, что приводит к анизотропии свойств основы. Поэтому одной из ближайших задач является изыскание более совершенного метода сушки основы, снятой с ленты отливочной машины с целью интенсификации процесса сушки для уменьшения габаритов сушильной камеры, снятия возникающих в пленке внутренних напряжений и тем самым улучшения ее свойств.

Все более широкое использование кинофотопленок в различных областях народного хозяйства ставит перед химико-фотографической промышленностью требования создания новых сортов пленок с более высокими фотографическими, физико-механическими, оптическими и другими характеристиками. Триацетатная основа по своим свойствам не может удовлетворить эти требования. Поэтому для некоторых сортов кинофотопленок

необходимо использовать основу из других более совершенных полимерных материалов.

Одним из таких материалов является полиэтилентерефталатная (ПЭТФ) основа, используемая за рубежом для выпуска некоторых сортов фотографических пленок.

Полиэтилентерефталатная «лавсановая» основа по своим свойствам значительно превосходит триацетатную. Высокая прочность, малая усадка и другие положительные свойства лавсановой пленки дают возможность получать на ней кинофотоматериалы, удовлетворяющие ряду повышенных требований, предъявляемых к ним для использования в различных областях науки и техники. Некоторые опытные образцы таких фотопленок при проверке получили положительную оценку и могут быть рекомендованы для серийного выпуска. Однако здесь имеется еще ряд трудностей как в технологии получения самой пленки, связанных с освоением нового процесса и оборудования, так и в технологии ее дополнительной обработки. Разработанные рецепты и методы нанесения подслоя и лаковых покрытий на лавсановую пленку обеспечивают адгезионные, антистатические и другие свойства, однако эти свойства еще недостаточно высоки. Поэтому ведутся изыскания более совершенных методов дополнительной обработки лавсановой основы с целью получения более надежных результатов.

Пленка из поликарбоната также частично используется некоторыми зарубежными фирмами в качестве основы фотоматериалов. По прочности эта пленка уступает лавсановой, однако имеет ряд преимуществ по сравнению с триацетатной основой. Поэтому поликарбонатная основа также может найти достаточно широкое применение в производстве некоторых сортов кинофотоматериалов, учитывая, что для ее изготовления может быть использовано существующее оборудование. При разработке технологии изготовления поликарбонатной основы встречаются также некоторые трудности, связанные в особенности с обеспечением хорошей адгезии светочувствительного слоя к поликарбонатной основе. Но эти трудности преодолимы и с развитием производства поликарбонатов работы в этом направлении будут расширяться с целью освоения производства некоторых сортов пленок на поликарбонатной основе.

Необходимо отметить, что на физико-механические свойства пленок существенное влияние оказывает светочувствительный слой, физико-механические характеристики которого значительно отличаются от характеристик основы, вследствие чего после нанесения светочувствительного слоя некоторые свойства фотопленок ухудшаются по сравнению со свойствами самой основы. Поэтому для обеспечения высоких физико-механических характеристик фотопленки в целом необходимо сочетать свойства светочувствительного слоя со свойствами используемой полиэфирной основы, а следовательно, изыскать пути повышения физико-механических свойств светочувствительного слоя.

Хотя лавсановая и поликарбонатная основы значительно превосходят триацетатную и будут использоваться, по-видимому, для выпуска ряда наиболее ответственных сортов кинофотоматериалов, они также не могут полностью удовлетворить требования, выдвигаемые для некоторых сортов фотопленок. Поэтому должны продолжаться изыскания более совершенных полимерных материалов для изготовления основы кинофотопленок.

Таким образом, развитие производства основы кинофотоматериалов намечается по следующим направлениям:

1. Совершенствование технологии производства триацетатной основы и улучшение ее свойств путем:

а) повышения требований к используемому частично гидролизованному ТАЦ и модификации его свойств;

б) использования рациональной рецептуры раствора как в отношении состава растворяющей смеси, так и пластифицирующих добавок на основании исследования свойств растворов, а также структуры и свойств получаемой пленки;

в) усовершенствование технологии изготовления основы, обеспечивающей повышение ее упругих свойств, плоскостности, равномерности по толщине и оптической однородности поверхности в результате создания оптимальных условий формирования пленки из раствора, дополнительной ее сушки и терморелаксации;

г) разработки и внедрения нового, более совершенного оборудования для изготовления триацетатной основы, обеспечивающего высокое качество основы при существенно повышенной производительности.

2. Развитие технологии изготовления полиэтилентерефталатной основы, включая:

а) разработку оптимальных технических требований к полиэтилентерефталату, предназначенному для изготовления пленок;

б) освоение оборудования и технологии изготовления полиэтилентерефталатной пленки высокого качества;

в) совершенствование технологии подслаивания и лакировки этой пленки для использования ее в качестве основы кинофотоматериалов.

3. Изыскание новых типов подложки на базе синтезированных новых пленкообразующих полимеров.

4. Изыскание более совершенных полимерных материалов для различных лаковых покрытий, в том числе для антистатических, обладающих определенной электропроводностью, не зависящей от внешних условий.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Е. К. Подгородецкий, В. Г. Тимофеева, Тр. НИКФИ, 1958, 27, вып. 4, 43.
- [2] Д. В. Жарновский. Физико-химические исследования целлюлозы и эфиров. Минск, 1960, стр. 96.
- [3] Н. П. Закурдаева, М. М. Шагнагонов, Е. К. Подгородецкий, Вестник МГУ, хим. сер., 1966, 4, 000.
- [4] В. Г. Тимофеева, П. В. Козлов, Высокомолекулярное соединение, вып. «Целлюлоза и ее производные», 1963, 167.
- [5] В. Н. Коростылев, П. В. Козлов, Тр. НИКФИ, 1958, 27, вып. 4, 66.

П. В. КОЗЛОВ, А. Н. ПЕРЕЦЕЛКИН

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКАРБОНАТНЫХ ПЛЕНОК И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ПОДЛОЖКИ КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ

Независимо от дальнейшего улучшения качества триацетатных пленок и совершенствования методов их изготовления как основы кинофотоматериалов в последнее время широко развернулись работы по использованию для этих целей новых полимерных веществ. Это вызвано главным образом несоответствием эксплуатационных показателей три-

ацетатной основы современным повышенным требованиям к ряду типов кинофотоматериалов.

Основными недостатками триацетатных пленок являются их повышенная хрупкость [1] и сравнительно большая усадка при фотообработке [2]. Указанные недостатки отсутствуют у таких синтетических полимеров, как основы кинофотопленок, как полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и поликарбонат (ПК) (табл. 1).

Таблица 1

Физико-механические свойства ТАЦ, ПЭТФ и ПК основы [3—6]

Тип основы	Температура, °C		Прочность на разрыв, кг/мм ²	Удлинение, %	Ударная прочность, см·кг/см ²	Число двойных нагибов	Воспаление, %	Усадка после фотообработки, %
	стеклования (T _с)	течения (T _т)						
Триацетат целлюлозы . . .	180	—	7.5	35	90	40	—	0.23—0.32
Полиэтилентерефталат . . .	81	250	16.0	60	90	> 10000	0.3—0.5	—
Поликарбонат . . .	150	235	8.2	180	900	> 10000	0.1—0.3	—

Пленки из ПЭТФ прочны и достаточно эластичны в широком интервале температур и обладают морозостойкостью, химической инертностью и низкой усадкой [3]. Однако сложность технологии изготовления ПЭТФ-пленки, а также необходимость создания достаточного количества машин для формования пленки из расплава затрудняют в настоящее время получение лавсановой основы в нужном количестве и с высокими качественными характеристиками.

Большое практическое значение поэтому приобретает вопрос применения поликарбонатов в химико-фотографической промышленности. ПК-основа обладает высокими показателями всего комплекса свойств, превосходя значительно триацетатную и уступая лавсановой основе лишь в разрывной прочности.

Из большого разнообразия полимеров этой группы в промышленном масштабе получен пока лишь продукт из 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана (так называемого диана). Поликарбонат диана обладает высокой механической прочностью, теплостойкостью, малой водонабухаемостью и низкой усадкой. Основная особенность поликарбоната на основе диана — это высокая прочность к ударному воздействию. Указанная особенность — отличительная способность сохранять размеры в различных средах, а также достаточная прочность при растяжении являются чрезвычайно ценным сочетанием свойств поликарбоната при получении из него пленочных материалов, применяемых в качестве основы кинофотопленок.

Большой интерес к производству ПК проявляется за границей. Так, крупные фирмы США, Японии и ФРГ ежемесячно производят 400, 390 и 300 т поликарбоната [7]. Значительная часть выпускаемой продукции используется для основы кинофотоматериалов. Очень важным положительным фактором применения ПК-пленок является возможность ее изготовления на существующих отливочных машинах, без каких-либо конструктивных изменений. Технология формирования ПК-пленок из раствора очень близка к таковой при получении эфирцеллюлозных пленок и в особенности пленок из частично омыленных триацетатов цел-

люлозы, поскольку для обоих полимеров применяют один и тот же летучий растворитель — метилхлорид.

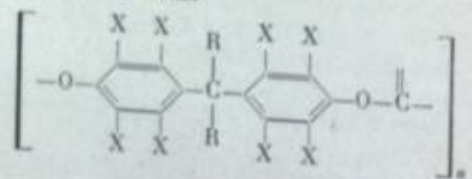
Вместе с тем указанный поликарбонат имеет некоторые существенные недостатки. Это в первую очередь — пониженная устойчивость к действию растворов щелочи, что может отрицательно сказаться на фотообработке пленок. К тому же максимальная деформация при разрыве является нежелательным фактором при применении поликарбоната в качестве пленочных материалов. При применении ПК-пленок имеются трудности, связанные с образованием многослойной системы достаточной адгезионной прочности.

Естественно, возник вопрос о преодолении имеющихся недостатков и создании новых поликарбонатов, обладающих более высокими качественными показателями. Совсем недавно были синтезированы модифицированные ПК различного химического состава. Вполне очевидно, что физические и механические свойства большой группы вновь полученных ПК должны определяться их химическим строением. Поэтому изучение влияния химического строения на структуру и свойства ПК вызывает большой практический и научный интерес. Постановка таких работ является крайне необходимой, поскольку позволяет, с одной стороны, исключить эмпирический подход к выбору полимеров с наиболее ценным комплексом эксплуатационных характеристик, а с другой стороны — решить проблему избирательного улучшения свойств за счет введения различных химических групп в мономерное звено исходного полимера.

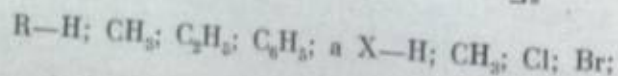
Известно, что температурные переходы T_g и T_m , способность к протеканию процессов кристаллизации и механическая прочность являются основными характеристиками полимерных веществ. Знание указанных характеристик очень важно для оценки технологических и эксплуатационных свойств полимеров. В связи с этим в данной работе проведено исследование влияния введения различных химических заместителей на изменение указанных свойств полимера. Подобное исследование может представить новые данные для установления особенностей и закономерности изменения свойств, наблюдающихся на большом ряде жесткоцепных полимеров, к которым можно отнести ПК, и приводит к глубокому и точному пониманию взаимосвязи химического строения и свойств полимеров.

Объекты и метод исследования

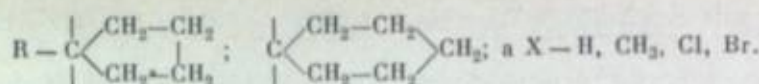
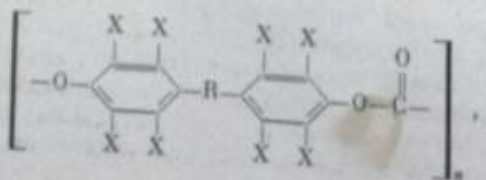
Исследуемые ПК были синтезированы методом фосгенирования 4,4'-диоксидифенилалканов различного химического строения, которые получают при конденсации фенола, *o*-крезола (*m*-крезола) и галогенпроизводных фенола или *o*-крезола с различными альдегидами и кетонами [8—10]. Химическое строение ПК всех исследуемых типов может быть представлено следующими двумя типами:



где



или



Для удобства сравнения и систематизации результатов работы ПК были подразделены на три группы в зависимости от исходных реагентов, образующих мономер (табл. 2). Исходные образцы ПК фракционировали с последующей тщательной сушкой в вакууме при комнатной температуре. Молекулярные веса определяли методами светорассеяния. Для изучения кристаллизации ПК отбирали фракции с молекулярным весом ~ 40000 . Термомеханические и динамометрические испытания проводили с ПК молекулярного веса ~ 60000 . Для идентификации всех образцов ПК снимали ИК-спектры. Сравнительная характеристика ИК-спектров мономера и полимера позволила выявить полосы поглощения соответствующих химических заместителей и карбоксильной группы.

Для определения температуры стеклования T_g были проведены термомеханические испытания на динамометрических весах [11] с постоянной нагрузкой 50 г/мм². Измерения проводили при скорости повышения температуры 1 град./мин. Образцы для термомеханических испытаний в виде таблеток диаметром 10 и толщиной 3 мм готовили прессованием при температурах, равных температурам течения испытываемых образцов полимера. Для каждого образца ПК соответствующего химического строения были подобраны условия истинной пропрессованности. Готовые таблетки представляли собой прозрачный монолит. Температуру стеклования и температуру текучести определяли по перегибу термомеханической кривой.

Изучение кристаллизации ПК сопровождалось изготовлением закристаллизованных ПК-пленок, которые получали медленным испарением метилхлорида или тетрахлорэтана из растворов одинаковой концентрации. Во всех случаях была обеспечена одинаковая скорость испарения растворителя. Аморфные пленки получали формованием из растворов с последующим плавлением с закалкой при 0°С. Толщина полученных пленок колебалась в пределах 75—85 мкм. Аналогичным образом были приготовлены пленки для изучения механических свойств, которые исследовали на динамометре типа Поляни при скорости растяжения 6 мм/мин.

Рентгенографическое исследование осуществлялось на приборе УРС-55 с использованием $\text{Cu}_K\alpha$ -излучения и никелевого фильтра. Интенсивности оценивали по специальной отфотометрированной шкале; в результате были построены кривые распределения интенсивностей в зависимости от углов скольжения рентгеновских лучей для ПК различного химического строения. Исследование структуры проводили в поляризационном микроскопе «Polti-A».

Экспериментальные данные и их обсуждение

Термомеханические исследования поликарбонатов на основе фенола и соответствующих альдегидов и кетонов показали резкое повышение деформации при T_g ; затем обратимые деформации практически сохраняют свое значение с последующим повышением деформируемости в области вязкого течения (рис. 1).

Для выяснения характера структурообразования и установления степени упорядочения полимерных цепей в зависимости от химического состава со всех образцов ПК были сняты рентгенограммы; кроме того, были проведены оптические исследования. Полученные рентгенограммы

Физико-химические характеристики поликарбонатов

Таблица 2

№ поликарбоната	Поликарбонаты на основе 4,4'-диоксибензоилалкогалов	Фазовое состояние	Температура, °С		Предела вытеснения пласти B _р , кг/мм ²	Напряжения релаксации B _р , кг/мм ²	Прочность на разрыв B _р , кг/мм ²	Модуль упругости E _т , кг/см ²	Разрывное удлинение E _р , %
			стекловязкий	течения					
I группа									
I	4,4'-диоксицифенилметан	Аморфный	143	246	5,6	6,9	6,9	18000	180
II	4,4'-диоксицифенил-2,2-пропан	Закристаллизованный	150	228	6,3	8,0	8,0	20000	176
III	4,4'-диоксицифенил-2,2-бутан	Закристаллизованный	132	211	4,9	9,2	9,2	24000	160
IV	4,4'-диоксицифенил-1,1-бутан	Аморфный	121	169	4,5	6,4	6,4	16000	164
V	4,4'-диокситрифенилметан	То же	170	226	8,6	6,0	6,0	15000	103
VI	4,4'-диоксицифенил-1,1-циклопентан	»	165	244	6,6	9,2	9,2	27000	140
VII	4,4'-диоксицифенил-1,1-циклогексан	»	170	254	7,3	8,4	8,4	24000	35
II группа									
VIII	4,4'-диокси-3,3'-диметилдифенилметан	Аморфный	61	230	3,1	4,2	4,2	11000	133
IX	4,4'-диокси-3,3'-диметилдифенил-2,2-пропан	Закристаллизованный	100	168	3,9	5,2	5,2	15000	120
X	4,4'-диокси-2,2'-диметилтрифенилметан	Аморфный	176	220	8,0	5,7	5,7	12000	116
XI	4,4'-диокси-3,3'-диметилдифенил-1,1-циклогексан	То же	135	228	5,5	8,2	8,2	20000	45
III группа									
XII	4,4'-диокси-3,3'-дихлордифенил-2,2-пропан	Аморфный	148	204	9,2	9,6	9,6	27000	34
XIII	4,4'-диокси-3,3'-дихлор-5,5'-диметилдифенил-2,2-пропан	Закристаллизованный	104	166	5,9	10,2	10,2	28000	36
XIV	4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетра-хлордифенил-2,2-пропан	Аморфный	188	258	10,5	7,0	7,0	18000	79
XV	4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетра-бромдифенил-2,2-пропан	Закристаллизованный	159	248	10,0	11,5	11,5	32000	12
XVI	4,4'-диокси-3,3'-дихлордифенил-1,1-циклогексан	Закристаллизованный	173	240	8,6	11,7	11,7	33000	10
		Аморфный				10,1	11,2	32000	10
							11,2	33000	10

использовали для построения дифракционных кривых, которые являются основными характеристиками глубины кристаллизации ПК.

В результате рентгеноструктурного анализа обнаружены три типа дифракционных картин. Первый тип характеризуется широкими диффузными пиками; его дают образцы III—VII, IX—XI, XIII и XIV (см. табл. 2), для которых характерно аморфное состояние полимера, несмотря на благоприятные условия кристаллизации (замедленное испарение растворителя; рис. 2, а). Для указанных ПК характерен наименее совершенный порядок в расположении цепных молекул. Однако не следует думать,

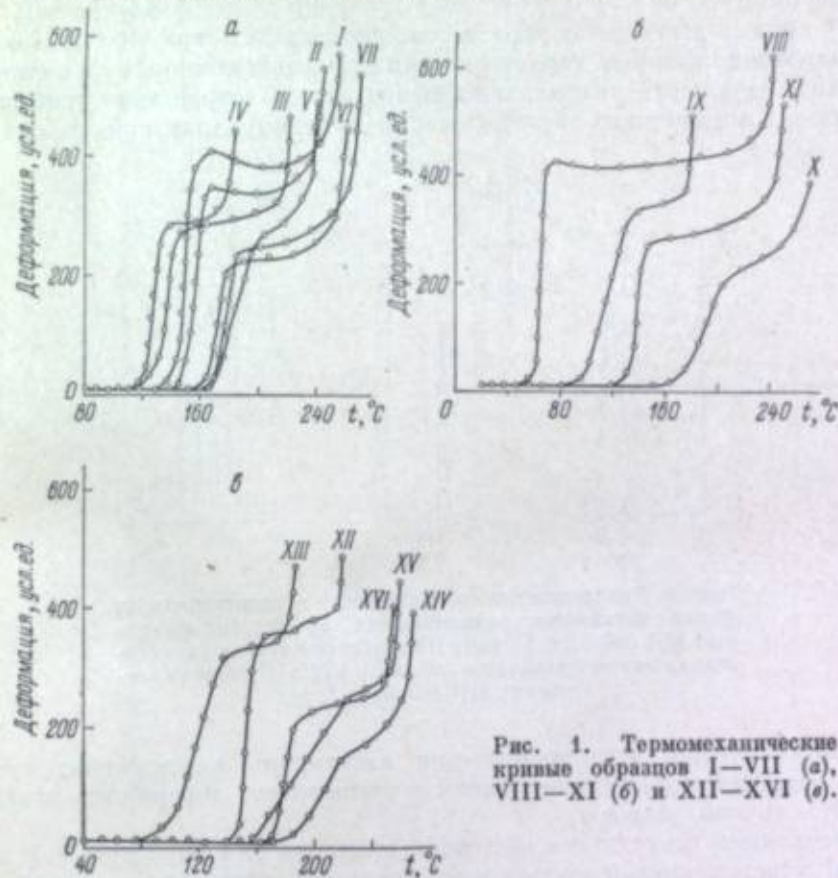


Рис. 1. Термомеханические кривые образцов I—VII (а), VIII—XI (б) и XII—XVI (в).

что наличие подобной картины свидетельствует о полном беспорядке в аморфном жесткоцепном ПК. В этом случае [12—14] макромолекулы уложены в пачечные образования, но оси пачек цепей не образуют правильной решетки, т. е. мы имеем пачки с «жидкостной» укладкой полимерных молекул, и поэтому дифракционная картина показывает аморфную структуру.

Дифракционные кривые второго типа содержат два острых максимума (рис. 2, б), которые не могут быть созданы ни аморфным, ни кристаллическим порядком. Очевидно, данный тип дифракционных кривых отражает газокристаллическое состояние, когда полимеры обладают резко выраженной пачечной структурой при упорядоченном расположении осей макромолекул, но при беспорядочных азимутальных ориентациях [15]. По-видимому, возникновение таких структурных элементов характерно для образцов VIII, XIV, XV.

Наконец, третий тип дифракционных кривых содержит значительное число узких, характеризующих высокую интенсивность пиков (рис. 2, в).

Такое распределение интенсивностей говорит о дальнем порядке в расположении молекул в образцах I, II и XII, который характерен, во-первых, для пачек цепей, уложенных в кристаллическом порядке, во-вторых, не только оси макромолекул, но и боковые группы упорядочены, а в-третьих, для сферолитов — одной из высших форм структурообразования.

Сравнительные динамометрические испытания аморфных пленок проводили при 20° С, т. е. при температуре, достаточно удаленной от температуры стеклования соответствующего образца [16]. Рентгенографические исследования испытуемых образцов указали на их очевидную аморфную структуру.

На кривых растяжения образцов можно выделить три участка (рис. 3), возникновение которых характерно для большинства аморфных полимеров [17, 18]: начальный участок показывает резкое возрастание усилия при небольших деформациях образца; второй (пологий) характеризует большое

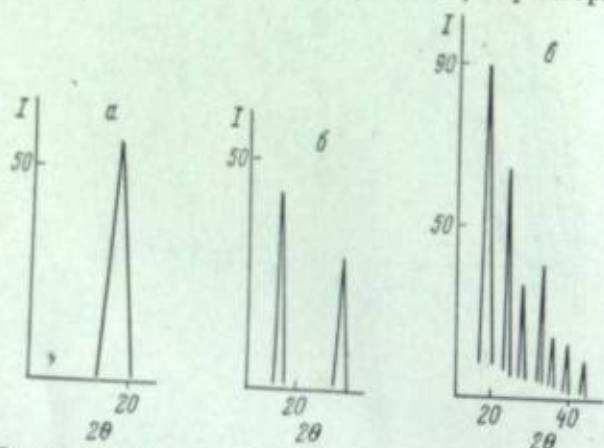


Рис. 2. Распределение интенсивности в зависимости от углов скольжения рентгеновских лучей для аморфных ПК (образец III; а); ПК, находящихся в газокристаллическом состоянии (образец VIII; б); кристаллических ПК (образец I; в).

удлинения пленок при практически постоянном напряжении; третий вновь отражает подъем напряжений с увеличением деформации и заканчивается точкой разрыва.

Необходимо отметить то обстоятельство, что для образцов VII и XI второй участок кривой растяжения монотонно переходит в третий, что затрудняет разграничение двух стадий деформации.

Общим для всех кривых является наличие начального крутого участка, отражающего линейную зависимость деформации от напряжения. На этой стадии растяжения пленки испытывают упругие деформации с удлинением порядка 2—4%, которые связаны главным образом с изменением межмолекулярных расстояний, валентных углов и межатомных расстояний [19]. Из наклона этого участка кривой были определены модули упругости, приведенные в табл. 2.

При дальнейшем возрастании растягивающего усилия на динамометрических кривых (за исключением образцов XIV—XVI) появляется максимум перенапряжения, указывающий на релаксационный характер процесса деформации [17]. Начало образования максимума на кривой связано с развитием в образце вынужденной эластической деформации, значение которой остается практически постоянным при снятии нагрузки.*

* Предел вынужденной эластичности определяли по точке пересечения касательной к горизонтальному участку динамометрической кривой с осью ординат.

Необходимо подчеркнуть, что вынужденная эластическая деформация обусловлена, с одной стороны, подвижностью малых участков цепи, сохраняющих некоторую свободу перемещений даже в стеклообразном состоянии при условии фиксации полимерной цепи в целом, однако скорость таких перемещений ничтожно мала. Поэтому только при вынуждающем действии внешних напряжений возможен конформационный переход цепных молекул поликарбоната. С другой стороны, вынужденная эластичность связана с подвижностью структурных элементов, что, по-видимому, особенно характерно для полимеров с достаточно жесткими молекулами, таких как поликарбонаты [20].

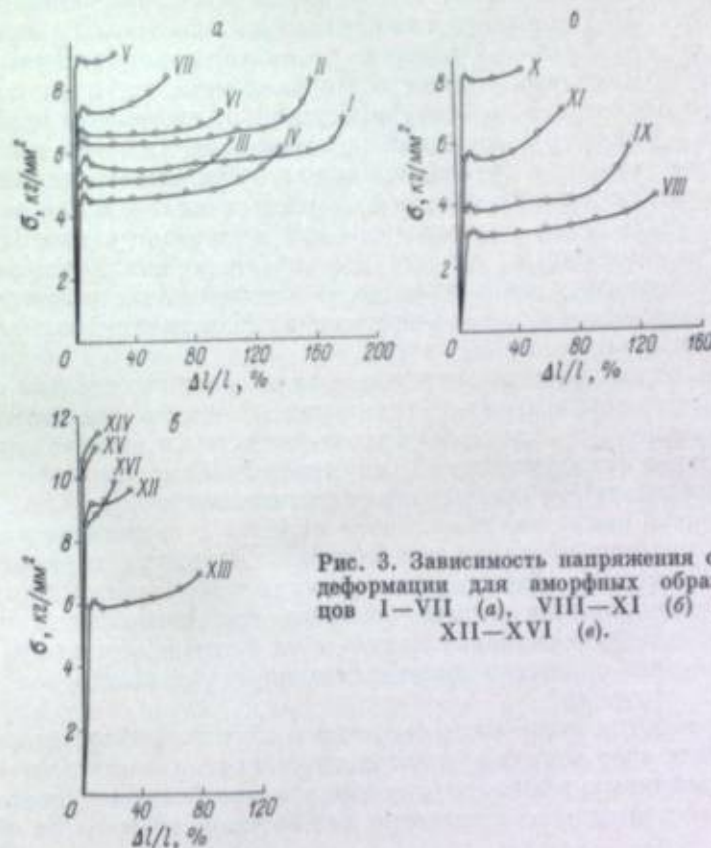


Рис. 3. Зависимость напряжения от деформации для аморфных образцов I—VII (а), VIII—XI (б) и XII—XVI (в).

В области деформаций, соответствующих максимуму на кривых, замечается начало образования на образце так называемой шейки. Учитывая пачечную структуру ПК на основе 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана [20, 21], можно предположить, что релаксационный характер образования «шейки» обусловлен согласованными изгибами пачек, приводящими к их распрямлению и ориентации друг относительно друга в направлении растяжения. Наличие максимума перенапряжения с очень близкими величинами (0.25—0.3 кг/мм²) для абсолютного большинства исследуемых аморфных ПК указывает на одинаковый механизм возникновения «шейки», а также позволяет сделать предположение об одинаковом характере надмолекулярных структур.

По-видимому, пачечная структура характерна не только для ПК II, но и для других типов ПК. После спада напряжения заканчивается формирование «шейки» и начинается ее развитие на всю длину рабочей части образца, чему соответствует горизонтальный отрезок кривой растяжения.

По мере истощения структурной подвижности и конформационных переходов малых участков макромолекулы, не связанных межмолекулярным спелением, деформирующему усилию начинают оказывать противодействие силы межмолекулярного взаимодействия и химические связи главной цепи.

Третья стадия деформации аморфных ПК-пленок характеризуется заметным удлинением и ростом напряжения — вплоть до разрыва образцов. т. е. когда приложенное усилие превысит совокупность коллективных сопротивлений химических и межмолекулярных сил цепных молекул.

При детальном рассмотрении кривых растяжения нетрудно видеть широкий диапазон прочности на разрыв и относительного удлинения для аморфных ПК различного химического состава (рис. 3). Тем не менее следует отметить то обстоятельство, что химическая модификация ПК выразилась в замещении атомов водорода фенильных ядер и введении различных заместителей по месту центрального атома углерода, оставив неизменным основной органический скелет мономерного звена. Метильная группа и атом галогена в бензольном ядре в очень незначительной степени оказывают влияние на силу сложной эфирной связи С—О. Таким образом химические связи вдоль главной цепи для всех исследуемых ПК можно считать тождественными. Естественно предположить, что различия значений прочностных характеристик и относительных удлинений в основном обусловлены эффектом кинетической гибкости и межмолекулярного взаимодействия каждого ПК.

Из приведенных экспериментальных данных видно, что для исследуемых ПК характерны высокие T_c , значения которых определяются химическим строением ПК, главным образом наличием в элементарном звене двух громоздких фенильных ядер. Так, простейший по химическому строению ПК I, на основе 4,4'-диоксидифенилметана, имеет $T_c = 143^\circ \text{C}$. Дифракционная кривая закристаллизованного образца I свидетельствует о том, что данный полимер обнаруживает большую склонность к упорядочению (рис. 2, е). Отсутствие объемных заместителей в бензольных ядрах и симметричное расположение атомов водорода при центральном углероде обеспечивает плотную упаковку полимерных цепей и обуславливает протекание глубоких процессов кристаллизации с образованием в пленках сферолитных структур.

В силу рассмотренного выше строения в образце I облегчается вращение фенильных ядер вокруг центрального углеродного атома на участках цепей, не связанных межмолекулярным взаимодействием. По-видимому, именно это обстоятельство приводит к повышенной деформации образца I (рис. 3, а).

По всей вероятности, симметричное расположение заместителей у центрального атома углерода является необходимым условием для возникновения высокого молекулярного порядка в ПК.

Красноречивым доказательством этого служит рассмотрение дифракционных образцов II и XII. Симметрично расположенные метильные группы у центрального углеродного атома в образце II не являются препятствием для упаковки цепных молекул необходимой плотности при процессах кристаллизации. Присутствие вышеуказанных атомных групп придает повышенную жесткость полимерным цепям, что характеризуется более высоким значением T_c и уменьшением деформирующей способности пленок (табл. 2).

Несмотря на снижение внутримолекулярной подвижности, мы получили кристаллический полимер с наивысшей по сравнению с другими типами ПК степенью упорядочения. Отсюда можно заключить, что алкильное влияние по месту центрального атома углерода не является препятствующим фактором для кристаллизации, если при этом будет соблю-

дена симметрия в расположении атомных групп. Исследование в поляризационном микроскопе пленок, полученных медленным испарением метилхлорида, показало, что ПК XV образует высокоорганизованные сферолиты радиального типа. При увеличении скорости испарения растворителя картина меняется в сторону образования мелкокристаллической структуры без четких границ раздела.

Как уже упоминалось, для аморфного ПК II свойственно образование пачечной структуры. Для того чтобы преодолеть коллективное и согласованное сопротивление химических связей, а также межмолекулярного взаимодействия плотно уложенных в пачки полимерных цепей, необходимо приложить при растяжении пленок большое усилие, что соответствует сравнительно высокой прочности на разрыв (табл. 2).

Сравнительная характеристика термомеханических, дифракционных и динамометрических кривых образцов II, III и IV показывает, что удлинение алифатической части, расположенной по месту центрального атома углерода, и нарушение симметрии всего на одну метиленовую группу снижают T_c , препятствуют образованию кристаллической структуры и приводят к понижению предела вынужденной эластичности, относительного удлинения и прочности. Такое изменение свойств образцов III и IV объясняется тем, что за счет повышения алкильного характера и асимметрии в расположении боковых групп образуется более рыхлая упаковка цепей в стеклообразном состоянии и соответственно ослабляется межмолекулярное взаимодействие. По этой причине происходит увеличение гибкости полимерной цепи и невыполнение конформационного условия кристаллизации. Дифракционные кривые образцов III и IV носят чисто аморфный характер. В то же время в результате уменьшения амплитуды колебательного вращения бензольных колец по С—С связям происходит небольшое для ПКIV и более значительное для ПК III снижение величины деформации.

При введении третьего бензольного кольца в мономерное звено ПК по месту центрального углеродного атома мы наблюдали резкое повышение T_c , а также сокращение разрывного удлинения с заметным увеличением прочности, как это видно на примере ПК V и X. Действительно, наличие в бензольных кольцах системы сопряженных двойных связей приводит к возникновению значительной поляризуемости их, а в связи с этим сильно возрастает внутри- и межмолекулярное взаимодействие. Указанные факторы обуславливают сильное возрастание жесткости полимерной цепи и увеличение разрывной прочности. Присутствие в макромолекуле ПК таких громоздких заместителей приводит к невозможности преодоления стерических препятствий и образования плотной молекулярной упаковки. В силу этого, несмотря на благоприятные условия кристаллизации, дифракционные кривые образцов V и X содержат типичные для аморфных полимеров диффузные рефлекссы (рис. 2, а).

Радикальным методом ограничения вращения при центральном атоме углеводорода является введение его в алифатический цикл, что достигается конденсацией фенола с циклогексаном или с циклопентаном. Насыщенное алифатическое кольцо является существенным препятствием вращению фенильных ядер и приводит к увеличению жесткости полимерной цепи, что соответственно повышает T_c и снижает деформирующую способность образцов VI, VII и XVI (табл. 2). В силу большого объема насыщенных алифатических циклов поликарбонаты с подобными заместителями практически не кристаллизуются.

Рассмотрение термомеханических данных и кривых растяжения ПК II группы, полученных на основе бисфенолов из *o*-крезола, показывает значительное снижение T_c и заметное ухудшение прочностных характеристик относительно соответствующих образцов I группы (табл. 2).

Замещение водорода в бензольных кольцах бисфенола на метильную группу делает невозможной кристаллизацию в соответствующих β -Метильная группа, по-видимому, обладает экранирующим эффектом, ослабляющим влияние сил взаимодействия атомных групп соседних макромолекул, а также снижает поляризуемость бензольного кольца, что связано с возрастанием гибкости цепной молекулы и с большей потерей прочности. Помимо этого, присутствие метильных групп в ароматической части мономерного звена является разрыхляющим фактором, т. е. необходима плотность упаковки не может быть достигнута. По всей вероятности, указанный фактор служит основным препятствием для кристаллизации образцов IX и XIII.

Некоторые отклонения от этого правила наблюдали для образца VII на основе 4,4'-диокси-3,3'-диметилдифенилметана, однако это связано по-видимому, с отсутствием алкильных групп при метановом углероде. В результате этого удается преодолеть пространственные затруднения в расположении полимерных цепей, что и приводит к высокой упорядоченности, которая на дифракционных кривых представлена двумя пиками, один из которых является резко интенсивным рефлексом (рис. 2). Это позволяет сделать предположение о газокристаллическом состоянии исследуемого образца VIII. В то же время оптические исследования закристаллизованных пленок этого полимера показали мелкокристаллическую структуру.

Замещение двух атомов водорода в бензольных кольцах менее объемными заместителями, например галогенами, не приводит к заметному изменению T_g . В то же время значительно повышается разрывное напряжение при соответствующем снижении величины деформации по сравнению с их химическими аналогами из I и II групп.

Дифракционная кривая образца XII указывает на то, что наличие хлора в 0,0'-положениях при условии сохранения симметрии в алифатической части мономерного звена не мешает протеканию процессов упорядочения. В этом случае атомы галогенов с небольшими радиусами не препятствуют реализации достаточно плотной упаковки, необходимой для получения высокого порядка в расположении полимерных цепей. Кривая распределения интенсивности указывает на очевидную кристаллическую структуру, хотя и с менее четкой дифракционной картиной, чем в химическом аналоге — ПК II. В поляризованном свете наблюдали поликристаллическую полимерную систему.

Высокие температуры стеклования, наивысшая прочность и малые значения удлинений характерны для образцов XIV и XV, содержащие четыре атома галогена в ароматической части элементарного звена. При введении четырех атомов хлора (а также брома) превалирует полярный характер данных заместителей, что повышает потенциальный барьер вращения фенильных ядер вокруг ординарных связей C—C, так как при этом увеличивается внутримолекулярное взаимодействие. Одновременно введение галогенов способствует возрастанию межмолекулярных связей. Усиление внутри- и межмолекулярного взаимодействия обуславливает повышение жесткости цепи и разрывного усилия, а также является фактором, снижающим способность к кристаллизации. Действительно, при рентгенографическом исследовании указанных объектов мы не обнаружили дифракционной картины, характерной для кристаллической структуры I, II и XII. Была получена дифракционная кривая с двумя максимумами, характерная для газокристаллического состояния полимеров (рис. 2, б). В поляризационном микроскопе для данных образцов наблюдали бесструктурную картину оптически пустого темного поля.

Динамометрические испытания закристаллизованных пленок проводили при 20° С. Рентгенографические исследования образцов I, II, VIII,

XII, XIV и XV дали дифракционную картину, характерную для кристаллической и газокристаллической структуры, так как рентгенограммы закристаллизованных образцов содержат несколько четких интерференционных колец. Наблюдения испытуемых пленок в поляризованном свете показали также очень мелкую кристаллическую структуру. Приведенные на рис. 4 кривые растяжения имеют сходную картину с кривыми аморфных ПК, что подтверждает положение об общности молекулярного механизма деформации аморфных и кристаллических полимеров [17, 18]. Разница заключается лишь в том, что в первом случае межмолекулярные силы, затрудняющие реализацию конформаций макромолекул, обусловлены стеклованием, а во втором — кристаллизацией.

При кристаллизации ПК мы наблюдали повышение разрывной прочности без заметного снижения относительных удлинений. Проявление деформирующей способности закристаллизованных ПК-пленок, по-видимому, осуществляется за счет подвижности структурных элементов, в частности кристаллических пачек. Несомненно, на общую величину деформации образца накладывается деформация аморфной фазы. Для образцов I, II, VIII и XII при приложении достаточного напряжения возникает «шейка», оптическое рассмотрение которой указывает на ее анизотропный характер. Возникновение и развитие «шейки» является фазовым превращением хаотически расположенных кристаллических областей в благоприятно ориентированные по отношению к внешнему полю образования. Напряжения рекристаллизации превышают пределы вынужденной эластичности соответствующих аморфных ПК, так как к энергии перестройки аморфной структуры в закристаллизованном полимере прибавляется также теплота плавления полимерных кристаллов. Очевидно, в закристаллизованном ПК энергия взаимодействия между звеньями соседних макромолекул суммируется по длине всей цепи, вследствие чего межмолекулярное взаимодействие такого образца больше, чем аморфного. Вместе с тем в закристаллизованных ПК все химические связи цепей главных валентностей расположены в одном направлении, и поэтому для разрушения образца требуется одновременно порвать большое число химических связей. Из этого следуют, более высокие значения разрывного напряжения, чем в соответствующих аморфных ПК.

Полученные нами результаты позволили оценить упругие свойства ПК (табл. 2). Наибольшие значения модуля Юнга соответствуют образцам с атомами галогена в бензольных кольцах, тогда как введение метильной группы в ароматическую часть макромолекулы приводит к понижению модуля упругости. Введение объемных заместителей по месту центрального атома углерода является фактором, повышающим значение модуля Юнга. Динамометрические испытания показали, что закристаллизованные ПК имеют более высокие значения модуля упругости, чем аморфные образцы.

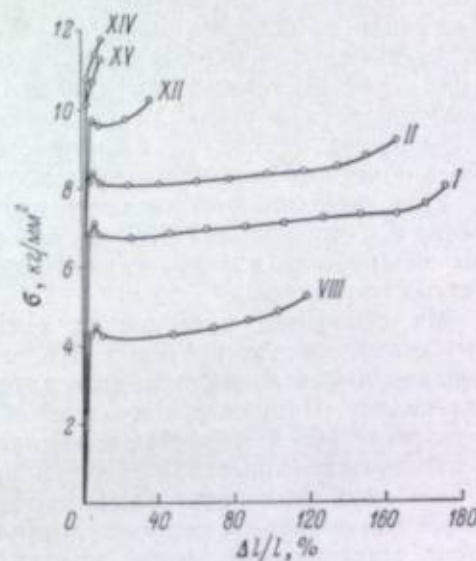


Рис. 4. Зависимость напряжения от деформации для закристаллизованных образцов поликарбонатов I, II, VIII, XII, XIV и XV.

Сравнительно малая подвижность и жесткость макромолекулы объясняется наличием громоздких фенильных ядер в полимерной цепи а также сильным межмолекулярным взаимодействием. Если сегментальная подвижность увеличивается в течение достаточного периода времени в искусственном регулировании скорости испарения растворителя, то ароматические ПК I, II и XII можно считать кристаллизующимися полимерами, а ПК VIII, XIV и XI — склонными к проявлению значительной упорядоченности макромолекул. В то же время превалирующим фактором аморфного состояния другой группы ПК, по всей вероятности, является жесткость полимерной цепи, невозможность осуществления надлежной плотности упаковки, необходимой для фазового перехода. Так, при рассмотрении химических аналогов образцов II и IX было показано, что меньшее значение температуры стеклования полимера VI обусловлено увеличением гибкости цепи. Поэтому при достаточной гибкости макромолекул образца VI (на основе 4,4'-диокси-3,3'-диметилдифенил-2,2'-пропана, $T_g=100^\circ\text{C}$) мы не получили его в кристаллическом состоянии из-за объемного влияния метильных заместителей в бензольных кольцах. При значительной же жесткости полимера XV (на основе 4,4'-диокси-фенил-2,2'-пропана, $T_g=150^\circ\text{C}$), но в отсутствие тех же самых заместителей мы обнаружили высокоорганизованную систему с образованием сферических структур.

На основании приведенных экспериментальных данных очевидно, что целый ряд исследуемых ПК отвечает современным требованиям предъявляемым полимерам, используемым в качестве подложки кинофото материалов. Например, пленки из образцов XII, XIV, XV и XVI обладают достаточной гибкостью и высокой разрывной прочностью. Разумное использование кристаллизации полимеров XII, XIV и XV в предельной степени повышает механическую прочность ПК-пленок. К тому же, согласно электрической теории адгезии [22] и литературным данным [23] присутствие в элементарном звене указанных ПК атомов хлора или брома улучшает адгезию дополнительных слоев к ПК-основе.

Действительно, как показали наши предварительные эксперименты разработанный ранее подслон для образца II обладает повышенной адгезией к подложке из ПК, содержащей атомы галогена в мономерном звене. В связи с тем что промышленный образец II проявляет пониженную устойчивость к действию растворов щелочи, очень важно оценить поведение новых типов ПК в щелочной среде. Пленки образцов XII, XIV, XV и XVI толщиной в 120 мкм после двух месяцев выдерживания в 5%-м растворе щелочи становились тоньше на 6, 9, 12 и 3 мкм, тогда как толщина пленки из полимера I (на основе 4,4'-диокси-дифенил-2,2'-пропана) в тех же самых условиях уменьшалась на 28 мкм. Повышенную устойчивость к действию щелочных растворов также наблюдали для образцов II группы на метильные группы или атомы галогена значительно повышает устойчивость соответствующих ПК к действию щелочи.

Таким образом, из общего числа исследуемых полимеров можно выделить некоторые типы, которые обладают наиболее высокими качественными показателями по сравнению с выпускаемым в настоящее время промышленностью ПК II (на основе 4,4'-диокси-дифенил-2,2'-пропана).

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. При изучении влияния различных заместителей у центрального углеродного атома исходного бисфенола на T_g и механические свойства ПК установлено: увеличение длины нормальной алифатической цепи ведет к снижению T_g и разрывной прочности; введение ароматического ядра приводит к повышению T_g , прочностных показателей и значительному

сокращению относительных удлинений; введение центрального атома углерода в насыщенный алифатический цикл также способствует повышению T_g и разрывного усилия.

2. При изучении влияния алкильных и галоидных заместителей в бензольных ядрах ПК на T_g и механические свойства установлено: введение метильной группы в бензольное кольцо ведет к понижению T_g и разрывного напряжения; замещение атомов водорода в бензольных кольцах на атомы галогена определяет возрастание T_g и разрывного напряжения.

При изучении кристаллизации ПК различного химического состава показано: симметричное расположение заместителей у центрального атома углерода является необходимым условием для возникновения высокого молекулярного в ПК; при замещении атомов водорода в бензольных кольцах на CH_3 -группы, как правило, кристаллизации не наблюдается; наличие объемных заместителей по месту центрального атома углерода или введение последнего в насыщенный алифатический цикл препятствует протеканию процессов кристаллизации; введение четырех атомов галогена в ароматическую часть мономерного звена при условии сохранения симметрии в алифатической части приводит к возникновению газокристаллического состояния.

4. Наиболее ценным сочетанием свойств, необходимых для изготовления подложки кинофото материалов, обладают ПК, содержащие атомы галогена в бензольных кольцах элементарного звена.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Е. К. Подгородецкий, Г. В. Авилон, В. А. Савицкая, Тр. НИКФИ, 1958, 27, вып. 4, 4.
- [2] Е. К. Подгородецкий, В. Г. Тимофеева, там же, стр. 43.
- [3] П. В. Козлов, Г. И. Брагинский. Химия и технология полимерных пленок. Изд. «Искусство», М., 1965, 556.
- [4] H. Schnell, Angew. Chem., 1956, 68, 633.
- [5] В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэфир. Изд. «Наука», М., 1958, 327.
- [6] W. F. Christopher, D. W. Fox. Polycarbonates, N. Y., 1962.
- [7] Кавамото Ясунори, Сэкию То Сэкию Кагану, 1964, 11, 8.
- [8] И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Коровина, Высокомол. соед., 1963, 5, 1491.
- [9] О. В. Смирнова и др., там же, 1965, 7, 503.
- [10] О. В. Смирнова и др., там же, 1965, 7, 1989.
- [11] В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, 1949, 23, 530.
- [12] В. А. Каргин, А. А. Эфендиев, З. Я. Берестнева. Тез. XVII Всесоюз. конф. по полим., Изд. АН СССР, Л., 1964.
- [13] В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, ДАН СССР, 1958, 122, 97.
- [14] Н. Ф. Бакеев, Журн. ВХО, 1964, 6, 630.
- [15] А. И. Китайгородский, ДАН СССР, 1959, 124, 861.
- [16] А. Н. Перепелкин, П. В. Козлов, Высокомол. соед., 1966, 8, 56.
- [17] Ю. С. Лазуркин. Автореф. докт. дисс. Ин-т физ. проблем им. С. И. Вавилова, М., 1964.
- [18] П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Высокомол. соед., 1959, 1, 324.
- [19] H. A. Stuart. Die Physik der Hochpolymerens. Berlin, 1956, 52.
- [20] Л. Я. Макарук, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., 1960, 2, 931.
- [21] П. В. Козлов, Р. М. Асимова, А. Н. Перепелкин, там же, 1962, 4, 124.
- [22] Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова. Адгезия. Изд. АН СССР, М., 1949.
- [23] Пат. США 3091536, 1963.

указанными растворами на поверхности пленки, по-видимому, происходят химические реакции окисления и деструкции полимерных цепочек и образуются активные группы, которые улучшают адгезионные свойства ПЭТФ-пленок к гидрофильным полимерам.

На обработанную таким образом поверхность ПЭТФ-пленки наносили слой из сополимера винилиденхлорида с мономерами акрилового ряда или привитого сополимера желатины, а также дисперсию желатины в спирте. Привитые сополимеры имели некоторые преимущества перед сополимерами винилиденхлорида с производными акриловой кислоты. Так, у первых была лучшая растекаемость при нанесении их в виде эмульсий; пленка после высушивания слоя привитого сополимера имела отличную глянцевую поверхность. Привитые сополимеры желатины также обладали лучшими адгезионными свойствами к желатиновому эмульсионному слою по сравнению с сополимерами, не содержащими привитой желатины. Хорошие результаты получены, например, при использовании привитого сополимера желатины и винилацетата (1:1).

Для обработки поверхности полиэфирной основы использовали водный раствор перманганата калия и едкого натра. Были установлены оптимальная концентрация этих веществ, температура и продолжительность воздействия, обеспечивающие лучшие качества обработки, которую проводили следующим образом. Образец ПЭТФ-пленки помещали в предварительно нагретую до 75–80°С ванну с обрабатывающим раствором и выдерживали при этой температуре 1,5 мин., затем промывали водой и на влажный образец наносили водную эмульсию сополимера желатины и винилацетата. После высушивания в термостате наносили эмульсионный слой. Адгезию фотоэмульсионного слоя определяли принятым в фотофотографии методом «косого разрыва» с оценкой степени адгезии по пятибалльной системе; полученная степень соответствовала баллу 4.

Сравнение механических свойств необработанных и обработанных пленок не показало значительного различия. В ряде случаев механические свойства пленок после обработки остались без изменений; следовательно, деструкция поверхностного слоя, если она и существует, проходит на незначительной глубине. Обработка поверхности ПЭТФ-пленки окислителем и нанесение привитого сополимера желатины и винилацетата проверены в производственных условиях. Были достигнуты хорошие результаты. Исследование влияния привитого сополимера желатины и винилацетата на фотографические свойства пленок показало, что данный сополимер не ухудшает фотографических свойств эмульсионного слоя.

Химическая модификация поверхности привиткой мономера винилового ряда

Модификация поверхности ПЭТФ-пленок является перспективным методом улучшения адгезии этих пленок к желатиновому эмульсионному слою. В этом случае в поверхностный слой можно ввести группы, способствующие возникновению сильного межмолекулярного взаимодействия или образованию новой химической связи.

Возможность получения ПЭТФ-пленки с привитым слоем метакрилата или метакриловой кислоты была показана Коршаком, Мостельно и Школиной [9]. Для получения привитого слоя пленку предварительно активируют нагреванием при температуре 100–120°С на воздухе в течение нескольких минут [10]. Прививку проводят выдерживанием пленки в мономере при температуре 60–80°С, причем процесс может протекать как в жидкой, так и в газообразной фазе. Мы прививали к ПЭТФ-пленкам различные мономеры винилового ряда: акриловую

и метакриловую кислоты, стирол, винилиридин, винилхлорид. В отношении адгезии привитого слоя к желатине наилучшие результаты получены с акриловой и метакриловой кислотами. Привитый слой в этом случае обеспечивал прочное «удержание» эмульсионного слоя, однако, только после нанесения на привитую поверхность специального желатинового подслоя [11]. Поэтому была проведена серия опытов с целью получения на поверхности ПЭТФ-пленки привитого слоя, обеспечивающего хорошее «удержание» эмульсионного слоя без дополнительной обработки поверхности подслоем, для чего к ПЭТФ-пленке прививалась смесь акриловой кислоты и желатины. Оптимальные концентрации водных растворов желатины выбирали исходя из продолжительности растворения ее в воде и получения гомогенного раствора при последующем добавлении акриловой кислоты. Однако в этом случае адгезия привитого слоя была неудовлетворительной, но смачиваемость этих пленок желатиновой эмульсией оказалась лучше, чем ПЭТФ-пленки без привитого слоя. При наличии на пленке привитого слоя и подслоя адгезия к эмульсионному слою примерно на балл выше, чем у пленки с подслоем без привитого слоя.

Таким образом, прививка к ПЭТФ-пленке желатины с акриловой кислотой хотя и дала некоторое улучшение адгезионных свойств, но значительно меньшее, чем можно было ожидать.

При добавке к прививаемой смеси веществ, активных по отношению к ПЭТФ-пленке (резорцина, м-крезола и смеси м-крезола с резорцином), не было установлено существенного улучшения адгезионных свойств пленок, которое можно было бы ожидать.

В случае проведения реакции в блоке пленки получались мутными, что указывало, по-видимому, на образование гомополимера на поверхности. Мутные пленки обладали адгезией к эмульсионному слою и без предварительной обработки подслоем, однако все же недостаточную.

Применение промежуточных слоев, имеющих адгезию к ПЭТФ-пленке

Желатиновый эмульсионный слой можно прочно скрепить с ПЭТФ-пленкой путем последовательного нанесения на ПЭТФ-подложку двух или нескольких промежуточных слоев с постепенно возрастающей степенью гидрофильности. По этой причине исследовали сополимеры: поливинилбутираль, поливинилформаль, сополимер винилтолуола с метилметакрилатом, полимер пиромеллитовой кислоты и дигидразида терефталевой кислоты, сополимер терефталевой кислоты с диолами жирного ряда, сополимеры винилиденхлорида, метилакрилата, акрилонитрила и итаконовой кислоты, а также привитые сополимеры желатины и винилового ряда.

Для нанесения на ПЭТФ-пленку полимер растворяли в подходящем растворителе и раствор наносили либо на пленку из ПЭТФ, предварительно ориентированную и термофиксированную, либо на аморфную, но с последующей после нанесения промежуточного слоя растяжкой и термофиксацией. Если слой имел достаточно хорошую адгезию к ПЭТФ-пленке, то к этому слою подбирали полимер или подслоя, имеющий адгезию как к предыдущему слою, так и к желатиновому эмульсионному слою.

Отличную адгезию к ПЭТФ-пленке показал полимер терефталевой кислоты с диолами жирного ряда, который в свою очередь имеет хорошую адгезию к смеси нитроцеллюлозы с желатиной. Метод получения такой смеси был разработан в нашей лаборатории. Из сополимеров винилового ряда наилучшие результаты по адгезионным свойствам к ПЭТФ-пленкам и к желатиновому эмульсионному слою показал сополимер винилиден-

хлорида, метилакрилата и итаконовой кислоты. На аморфную пленку сополимер наносился полным погружением ее в водную эмульсию и нанесением на одну из сторон — с последующей сушкой нанесенного в термостате при температуре 80—85° С в течение 3—5 мин. Соплимер образует на аморфной ПЭТФ-пленке тонкий, прозрачный, хорошо сцепляющийся с поверхностью слой. Далее аморфную пленку подвергают обычному двустороннему растяжению и термофиксации. На такую ориентированную и термофиксированную пленку наносили купанием в водный раствор желатин, который сушили при 75—80° С. Затем пленку наносили обычным способом фотографический слой. Адгезия эмульсионного слоя к подложке была хорошей (балл 4).

Вышеуказанный сополимер можно наносить из раствора в подходящий растворитель на ориентированную и термофиксированную ПЭТФ-пленку. Для этого сополимер винилиденхлорида, метилакрилата и итаконовой кислоты осаждали ацетоном из реакционной массы, отделяли от маточного раствора и сушили. Высушенный сополимер после измельчения растворяли в дихлорэтаноле при нагревании до 70—80° С и готовили 4%-й раствор, который наносили на ориентированную ПЭТФ-пленку обычным методом с помощью купающего валика при подогреве раствора до 40—50° С. Находящийся на пленке слой сополимера сушили воздухом при 70—80° С в течение 1—2 мин. На высушенный сополимер наносили подслои, содержащий желатин и растворитель сополимера, в количестве, недостаточном для его растворения и оказывающем лишь набухающее действие. Однако адгезия такого подслоя к сополимеру мала.

Синтезированные привитые сополимеры желатина на основе винилового ряда, будучи нанесены на ПЭТФ-пленку, как на аморфную, так и на кристаллическую, не дали достаточно прочной адгезии с поверхностью ПЭТФ-пленки.

В результате исследования различных методов подслаивания ПЭТФ-пленок показано, что поверхностная обработка ПЭТФ-пленки щелочным раствором перманганата калия с последующим нанесением сополимера винилового ряда обеспечивает хорошее сцепление эмульсионного слоя с основой. Хорошей адгезией к желатиновому слою при его нанесении как на аморфную пленку с последующей ее растяжкой, так и на кристаллическую обладает сополимер винилиденхлорида, метилакрилата и итаконовой кислоты. Соплимер терефталевой кислоты и диолов жирного ряда показал хорошую адгезию как к ПЭТФ-пленке, так и к желатиновому эмульсионному слою при дополнительном нанесении на сополимер специального желатинового подслоя.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] П. В. Козлов, Г. И. Брагинский. Химия и технология полимерных пленок. Изд. «Искусство», М., 1965, 560.
- [2] С. С. Воюцкий. Аутогезия и адгезия высокополимеров. Гостехиздат, М., 1960.
- [3] Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова. Адгезия. Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.
- [4] П. В. Козлов. Фотокинохим. пром., 1935, № 3, 3.
- [5] Е. К. Подгородецкий. Фотокинохим. пром., 1935, № 3, 40.
- [6] П. В. Козлов, Е. К. Подгородецкий, Т. П. Шутко. Фотокинохим. пром., 1936, № 4, 265.
- [7] П. В. Козлов, И. Б. Черкасская. Фотокинохим. пром., 1933, № 24.
- [8] Авт. свид. № 138363; Бюлл. изобр., 1961, № 10.
- [9] В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина. Высокомолекулярная химия, 1959, 1, 1604.
- [10] В. В. Коршак и др. Авт. свид. № 139835; Бюлл. изобр., 1961, № 11.
- [11] В. В. Коршак и др., Высокомолекулярная химия, 1962, 4, 1469.

Б. Н. КОРОСТЫЛЕВ, Р. А. СОРОКИНА,
В. Б. ИВАНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ПЛЕНКАХ

Пленки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) получают путем ориентации исходной аморфной пленки с последующей термической обработкой (термофиксацией) для осуществления кристаллизации полимера [1]. Механические и усадочные свойства, плоскостность и разнотолщинность пленки в значительной степени определяются условиями ориентации и термофиксации. Этими условиями в процессе ориентации являются температурный режим, скорость и степень вытяжки, а при термофиксации — температурный режим и продолжительность теплового воздействия. Известны работы, посвященные исследованию количественной зависимости свойств пленки от условий вытяжки [2—4], в которых для определения характеристик пленок, определяемых условиями вытяжки, использовали преимущественно методы определения предела прочности при растяжении, относительного удлинения и модуля упругости. Возможности установления оптимальных режимов изготовления ПЭТФ-пленок в результате их вытяжки и последующей термофиксации путем определения релаксации напряжения в них, насколько нам известно, не изучались.

Примененный в работе метод исследования состоял в определении релаксации напряжения в плоскоориентированных аморфных и кристаллических ПЭТФ-пленках при условии одинакового начального напряжения. Этот метод позволяет дать сравнительную оценку степени ориентации, достигнутой в процессе вытяжки, и степени устойчивости, возникших в результате термофиксации структур, исходя из допущения, что оптимальными условиями проведения указанных технологических операций являются такие, которые приводят к наименьшему спаду заданного напряжения в результате протекания релаксационных процессов в пленках.

Получение исходных образцов и метод исследования

Исходная аморфная пленка была получена экструзионным способом на производственной машине конструкции НииХимМаш. Молекулярный вес ПЭТФ, определенный методом измерения вязкости 0.5%-го раствора в м-крезоле и рассчитанный по формуле Марка и Хоувинка с коэффициентами, предложенными Турской и Скварским [5,6], оказался равным 16 000; $t_{\text{пл}} = 243\text{—}245^\circ\text{C}$; $t_g = 76^\circ\text{C}$.

Вытяжку аморфной пленки при различных условиях производили на специальном лабораторном приборе, сконструированном и изготовленном в ГосНИИХимфотопроекте; прибор позволяет проводить плоскостную ориентацию в сравнительно широком температурно-скоростном интервале. Образец аморфной пленки размером 60 мм в диаметре вытягивали одновременно в четырех направлениях, так что углы между осями вытяжки составляли 45°.

Для исследования влияния степени нагревания в процессе релаксации напряжений в пленках были получены образцы, растянутые в интервале 78—98° С. Нижний температурный предел ориентации ограничивался способностью пленки к растяжению, поскольку дальнейшее понижение температуры приводило к разрушению образца в процессе вытяжки. Это объясняется, по-видимому, возрастанием внутренней вязкости системы, что влечет за собой возникновение в пленке при ее ориентации напряжений, сравнимых по величине с прочностью полимерного материала.

Верхний температурный предел определялся помутнением растягиваемого образца при его нагревании в результате кристаллизации полимера.

Термофиксацию образцов пленок производили следующим образом: ориентированные пленки прочно зажимали в рамке и выдерживали необходимое время в предварительно нагретом до требуемой температуры термостате.

Релаксацию напряжений в пленках исследовали на динамометре типа предложенного Поляни. К образцам испытываемых пленок, вытянутых в указанных выше условиях, с рабочей длиной 10 мм и такой же шириной, прикладывали постоянное для всех опытов растягивающее усилие, равное 2 Кгс/мм². Одни образцы нагревали при 100°С (аморфные), а другие — при 150°С (кристаллизованные) и регистрировали спад напряжения в образцах через равные промежутки времени. На основании полученных данных строили кривые уменьшения величины напряжения во времени.

Результаты исследования и их обсуждение

Как видно из рис. 1, повышение температуры вытяжки приводит к снижению величины равновесного напряжения, характеризующего степень упорядочения структуры. В первый период времени наблюдается резкий спад заданной величины напряжения; затем оно приобретает практически постоянное значение, названное нами равновесным.

Для изучения влияния скорости вытяжки пленки на процесс ориентации структурных элементов полимера нами были получены образцы пленок, растянутых со скоростью от 2360 до 7000%/мин. в интервале 78—98°С.

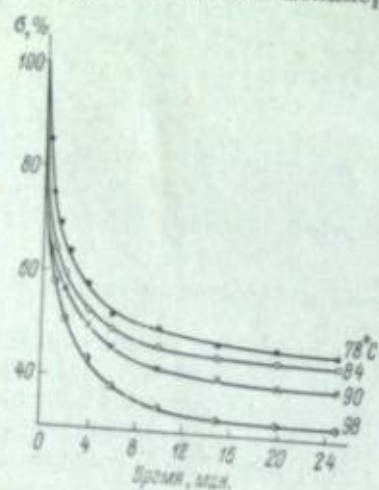


Рис. 1. Релаксация напряжения в образцах ПЭТФ-пленки при 100°С. Пленки ориентированы при скорости 2360%/мин.; температуры ориентации приведены на кривых.

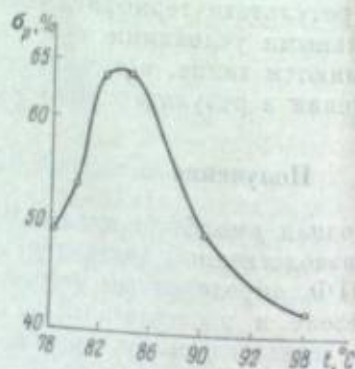


Рис. 2. Зависимость величины равновесного напряжения в ПЭТФ-пленках от температуры ориентации.

Повышение скорости вытяжки пленки при всех исследованных температурах ориентации приводит к увеличению равновесного напряжения, однако его количественное изменение различно для разных температур ориентации. Влияние скорости существенно сказывается на величине равновесного напряжения только в том случае, если ориентация проводится при температуре, обеспечивающей достаточно полное развитие высокоэластической деформации, но недостаточной для быстрого протекания процессов релаксации и кристаллизации, когда скорость этих процессов становится соизмеримой со скоростью ориентации, что приводит

к уменьшению упорядоченности структурных элементов пленки. Такой температурой в наших опытах для данных образцов пленки оказалась температура 82—84°С, в то время как для температур 78 и 98°С кривые релаксации напряжения образцов, полученных при различных скоростях вытяжки, имеют практически одинаковый ход. На основании экспериментальных данных составлен график зависимости величины равновесного напряжения σ_r от режима ориентации пленки. Кривая зависимости σ_r от температуры (рис. 2), как оказалось, проходит через максимум, причем этот максимум, характеризующий оптимальную степень упорядоченности структуры, относится к температуре ориентации 82—84°С при скорости вытяжки 7000%/мин.

Анализ релаксационных кривых позволил также установить положительное влияние увеличения степени вытяжки на получение пленки с устойчивой структурой (рис. 3).

Таким образом, на основании изучения релаксационных процессов в пленках было установлено, что при соблюдении определенного температурно-скоростного режима вытяжки в пленке создаются наиболее ориентированные и устойчивые структуры. Такой режим может быть создан при температуре вытяжки 82—84°С (т. е. при температуре, превышающей температуру стеклования ПЭТФ на 6—8°), скорости ориентации порядка 7000%/мин. и $K=4$.

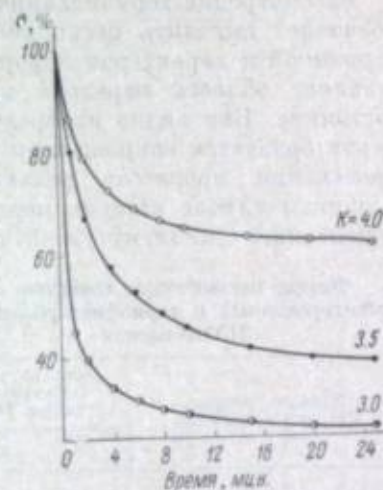


Рис. 3. Зависимость релаксации напряжения при 100°С в ПЭТФ-пленках от коэффициентов вытяжки K .

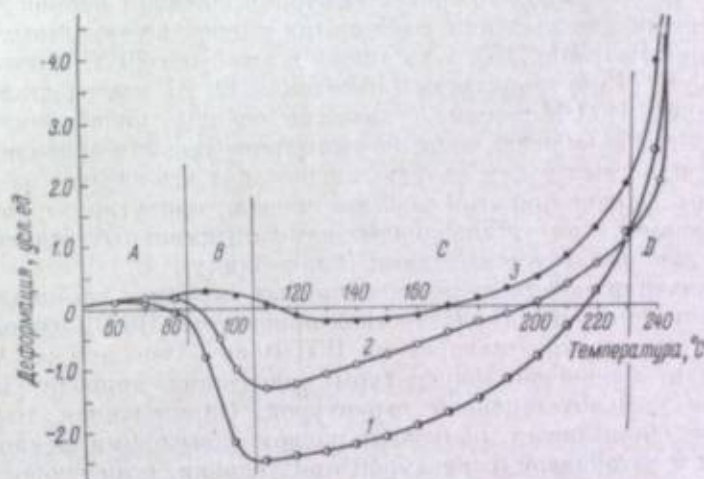


Рис. 4. Термомеханические кривые ПЭТФ-пленок, температуры (в °С) и скорости ориентации (в %/мин.) которых следующие:

1 — 82; 7000; 2 — 78; 5300; 3 — 98; 7000. Области: А — упругих деформаций; В и С — высокоэластической деформации для аморфного и кристаллического состояний; D — текучести.

Этот вывод нашел подтверждение в результатах определения термомеханических характеристик пленок, ориентированных при различных условиях. Термомеханические кривые снимали на термическом линейном

дилатометре с постоянной предварительно подобранной нагрузкой образец, равной 300 г/мм², обеспечивающей четкое выявление точки перехода ПЭТФ.

Рассмотрение термомеханических кривых, представленных на рис. 1 позволяет выделить несколько температурных областей, отличающихся величиной и характером деформации. Наибольший интерес для нас представляет область перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Как видно из представленных на рис. 4 кривых, эта область характеризуется сокращением линейных размеров образцов в результате протекания процессов релаксации. Величина усадки характерна в данном случае степенью неравновесности структуры и, следовательно, ориентацию, достигнутую в процессе вытяжки пленки. Сравнительно

Физико-механические свойства ориентированных и термофиксированных ПЭТФ-пленок

Характеристика, единица измерения	Температура термофиксации, °C	
	200	225
Прочность на разрыв, кг/мм ²	27.0	25.0
Предел упругости, кг/мм ²	12.5	11.2
Модуль упругости, кг/мм ²	290	—
Относительное удлинение, %	117	90
Удельная ударная вязкость, кг·см/см ²	1200	750

Кроме того, установлено, что проведение термофиксации пленок при 200°C обеспечивает низкие значения усадки этих пленок в результате выдерживания в термостате при 150° С, а также в воде при 20° С с последующей сушкой при 60° С по стандартным методикам [2, 8], что очень важно при использовании ПЭТФ-пленки в качестве основы кинофотоматериалов.

Дальнейшее повышение температуры термофиксации приводит к ухудшению физико-химических свойств пленок, как это следует из приведенной таблицы. Однако при этом свойства пленок, ориентированных и термофиксированных при установленных нами оптимальных условиях, оказались все же достаточно высокими (см. таблицу).

На основании анализа релаксационных кривых установлено, что оптимальная температура плоскостной ориентации ПЭТФ-пленок должна превышать температуру стеклования ПЭТФ не более чем на 6—8°. Повышение или понижение температуры ориентации приводит к получению пленок с малоустойчивой структурой. Определенная температура ориентации обеспечивает получение пленок с высокими механическими свойствами и устойчивой структурой при условии, если скорость ориентации достаточно высока (7000%/мин.), а степень вытяжки ~4. Оптимальной температурой термофиксации является 200° С, поскольку при этом обеспечиваются необходимая стабильность структуры пленок при высоких механических характеристиках.

ЛИТЕРАТУРА

[1] П. В. Козлов, Г. И. Брагинский. Химия и технология полимерных пленок. Изд. «Искусство», М., 1965.
[2] Н. В. Андрианова, П. Г. Баталова, И. Ф. Канавец. Пластмассы, 1960, № 4.

[3] Г. В. Сагалаев, Н. В. Андрианова, С. В. Власов, там же, 1960, № 6, 34; № 8, 39; № 9, 36.
[4] Г. Л. Берестнева, П. В. Козлов, Высокомолекулярное соединение, 1960, 4, 601.
[5] R. Howink, J. prakt. Chem., 1940, 15, 157.
[6] Prace Inst. Wlokiennictwa, 1953, 2, 49.
[7] Н. В. Михайлов и др., Хим. волокна, 1960, 1.
[8] Бюлл. научн.-техн. информ. НИИВТС, 1959, № 24.

Т. Б. КОРОТАЕВА, П. В. КОЗЛОВ, В. А. ХОЛЛЕР

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Известно, что при изготовлении пленок и волокон из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) так же, как и из других кристаллизующихся полимеров, необходимо, чтобы произошла не только ориентация структурных элементов в таких полимерах, но и их кристаллизация [1]. Поэтому однозначное определение глубины кристаллизации весьма важно для установления технологических режимов процесса изготовления ориентированных кристаллических волокон и пленок. Глубину кристаллизации определяют различными методами, однако непосредственному методу — с помощью определения тепловых эффектов — должного внимания не уделяется. Предлагаемое исследование восполняет этот пробел: с помощью метода микрокалориметрии, а также других известных методов исследована кристаллизация пленок из ПЭТФ в разных температурных режимах.

Для измерения тепловых эффектов был использован микрокалориметр типа Глана—Кальве [2], который позволяет измерять малые тепловые эффекты. В качестве объекта исследования использовали аморфную пленку ПЭТФ, как изотропную, так и растянутую в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Молекулярный вес пленки, оцененный по вязкости в м-крезоле и рассчитанный по формуле [3], составлял около 20 000. Изотропную пленку ПЭТФ формовали на полупроизводственной установке НииХимМаш; растянутые образцы изготовляли на заводе им. Куйбышева.

Зависимость глубины кристаллизации от температуры и времени нагревания определяли по изменению плотности полимера методом градиентных труб [4]. Градиент плотности возникает по высоте трубы при смещении двух растворов иодистого калия различной концентрации.

Изотропные пленки

Пленки из аморфного изотропного ПЭТФ подвергали обработке в термостате с силиконовым маслом; точность поддержания температуры ±0.2°. Исследования проводили в интервале 100—240° С, с интервалом в 20° и с интервалом времени от 10 сек. до нескольких часов. После выдерживания при данной температуре определенное время образцы быстро охлаждали в термостате с водой до 25° С (ниже температуры стеклования); это приводило к замораживанию кристаллической структуры. Для каждого образца определяли плотность, по значениям которой были построены кривые зависимости ее от времени кристаллизации (изотермы кристаллизации) (рис. 1).

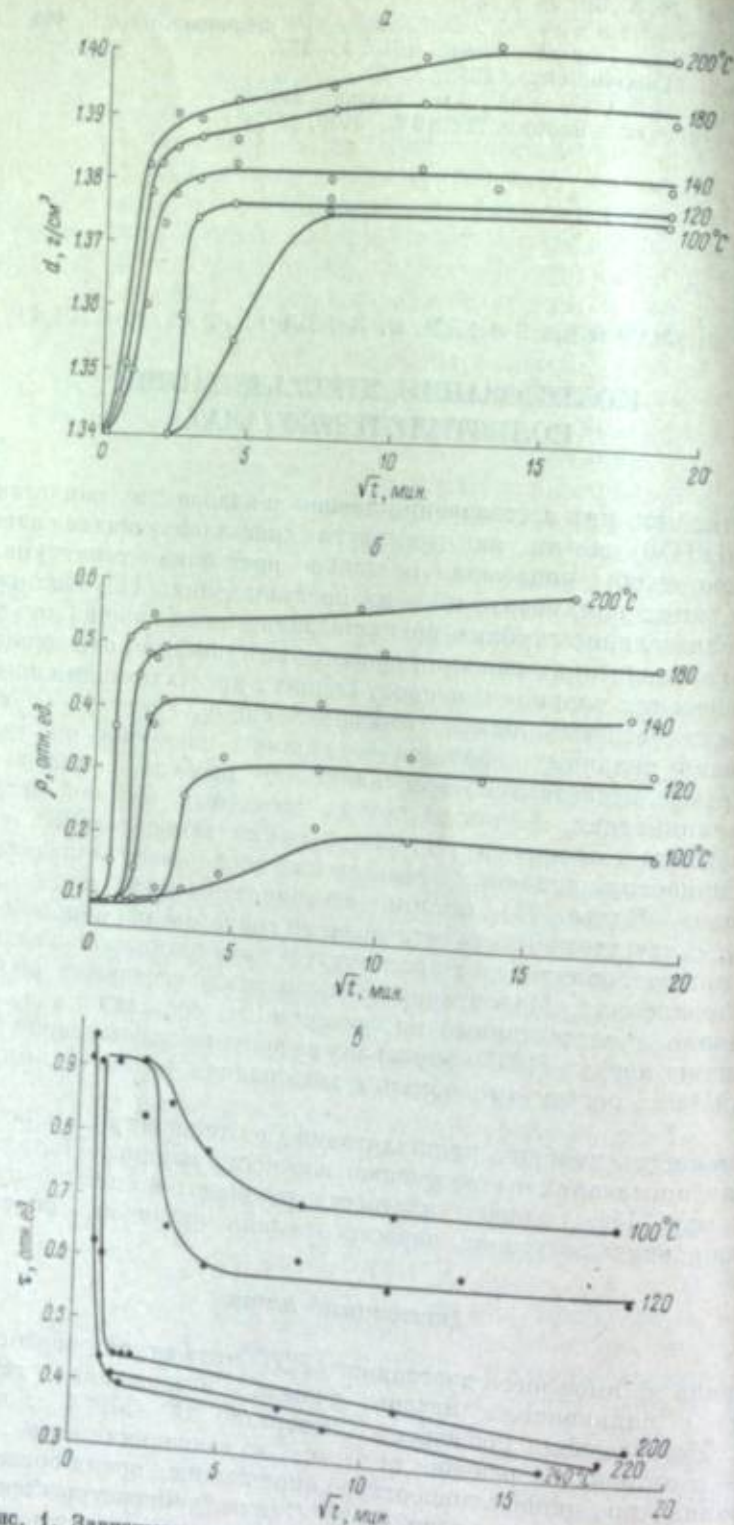


Рис. 1. Зависимость плотности (а) и коэффициентов пропускания (б) и отражения (в) изотропных пленок от времени и температуры кристаллизации.

На каждой кривой рис. 1, а отчетливо видны три участка:

- плотность в определенном интервале времени не увеличивается — период индукции;
- резкое увеличение плотности в результате кристаллизации полимера и роста кристаллических структур;
- плотность практически постоянна на всем остальном участке кривой, что, по-видимому, связано с отсутствием дальнейшей кристаллизации полимера.

Интересно отметить существенное различие предельных значений плотности полимера в зависимости от температуры кристаллизации.

Для исследования кинетики кристаллизации оказалось весьма интересным использование оптических характеристик пленок (коэффициент пропускания — ρ , отражения — τ , поглощения — α). Для определения последних был использован простой и удобный прибор, принцип действия которого основан на сравнении интенсивностей прошедшего (ρ) и отраженного (τ) световых потоков (рис. 1, б, в).

Следует отметить, что характер кривых зависимости коэффициента пропускания и коэффициента отражения идентичен характеру кривых изменения плотности от времени кристаллизации для соответствующих температурных условий кристаллизации.

Задачей calorиметрического исследования являлось определение теплового эффекта при переходе ПЭТФ из стеклообразного состояния в кристаллическое через высокоэластичное, т. е. теплового эффекта кристаллизации для ряда температур в интервале T_g (80°C)— T_m (270°C).

Тепловой эффект Q , определяемый по методу последовательного бросания [5], представлял сумму двух эффектов:

$$Q = Q_{кр} + (-Q_r),$$

где $Q_{кр}$ — тепловой эффект кристаллизации; Q_r — тепловой эффект размягчения, проявляющийся при переходе полимера из стеклообразного в высокоэластичное состояние.

Чтобы перейти от суммы Q к тепловому эффекту кристаллизации, необходимо независимое определение величины Q_r . Для этого проведено отдельное исследование теплового эффекта размягчения микрокалориметрическим методом в интервале температур перехода от стеклообразного в высокоэластичное состояние. Зная интервал стеклования ПЭТФ, определяли тепловые эффекты приблизительно в этом интервале при температурах 82, 88 и 96°C .

Определение теплового эффекта размягчения при 96°C было проведено методом одновременного бросания, так как применение метода последовательного бросания [5] осложнено протеканием начальной стадии кристаллизации. Сначала протекает размягчение образца (эндотермический эффект). После окончания этого процесса начинается кристаллизация (экзотермический эффект). Тепловой эффект размягчения рассчитывали по площади, ограниченной отрицательной ветвью кривой (табл. 1).

Из данных табл. 1 следует, что тепловой эффект размягчения увеличивается с ростом температуры. Время протекания процесса размягчения для каждой из температур различно. Приведенные величины являются максимальными (с обратным знаком).

Зависимость теплового эффекта от температуры и то обстоятельство, что кристаллизация отмечается не при всех температурах, при которых происходит размягчение, а только при определенной (96°C), позволило нам предположить, что существует предельное значение величины Q_r , характерное для данного полимера с определенной термической предисторией. Предполагаем, что и для температур больших 96°C , предельная

Таблица 1

Величины Q_p (по данным трех опытов для каждой из температур)

Температура, °C	Q_p , кал./г	Ошибка	
		абсолютная, кал./г	относительная, %
82	-1.23	0.07	5
88	-2.05	0.06	2.9
96	-2.72	0.07	2.5

Таблица 2

Величины $Q_{кр}$ (по данным трех опытов для каждой из температур)

Температура, °C	$Q_{кр}$, кал./г	Ошибка	
		абсолютная, кал./г	относительная, %
100	5.94	0.17	2.9
140	7.02	0.10	1.4
180	9.29	0.17	1.8

величина Q_p равна 2.72 кал./г. Эту величину мы использовали в дальнейших расчетах при определении $Q_{кр}$ по формуле: $Q_{кр} = Q + 2.72$.

Таким образом, определение теплового эффекта кристаллизации при 100, 140 и 180° C сводилось к экспериментальному определению Q (табл. 1).

Время процесса кристаллизации тем меньше, чем выше температура кристаллизации. В табл. 2 приведены равновесные значения теплового эффекта кристаллизации, который характеризует максимальную степень протекания процесса для каждой температуры.

Плоскостно-ориентированные пленки

Кристаллизацию плоскостно-ориентированных образцов проводили в напряженном состоянии, для чего пленки закрепляли в специальных кольцах, не дававшие пленкам деформироваться при повышении температуры. Процесс кристаллизации исследовали в широком интервале (80—240° C). Нижний предел лимитирован температурой стеклования — температурой плавления.

При каждой температуре кристаллизацию проводили в широком интервале времени, различном для каждой температуры. Интервал времени составлял от нескольких секунд до нескольких суток. Малые времена термической обработки представляли большой интерес, поскольку связаны с условиями термофиксации пленок из ПЭТФ в условиях, применяемых в производственной практике. В то же время и большие времена термической обработки также представляют интерес, так как дают информацию о предельной глубине кристаллизации полимера для различных температур.

Кристаллизацию плоскостно-ориентированных образцов проводили в воздушном термостате для больших времен и в термостате с силиконовым маслом для малых времен термической обработки. Температура поддерживалась с точностью до 2%.

Глубину кристаллизации образцов оценивали по плотности, измеренной методом градиентных труб (рис. 2). При сравнении данных по измерению плотности видно (рис. 1, а и 2), что после ориентации пленок ПЭТФ кристаллизация протекает для всех исследуемых температур с меньшим индукционным периодом, а максимальная скорость процесса достигается при более низкой температуре.

В данном случае плотность не отражает действительной глубины протекания фазового перехода, так как данные могут быть завышены из-за того вклада, который вносят в общее значение плотности те области, которые уплотнились не за счет кристаллизации, а за счет ориентации. В этом случае плотность является валовой характеристикой упорядоченности и не может с большой точностью определять глубину протекания кристаллизации. Плотность исходной неориентированной пленки равна 1.339 г/см³; после ориентации аморфной пленки, когда кристаллизация

еще не проводили, плотность возрастает до 1.349 г/см³. Эти данные дают основание полагать, что значение кристалличности, оцененной по плотности, будет завышено.

Протекание каждой последующей стадии зависит от внешних условий и органически связано со всеми предшествующими стадиями. Микрокалориметрическим методом показано, что кристаллизации полимера предшествует стадия размягчения, которая изучена количественно. Метод микрокалориметрии может служить контролем за протеканием этого процесса.

Таким образом, как следует из измерения плотности кристаллических пленок и теплового эффекта кристаллизации, каждой исследуемой температуре соответствует определенная глубина кристаллизации полимера. Кристаллическая структура равновесна и устойчива во всем интервале температур вплоть до температуры кристаллизации. Следовательно, для полимера возможно некоторое число кристаллических модификаций, относительная устойчивость которых определяется температурными условиями кристаллизации. В зависимости от требований, предъявляемых к полимерному материалу, можно реализовать то или иное кристаллическое состояние.

При производстве пленок из ПЭТФ технология процесса осуществляется в несколько стадий: синтез ПЭТФ, плавление полимера, охлаждение (стеклование), вытяжка, термофиксация (кристаллизация). Свойства получаемой пленки формируются в результате нескольких процессов, вклад каждого из которых в свойства пленки более или менее значителен. Проведенное впервые методом микрокалориметрии Тана—Кальве измерение тепловых эффектов размягчения и кристаллизации полиэтилентерефталата показало, что эндотермический тепловой эффект размягчения увеличивается с увеличением температуры. Тепловой эффект кристаллизации увеличивается с увеличением температуры от 4.77 при 96° C до 9.29 кал./г при 180° C.

Найденная зависимость предельного значения плотности от температуры кристаллизации для изотропных и ориентированных пленок свидетельствует о том, что предельное значение плотности для ориентированных пленок выше, чем для изотропных.

Данные по зависимости плотности ориентированной пленки от времени для различных температур могут быть использованы для обработки режимов термофиксации ПЭТФ-основы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] П. В. Козлов, Г. И. Брагинский. Химия и технология полимерных пленок. Изд. «Искусство», М., 1965.
- [2] Э. Кальве, А. Праг. Микрокалориметрия. ИЛ, М., 1963.
- [3] Турска, Скварски, Paace Inst. Wlokiensk, 1953, 11, 49.
- [4] А. В. Томсон, D. W. Wood, Nature, 1955, 176, 78.
- [5] Т. Б. Коротаева, В. А. Холлер, П. В. Козлов, Высокомолекуляр. соед., 10 Б, 190, 1968.

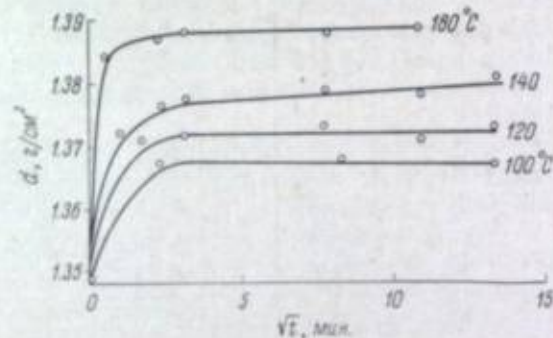


Рис. 2. Зависимость плотности ориентированной пленки от времени и температуры кристаллизации.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИСТАТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЛАКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ
СОЛЕЙ ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОВ

Ассортимент применяемых в промышленности антистатических лаков ограничен. Практически он сводится к двум-трем наименованиям. Основными из этих лаков составляют различные анионоактивные соли полимеров и сополимеров, содержащих свободные карбоксильные группы: калиевая соль уксусномаленного эфира целлюлозы (MS); натриевая соль продукта конденсации параоксизолонглицоля с параоксисбензойной кислотой (ОС) и натриевая соль сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой (ММК).

В патентной литературе предлагают применять в качестве антистатических веществ различные катионоактивные, низкомолекулярные и полимерные соединения [1], в том числе и четвертичные аммониевые соли [2]. Однако сведения о возможности использования этих веществ в качестве антистатиков при производстве кинофотоматериалов нигде не систематизированы и в периодической литературе не освещены. Настоящая работа является первой в изучении зависимости антистатических свойств лаковых покрытий на основе четвертичных солей поли-С-винилпиридинон (ПВП) от их химического строения и технологии нанесения.

В качестве исходных соединений при синтезе четвертичных солей обычно использовали полимеры ВП и различные алкилирующие и ацилирующие агенты. Полимеризация мономерных ВП легко протекает в присутствии катализаторов радикального типа.

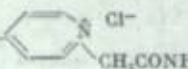
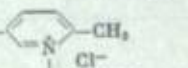
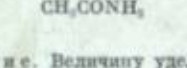
В зависимости от условий проведения полимеризации получают полимеры с различным молекулярным весом. Степень превращения мономера в полимер также зависит от условий проведения полимеризации. При полимеризации мономера в водной эмульсии в присутствии персульфата калия степень превращения составляет 95—100%. Молекулярный вес полимера, определенный, как и в других случаях, вискозиметрическим методом с использованием уравнения $\eta = 1.9 \cdot 10^{-4} M^{0.64}$ (растворитель — метилэтилкетон [3]), равен 110 000—150 000. При полимеризации ВП в растворе метанола в присутствии перекиси бензоила степень превращения 80—90% и молекулярный вес 50 000—60 000, и, наконец, при полимеризации в отсутствие растворителя и катализатора при длительном выдерживании мономера при 30—40° С полученный полимер имеет молекулярный вес 700 000—900 000.

Для синтеза четвертичных солей использовали полимерные ВП и следующие алкилирующие и ацилирующие агенты: хлорацетамид, этиловый и бутиловый эфиры хлоруксусной кислоты, этиленхлоргидрин, нодистеатил, хлористый ацетил, хлористый бензоил и диметилсульфат.

Реакцию обычно проводили в среде растворителей. Кватернирование ПВП протекает с различной степенью трудности в зависимости от строения исходных реагентов, а степень алкилирования зависит от температуры и времени проведения реакции. Поли-4-винилпиридин кватернируется легче, чем, например, поли-2-метил-5-винилпиридин. Это, вероятно, можно объяснить стерическими препятствиями, которые создает находящаяся в α -положении по отношению к атому азота метильная группа.

Следует отметить, что, несмотря на различные молекулярные веса исходных ПВП и степень кватернирования, величина ρ_s всех образцов оставалась постоянной (табл. 1).

Влияние строения исходного ВП и его молекулярного веса на антистатические свойства лаковых покрытий

Формула соли	Молекулярный вес	Степень кватернирования, %	$\rho_s \cdot 10^{-11}$, ом
$[-CH_2-CH-]_n$ 	150000	70	0.1
$[-CH_2-CH-]_n$ 	53000	80	0.1
$[-CH_2-CH-]_n$ 	150000	73	0.1

Примечание. Величину удельного поверхностного сопротивления ρ_s определяли, как и во всех других случаях, при 65%-й относительной влажности и температуре 20° С.

Четвертичные соли ПВП обычно представляют собой порошки или каучукоподобные массы, хорошо растворимые в низкомолекулярных спиртах и воде. Они не растворимы в ацетоне и бутаноле, что, конечно, затрудняет их использование для приготовления лаковых растворов для триацетилцеллюлозной подложки. Однако было найдено, что эти соли достаточно хорошо растворимы в метанолю-водно-ацетонных смесях. Причем содержание ацетона в таких смесях может быть достаточно для обеспечения хорошей адгезии лакового покрытия к триацетилцеллюлозной основе (табл. 2).

Подбор количественного соотношения растворителя зависит как от химического строения четвертичных солей, так и от необходимости обеспечения хорошей адгезии лакового слоя с основой и является индивидуальным для каждого соединения.

На антистатические свойства лаковых покрытий на основе четвертичных солей ПВП влияет ряд факторов.

Из приведенных в табл. 3 результатов видно, что уменьшение концентрации антистатического вещества в составе лака от 1.0 до 0.25 вес. % не приводит к сколько-нибудь заметному изменению электропроводности лакового покрытия: величина ρ_s несколько увеличивается лишь при снижении концентрации вещества ниже 0.25 вес. %. Кроме того, электропроводность лаковых покрытий в сильной мере зависит от степени кватернирования исходного полимера. А из табл. 4 видно, что чем больше степень кватернирования ПВП, тем выше электропроводность лакового покрытия.

Кроме того, количество четвертичной соли, содержащейся в растворе лака, и степень кватернирования исходного полимера влияют на внешний вид лакового покрытия и его противоскручивающие свойства. Так, лаковые покрытия на основе полимеров с 85—100%-м содержанием четвертичной соли получают очень гигроскопичными и легко растворимыми в воде, что приводит к затруднению режима сушки.

Таким образом, количество четвертичной соли, содержащейся в растворе лака, подбирается с учетом степени кватернирования исходного полимера и с учетом толщины эмульсионного слоя, наносимого на обратную сторону триацетилцеллюлозной подложки.

Было найдено, что лаки на основе четвертичных солей полиметилвинилпиридина могут наноситься на триацетилцеллюлозную основу из водно-метанольных растворов, без использования других растворителей. Но в этом случае необходима предварительная обработка поверхности основы. Антистатические свойства лаковых покрытий зависят

Характеристика полимерных четвертичных солей

Общая формула соли		Молекулярный вес	Растворитель, в котором проводилась реакция	Степень кватернизации, %	Содержание галогена или серы, вес. %		r ₂ , ом
R	X ⁻				найдено	вычислено	
Х л о р							
-CH ₂ CONH ₂	Cl	50000	Метанол	80	13.36	16.70	0.1 · 10 ¹⁴
					13.45		
-CH ₂ COOC ₂ H ₅	Cl	130000	»	73	12.45	16.70	0.1 · 10 ¹⁴
					9.33		
-CH ₂ COOC ₄ H ₉	Cl	53000	»	62	8.9	14.7	0.2 · 10 ¹⁴
					12.73		
-CH ₂ CH ₂ OH	Cl	130000	»	87	13.15	13.17	0.2 · 10 ¹⁴
					11.35		
-COCH ₃	Cl	130000	»	85	11.46	13.17	0.5 · 10 ¹⁴
					9.53		
-COC ₂ H ₅	Cl	130000	Этанол	54	9.41	17.78	0.1 · 10 ¹⁴
					7.85		
-C ₆ H ₅	Cl	110000	Диоксан	43	7.64	17.97	0.4 · 10 ¹⁴
					14.35		
-C ₆ H ₅	Cl	110000	»	78	14.29	13.67	0.2 · 10 ¹⁴
И о д							
-C ₆ H ₅	I	53000	Этанол	85	35.37	—	0.2 · 10 ¹⁴
					35.91		
-C ₆ H ₅	I	130000	»	45	18.74	41.91	0.3 · 10 ¹⁴
					19.25		
С е р а							
-CH ₂	CH ₃ SO ₄	130000	Метанол	90	12.65	13.98	0.6 · 10 ¹⁴
				100	13.98	—	—

Таблица 5

Зависимость антистатических свойств лаковых покрытий от концентрации солей в лаке

Общая формула соли		Степень кватернизации, %	Концентрация, вес. %					r ₂ , ом
R	X ⁻		3	1	0.5	0.2	0.1	
С л о б								
-CH ₂ CONH ₂	Cl	70	0.9 · 10 ⁹	0.4 · 10 ¹⁰	0.2 · 10 ¹⁰	0.9 · 10 ¹⁰	0.3 · 10 ¹¹	
		73	0.1 · 10 ¹⁰	0.1 · 10 ¹⁰	0.9 · 10 ¹⁰	0.1 · 10 ¹¹	0.2 · 10 ¹¹	
		87	—	—	0.9 · 10 ⁹	0.1 · 10 ¹⁰	0.4 · 10 ¹⁰	
		85	—	—	0.4 · 10 ¹⁰	0.5 · 10 ¹⁰	0.7 · 10 ¹⁰	
		78	—	—	0.2 · 10 ¹⁰	0.4 · 10 ¹⁰	0.8 · 10 ¹⁰	

Таблица 4

Зависимость антистатических свойств лаковых покрытий от степени кватернизации полимера

Формула соли	Степень кватернизации, %	r ₂ , ом
	35	0.1 · 10 ¹⁴
	56	0.1 · 10 ¹²
	78—80	0.3 · 10 ¹⁰
	90	0.2 · 10 ⁹
	50	0.1 · 10 ¹³
	63	0.1 · 10 ¹²
	68	0.1 · 10 ¹¹
	72—75	0.1 · 10 ¹¹
	80—82	0.2 · 10 ¹⁰
	90	0.3 · 10 ⁹
	80	0.2 · 10 ¹¹
	45	0.3 · 10 ¹²

от состава обрабатываемой смеси. В качестве обрабатываемой смеси, используемой для активизации поверхности триацетилцеллюлозной основы, применялась смесь растворителей ацетон—этиловый спирт, взятых в разных соотношениях (табл. 5).

Таблица 5

Зависимость антистатических свойств лаковых покрытий от состава обрабатываемой смеси

Общая формула соли		Степень кватернизации, %	Состав (в объемн. %) смеси ацетон—этанол			r ₂ , ом
R	X ⁻		50 : 50	30 : 70	20 : 80	
-CH ₂ CONH ₂	Cl	80	0.1 · 10 ¹²	0.1 · 10 ¹¹	0.8 · 10 ¹⁰	
		73	0.3 · 10 ¹²	0.1 · 10 ¹¹	0.5 · 10 ¹¹	
-CH ₂ COOC ₂ H ₅	Cl	62	0.8 · 10 ¹¹	0.2 · 10 ¹¹	0.2 · 10 ¹¹	
		87	0.4 · 10 ¹⁰	0.2 · 10 ¹⁰	0.6 · 10 ¹⁰	
-C ₆ H ₅	I	85	0.8 · 10 ¹⁰	0.2 · 10 ¹⁰	0.1 · 10 ¹⁰	
		45	0.8 · 10 ¹⁴	0.2 · 10 ¹²	0.2 · 10 ¹²	
-CH ₂ CH ₂ OH	Cl	54	0.1 · 10 ¹²	0.1 · 10 ¹²	0.3 · 10 ¹²	
		78	0.3 · 10 ¹⁰	0.2 · 10 ¹⁰	0.2 · 10 ¹⁰	
-COC ₂ H ₅	Cl	78	0.3 · 10 ¹⁰	0.2 · 10 ¹⁰	0.2 · 10 ¹⁰	
		43	0.5 · 10 ¹²	0.4 · 10 ¹²	0.4 · 10 ¹²	

При предварительной обработке поверхности триацетилцеллюлозной основы смесью растворителей в соотношении объемов 50 : 50 величина r₂ высока. Это можно объяснить повышенной активностью обрабатываемой смеси, что и обуславливает глубокое внедрение в основу лакового покрытия, и последнее теряет свою электропроводность. Смесь с объемным соотношением ацетон—этанол 20 : 80 недостаточно активна: она не обеспечивает хорошей адгезии лакового покрытия к основе.

Оптимальное объемное отношение растворителей в смеси оказалось равным 30 : 70; при нем достигается высокое значение ρ_s в сочетании с хорошей адгезией его к поверхности основы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пат. ФРГ 1081754 (04.10.62); Пат. США 2940956 (14.06.60).
 [2] Пат. США 2972586 (21.02.61); 2882157 (14.04.59); Пат. ФРГ 1082004 (30.02.61); Пат. США 3062875 (23.12.60); 2972537 и 29722538 (21.02.61).
 [3] C. V. Gechele, L. Grescentini, J. polym. Sci., 1965, 3599.

Г. И. БРАГИНСКИЙ, Э. Л. АКИМ, А. М. СТАЛЕВИЧ,
 В. П. РОМАНЕНКО, О. С. ХАСИЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АЦЕТИЛИРОВАННОЙ ОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КАЧЕСТВЕ ПЛЕНКОБРАЗУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ОСНОВЫ КИНОФОТОПЛЕНОК*

В технологии изготовления пленок из ацетатов целлюлозы различной степени замещенности (например, основы кинофотопленок и магнитных лент из частично омыленного триацетата целлюлозы — ТАЦ) большое значение имеет пластификация полимера, приводящая к улучшению физико-механических свойств изготовленных из него пленок.

Однако улучшение свойств полимерных пленок может быть достигнуто не только пластификацией, но и химическими превращениями в макромолекулах целлюлозы, т. е. путем ее химической модификации.

Известно, что частичное оксиэтилирование целлюлозы повышает скорость ее последующего ацетилирования, улучшает качество получаемых ацетатов и пленок из них [1]. Разработка методов оксиэтилирования целлюлозы в процессе ее выделения из растительных тканей [2, 3] открывает широкие возможности промышленного использования низкозамещенной оксиэтилцеллюлозы. В связи с этим возникает необходимость в исследовании возможности использования триацетата оксиэтилцеллюлозы (ТАОЦ) в качестве исходного материала для изготовления основы кинофотопленок и магнитных лент.

Ранее нами была изучена кинетика реакции ацетилирования низкозамещенной оксиэтилцеллюлозы. Это исследование проводилось при помощи градиентного микро-экспресс метода, основанного на совмещении процессов этерификации целлюлозы обычной и оксиэтилированной. Результаты этих экспериментов показали значительное увеличение скорости и уменьшение энергии активации процесса ацетилирования низкозамещенной оксиэтилцеллюлозы по сравнению с обычной хлопковой целлюлозой. Кроме того, установлено, что в интервале температур 20—70° С и концентраций катализатора (хлорной кислоты) $2 \cdot 10^{-3}$ — $1,23 \cdot 10^{-4}$ моль/л существует линейная зависимость между константой скорости реакции ацетилирования и логарифмом концентрации катализатора. Для достижения заданной скорости ацетилирования достаточна концентрация хлорной кислоты

* В выполнении экспериментальной части работы принимали участие А. В. Кургин и А. В. Мурашинов.

в 3—8 раз меньшая, чем при ацетилировании немодифицированной целлюлозы. Наряду с этим были исследованы термомеханические свойства пленок из ТАЦ и ТАОЦ по деформируемости пленок при постоянной нагрузке или времени деформирования в изотермических условиях [4]. Иными словами, мы исследовали релаксацию деформации при постоянно действующей нагрузке. Эти испытания позволили определить температуру стеклования ТАОЦ, оказавшуюся на 10 град. меньше температуры стеклования ТАЦ.

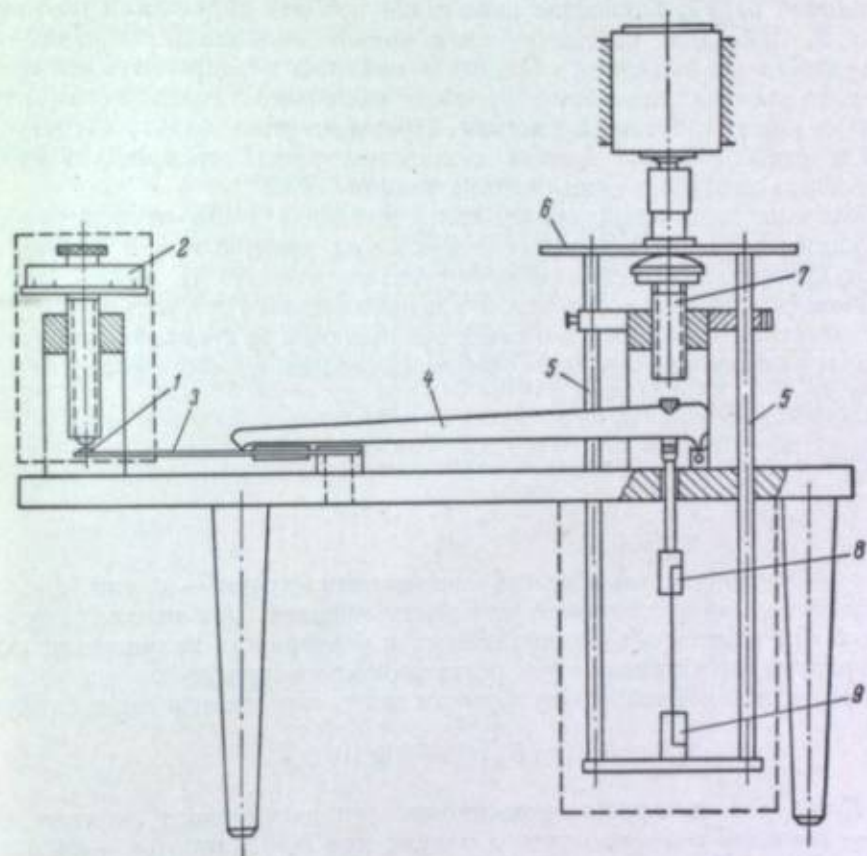


Рис. 1. Схема прибора для исследования релаксации напряжений.

1 — пластинка; 2 — микрометр; 3, 4 — балки; 5 — штанги; 6 — груз; 7 — винт; 8, 9 — зажимы.

Последующие исследования показали возможность и перспективность применения метода исследования пленок при их растяжении в режиме релаксации напряжений при заданном постоянном значении деформации.

Для опытов были использованы пленки, отлитые из обычного ТАЦ и ТАОЦ с содержанием 10, 26, 43 и 65 оксиэтильных групп на 100 глюкозидных остатков целлюлозы. Причем часть тех и других пленок пластифицировали в одном случае дибутилфталатом, а в другом — трифенилфосфатом.

Отлив пленок и подготовку их для испытаний осуществляли по методике, описанной в работах [5, 6].

Исследование релаксации напряжений проводили при помощи прибора, схема которого приведена на рис. 1.

Образец пленки укрепляют в зажимах 8 и 9. Нижний подвижный зажим 9 связан при помощи штанги 5 с площадкой для груза 6. Верхний

заким 8 соединен тягой с балкой 4, одним концом лежащей на упоре, а другим — на пружинной балке 3. Для того чтобы сообщить пленке деформацию растяжения определенной величины, на площадку 6 помещают груз. Величину задаваемой образцу деформации растяжения регулируют микрометрическим винтом 7, вращением которого создают необходимый зазор между грузовой площадкой и головкой винта. При нагружении образца в пленке возникают напряжения, под действием которых прогибается конец пружинной балки с контактной пластиной 1. Усилия, возникающие в пленке при растяжении, характеризовали величиной прогиба пружинной балки, изменение положения которой определяли по микрометру 2. Измерения осуществляли в момент замыкания электрической цепи, в которую включены контактная пластина и микрометр, при отклонении стрелки миллиамперметра, также входящего в электрическую цепь прибора вместе с батареей питания. Предварительно прибор отградуировали и установили, что контактная пластина прогибается на 0.01 мм при действии на верхний зажим прибора усилия 6.3 г.

Величина задаваемой деформации составляла ~2% от первоначальной длины образца. Измерение напряжений производили в разные моменты времени при общей продолжительности опыта 16 мин.

Вначале испытания проводили при постоянной температуре $20 \pm 1^\circ \text{C}$.

Результаты измерений показали возможность применения для аналитического описания процесса релаксации напряжений формулы [7]:

$$\sigma_t = \sigma_1 - b \lg t, \quad (1)$$

которую можно использовать в более удобном виде:

$$\sigma_t = \sigma_{0.1} - b \lg 10t, \quad (2)$$

где σ_t — временная зависимость напряжения (время — в мин.); $\sigma_{0.1}$ — напряжение, соответствующее интервалу времени (от начала деформации), $t=0.1$ мин.; b — величина имеющая размерность напряжения и характеризующая интенсивность релаксационного процесса.

В области линейной вязкоупругости целесообразен переход к формуле:

$$E_t = E_{0.1} (1 - k \lg 10t), \quad (3)$$

где $E_t = \sigma_t / \varepsilon$ — временная зависимость релаксационного модуля [8]; $E_{0.1}$ — значение релаксационного модуля при $t=0.1$ мин.; ε — величина деформации, %; $K = b / \sigma_{0.1}$ — величина, характеризующая относительную интенсивность релаксационного процесса.*

Временная зависимость релаксационного модуля испытанных образцов пленок представляет собой прямую линию. Значение вычисляли по результатам испытаний в области малых — до 2% — деформаций, где соотношения линейной вязкоупругости удовлетворяются.

Зависимости, представленные на рис. 2, показывают, что наличие в пленке дибутилфталата или трифенилфосфата приводит к снижению релаксационного модуля $E_{0.1}$.

Это, по-видимому, указывает на то, что в результате введения пластификаторов изменяется интенсивность межмолекулярного и надмолекулярного взаимодействия, которая влияет на упруго-релаксационные свойства полимерного материала даже в стеклообразном состоянии.

* Нетрудно показать, что величина k связана со спектром времен релаксации [8] следующим соотношением:

$$H(\tau) = 0.434kE_{0.1} = 0.434 \frac{b}{\varepsilon}.$$

Иными словами, снижение величины $E_{0.1}$ в рассматриваемом случае вызвано уменьшением в полимере узлов межмолекулярного взаимодействия, способных сопротивляться внешнему механическому напряжению.

Видимо, судя по значениям $E_{0.1}$ для непластифицированных пленок, то же самое происходит и при переходе от ТАЦ к ТАОЦ. Поэтому такой переход можно рассматривать как своеобразную пластификацию.

Если величина $E_{0.1}$ оказывается чувствительной к количеству эффективных межмолекулярных связей, то величину k следует считать зависящей от стабильности этих связей во времени, поскольку их разрушение и обуславливает процесс релаксации напряжений в области малых деформаций [7].

Введение пластификаторов в пленки сказывается на изменении величины k . Для пластифицированных и непластифицированных пленок из ТАОЦ значения этой величины больше, чем для таких же пленок из ТАЦ. Это характеризует меньшую стабильность упомянутых ранее узлов за счет увеличения интенсивности протекания релаксационных процессов в пленках из триацетата оксиэтилированной целлюлозы, связанной с ослаблением межмолекулярного взаимодействия введением оксиэтильных групп.

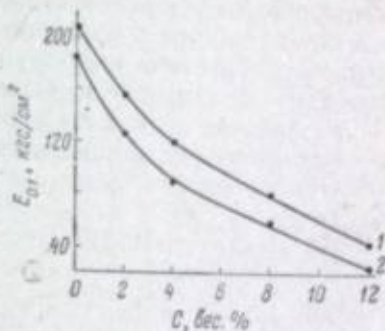


Рис. 2. Зависимость начального релаксационного модуля от содержания дибутилфталата в пленках из ТАЦ (1) и ТАОЦ (2).

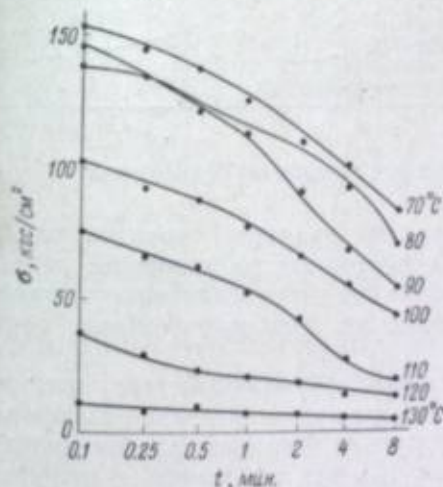


Рис. 3. Зависимость напряжения от времени в полулогарифмической системе координат для пленки из ТАОЦ ($\gamma=26$).

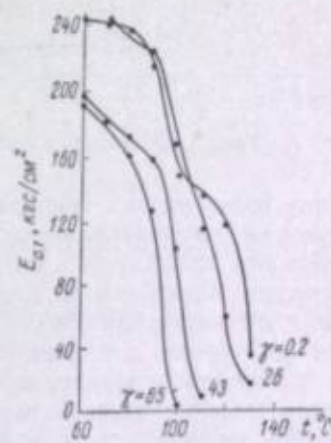


Рис. 4. Зависимость начального релаксационного модуля для пленок из ТАОЦ от температуры.

Для характеристики релаксационных процессов с энергетической точки зрения было исследовано влияние температуры на процесс релаксации напряжений.

Испытания проводили в диапазоне температур 60—130° С при величине задаваемой деформации 0.63% от первоначальной длины образца. На основании полученных данных была найдена зависимость напряжения от времени (рис. 3). Как следует из рис. 3, для всех пленок наблюдается отклонение от прямой линии. В связи с этим из параметров релак-

сационного процесса определяли только начальное напряжение σ_0 и начальный релаксационный модуль $E_{0,t}$.

Данные рис. 4 показывают, что при повышении температуры испытанной релаксационной модуль для пленки ТАОЦ, содержащих различное количество оксидных групп, повышается в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Аналогично изменяется и напряжение при возрастании температуры. Это обусловлено усилением теплового движения структурных элементов, приводящего к увеличению скорости их перегруппировки в условиях повышения температуры.

Увеличение количества оксидных групп в ТАОЦ также приводит к повышению релаксационного модуля и сдвигает область размягчения

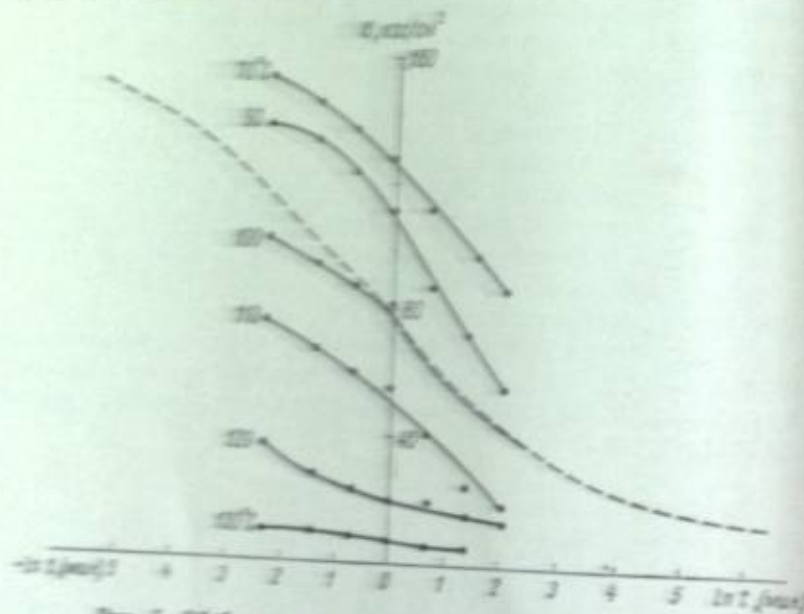


Рис. 5. Обобщенные кривые для пленки из ТАОЦ ($\gamma=26$).

в сторону более высоких температур. Это является, вероятно, следствием разрыхления надмолекулярных структурных образований при окислении целлюлозы, что приводит к увеличению подвижности структурных элементов и скорости их конформационных переходов в триацетате оксидцеллюлозы.

Для получения сведений о вязкоупругих свойствах исследуемых пленок в широком диапазоне времени и о характеристике релаксационных процессов с энергетической точки зрения был использован принцип температурно-временной суперпозиции [8]. На основании экспериментальных данных зависимости напряжения от времени при различных температурах были построены обобщенные кривые при температуре приведения (рис. 5).

При построении обобщенных кривых были получены значения коэффициентов приведения a_T , характеризующих величины смещения кривых вязкоупругой функции при различных температурах вдоль оси времени до совмещения их с аналитической кривой при температуре приведения. Температурная зависимость коэффициентов приведения a_T для пленок из ТАЦ и ТАОЦ представляет собой прямую, а значит, подчиняется уравнению Аррениуса [8]:

$$\lg a_T = \frac{\Delta E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (4)$$

где ΔE_a — кажущаяся энергия активации; R — газовая постоянная; T — температура испытания; T_0 — температура приведения.

С учетом тангенса угла наклона прямых были вычислены значения энергии активации релаксационного процесса для всех испытанных образцов пленок, содержащих различное число оксидных групп ТАОЦ (γ).

γ	E_a , ккал/моль
0	49
26	39
43	31
65	25

Из приведенных данных следует, что увеличение степени окисления вызывает понижение энергии активации. Это подтверждает высказанное предположение о разрыхленности надмолекулярных структурных образований, ослаблении межмолекулярного взаимодействия и увеличении скорости протекания релаксационных процессов с увеличением степени окисления целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Э. Л. Аким. Автореф. канд. дисс. Лен. ин-т текстильной и легкой промышленности им. С. М. Кирова. Л., 1963.
- [2] Э. Л. Аким, Л. П. Перепечкин. Авт. свид. СССР, № 160266; Бюлл. изобр., 1964, № 3.
- [3] Э. Л. Аким. Авт. свид. СССР, № 164261; Бюлл. изобр., 1964, № 15.
- [4] Э. Л. Аким и др., сб. «Химия и технология высокомолекулярных соединений», Владимир, 1968.
- [5] Г. И. Брагинский и др., Механика полимеров, 1967, 5, 940.
- [6] Г. И. Брагинский и др., там же, 1968, 3, 555.
- [7] А. Тобольский. Свойства и структура полимеров. М., 1964.
- [8] Дж. Ферри. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963.
- [9] Ю. Н. Панов и др., Механика полимеров, 1967, 3, 399.

Л. А. СЕМЕНОВА, Т. М. МОШКИНА, Г. П. КРУПНОВ

ПЛАСТИФИКАЦИЯ ТРИАЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЕНОК ЭФИРАМИ β -КЕТОКИСЛОТ

Как известно, жесткость структурных элементов триацетата целлюлозы (ТАЦ) затрудняет релаксационные процессы. Вследствие этого неравновесные напряжения, возникающие в ТАЦ-пленках в процессе получения, нанесения светочувствительного слоя, а также эксплуатации в неблагоприятных условиях, приводят к легкому повреждению пленок и уменьшают их износостойкость.

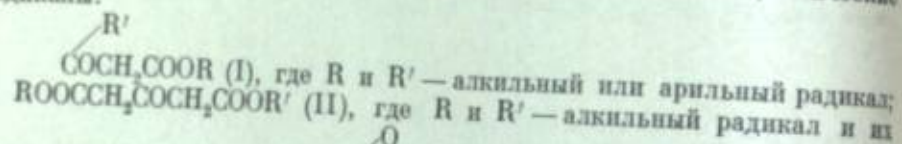
Из существующих способов снижения хрупкости пленок в результате усовершенствования рецептуры раствора и создания оптимальных условий пленкообразования пластификация является наиболее эффективным способом. Применяемые в настоящее время в производстве пластификаторы — дибutilфталат и трифенилфосфат, улучшая в некоторой степени свойства ТАЦ-пленок, недостаточно эффективны.

В связи с этим синтез и исследование новых типов пластификаторов для ТАЦ являются актуальной задачей. В данной работе изложены дополнительные, новые данные к проведенным ранее исследованиям по синтезу и изучению новых типов пластификаторов [1, 2].

Известно, что наибольшее снижение хрупкости ТАЦ-пленок достигается введением в состав основы пластификаторов алифатического строения с длинными алкильными радикалами [3]. Однако вследствие их малой полярности они лишь ограниченно совмещаются с ТАЦ. Как показал производственный опыт, использование таких пластификаторов вызывает технологические трудности при изготовлении основы кинофото-пленок, обусловленные частичным экстрагированием пластификаторов из основы растворителями подслоя и лака, а также их выпотеванием в процессе пленкообразования и хранения пленки.

Можно было предположить, что введение полярных групп в молекулы пластификатора с длинными алифатическими радикалами приведет к улучшению их совместимости с ТАЦ.

Исходя из этого, для исследования нами были выбраны эфиры β -кетокислот (I и II), содержащие в эфирных группах как алифатические радикалы с различной длиной цепи углеродных атомов, так и циклические радикалы:



фосфорные аналоги типа $(\text{RO})_2\text{P}=\text{O}-\text{CH}_2\text{COOR}'$ (R и R' — алкильные радикалы).

Найдено, что эфиры ацетоуксусной кислоты с алифатическими радикалами при комнатной температуре никакого действия на ТАЦ не оказывают. При увеличении температуры до 130°C наблюдается набухание последней в гептиловом эфире ацетоуксусной кислоты и слабое — в октиловом эфире той же кислоты. При дальнейшем увеличении числа углеродных атомов в эфирном радикале совместимость их с ТАЦ снижается. Эфиры β -кетокислот, содержащие циклические эфирные радикалы, хорошо совмещаются с ТАЦ, вызывая ее набухание при комнатной температуре.

Для сравнительной характеристики физико-механических свойств пленок, пластифицированных различными соединениями, были получены пленки из растворов частично омыленного гетерогенного ТАЦ с содержанием связанной уксусной кислоты около 60% при содержании пластификаторов — 15%. Получение образцов пленки проводили на полуавтоматической отливочной машине с длиной медной ленты 11 м.

Все пленки, пластифицированные эфирами ацетоуксусной кислоты, эластичны, имеют очень хорошую глянцевую поверхность (см. таблицу). Из данных таблицы следует, что повышение эластических свойств наблюдается у пленок, пластифицированных алифатическими эфирами ацетоуксусной кислоты. Было найдено, что сочетание достаточной совместимости с довольно высокими физико-механическими свойствами пленок достигается при содержании в эфирных радикалах эфиров 8—9 углеродных атомов. Усадочные же свойства пленок такие же, что и у образцов, пластифицированных трифенилфосфатом и дибутилфталатом.

Кроме эфиров ацетоуксусной кислоты, были испытаны другие представители класса кетокислот — эфиры ацетондикарбоновой кислоты. Дибутиловый эфир ацетондикарбоновой кислоты вызывает набухание ТАЦ при нагревании. Дальнейшее увеличение числа углеродных атомов в эфирном радикале пластификаторов приводит к снижению их совместимости с ТАЦ. По физико-механическим свойствам (см. таблицу) пленки, пластифицированные эфирами ацетондикарбоновой кислоты, превосходят пленки, пластифицированные смесью трифенилфосфата и дибутил-

Физико-механические свойства пластифицированных триацетатцеллюлозных пленок

Пластификатор	Растворная нагрузка, кг/мм ²	Относительное удлинение, %	Число доловых пазов	Ударная прочность, кг·см/см ²	Усадка, %		Набухание, %
					в термостате	в воде	
Эфиры ацетоуксусной кислоты							
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	9.3	31.7	131	—	0.47	0.18	0.53
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_3\text{H}_7$	9.5	28.0	222	220	0.41	0.20	0.41
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$	8.0	28.5	218	269	0.48	0.18	0.42
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_6\text{H}_{13}$	8.8	30.0	155	260	0.48	0.20	0.52
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	9.6	26.0	256	256	0.35	0.26	0.34
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	9.4	24.6	106	183	0.55	0.22	0.52
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	9.1	27.6	218	148	0.41	0.20	0.54
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	8.7	24.1	155	155	0.55	0.21	0.49
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_9\text{H}_{19}$	9.3	25.1	138	151	0.34	0.23	0.49
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_{10}\text{H}_{21}$	9.8	25.4	134	145	0.42	0.10	0.50
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	9.2	23.4	165	182	0.47	0.18	0.40
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COOC}_3\text{H}_7$	10.1	26.3	103	216	0.40	0.20	0.25
ТФФ + ДБФ	8.9	25.0	120	140	0.47	0.16	0.47

Эфиры ацетондикарбоновой кислоты							
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OOCCH}_2\text{COCH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$	9.7	32.7	237	170	0.36	0.10	0.48
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OOCCH}_2\text{COCH}_2\text{COOC}_6\text{H}_{13}$	9.0	28.6	231	220	0.44	0.07	0.43
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OOCCH}_2\text{COCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	9.0	35.4	324	194	0.32	0.13	0.39
ТФФ + ДБФ	9.4	26.5	150	155	0.44	0.11	0.32

Эфиры фосфонуксусной кислоты							
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}=\text{O}-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	9.2	32.4	164	180	0.45	0.19	0.36
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}=\text{O}-\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$	8.8	32.4	216	186	0.58	0.23	0.43
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}=\text{O}-\text{CH}_2\text{COOC}_6\text{H}_{13}$	9.0	25.0	145	190	0.17	0.19	0.50
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}=\text{O}-\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	9.15	28.0	200	197	0.29	0.20	0.58

Так как эфиры кетокислот обладают хорошими пластифицирующими свойствами, представляло интерес синтезировать и испытать фосфорные аналоги ацетоуксусной кислоты — эфиры фосфонуксусной кислоты. Эти эфиры ограниченно совмещаются с ТАЦ (несколько лучше совмещается бутиловый эфир диэтилфосфонуксусной кислоты), но в достаточной степени, чтобы повысить пластифицирующий эффект и не выделяться из пленки (см. таблицу).

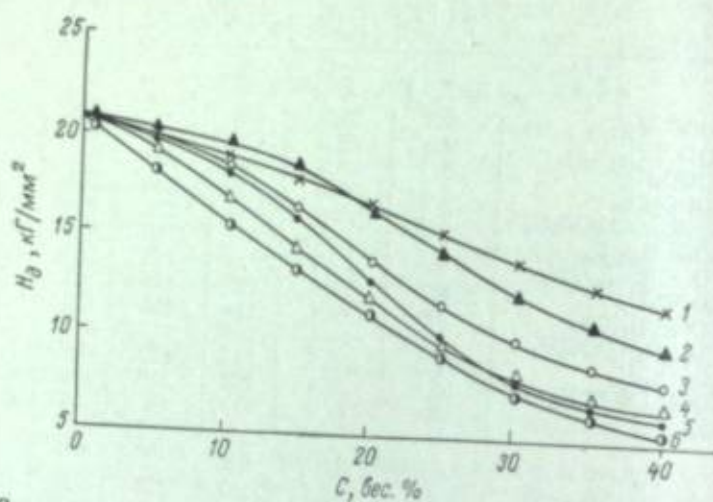
Как видно из вышесказанного, оценка пластифицирующего действия исследуемых органических соединений проводилась в основном по физико-механическим показателям пластифицированных ими пленок. Для более полной характеристики действия пластификаторов был также использован метод определения микротвердости пленок. В литературе нет данных о применении этого метода для тонких полимерных пленочных материалов.*

Для определения микротвердости ТАЦ-пленок, приготовленных из растворов частично омыленного гетерогенного ТАЦ с различным содержанием пластификатора, нами использовался прибор ПМТ-3.

Полученные данные по определению микротвердости (см. рисунок) показывают, что с увеличением содержания пластификатора в пленке

* Некоторые опыты по использованию метода микротвердости для испытания ТАЦ-пленок были проведены в ЛИКИ Г. И. Брагинским.

твердость понижается, но неодинаково для различных соединений. Пленки пластифицированные эфирами α -кетокислот, взятых в различных концентрациях, имеют меньшие значения твердости, чем таковые, пластифицированные смесью трифенилфосфата и дибutilфталата. Наиболее мягкие и эластичные пленки получаются при пластификации ТАЦ октиловым эфиром ацетоуксусной кислоты.



Зависимость чисел твердости от содержания пластификаторов.

1 — трифенилфосфат + дибutilфталат (1:5); 2 — этиловый эфир бензоил-ацетоуксусной кислоты; 3 — гентилловый; 4 — дециловый; 5 — фенилэтиловый; 6 — октиловый.

В результате исследования найдено, что сочетание достаточной совместимости с довольно высокими физико-механическими показателями свойств пленок, пластифицированных эфирами ацетоуксусной кислоты, достигается при содержании в эфирных радикалах последних 8—9 углеродных атомов. Кроме того, показана возможность применения метода микротвердости для характеристики пластифицирующего эффекта различных пластификаторов для ТАЦ-пленок.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. Н. Пудовик и др., Тр. НИКФИ, 1962, вып. 46, 17.
- [2] А. Н. Пудовик и др., сб. «Производство кинофотоматериалов и их обработка». Изд. «Искусство», 1965, 8.
- [3] Л. В. Розенталь, Е. Т. Белянина. Пластмассы, 1961, № 11, 6.

Р. В. ЗУЕВА, О. М. СУЧКОВА, П. В. КОЗЛОВ,
Е. К. ПОДГОРОДЕЦКИЙ

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ГИДРОКСИЛ- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СТРУКТУРНУЮ ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Введение метанола в состав метилхлоридных растворов ацетатов целлюлозы высоких степеней ацетилирования, полученных гетерогенным методом, приводит к резкому снижению вязкости концентрированных растворов [1—3, 4, стр. 118, 124, 131].

Интерпретация этого явления в соответствии с представлениями Жербо [2] сводилась к особенностям распределения ОН-групп в молекулах указанных эфиров целлюлозы, блокируемых молекулами метанола.

Представляло интерес выяснить влияние некоторых других низкомолекулярных веществ на вязкость растворов ацетатов целлюлозы, полученных в гетерогенных условиях. В работах некоторых исследователей уже отмечено подобное действие и других спиртов, например этанола, бутанола и метилбутанола [1—3].

В работе использованы многие низкомолекулярные соединения, способные и не способные к образованию водородной связи между активными группами этих соединений и ОН-группами ацетатов целлюлозы. Особенно интересна для этих целей хлористая соль четвертичного аммониевого основания — триэтилбензиламмонийхлорида. Водные растворы этого основания, как известно, хорошо растворяют целлюлозу, что и было использовано при определении температуры стеклования указанного природного полимера [5] при его внутриапачечной пластификации [6].

Объекты и метод исследования

Для исследования были использованы промышленные частично омыленные триацетаты целлюлозы (ТАЦ) с содержанием связанной уксусной кислоты 60—60,5%, полученные в гомогенной и гетерогенной среде, а также полный ТАЦ. В качестве растворителя образцов ТАЦ применяли метилхлорид; концентрацию их выражали в граммах на 100 мл раствора, а количество низкомолекулярных веществ в растворяющих смесях величинами $I_g (\infty \cdot 10^2)$, как это было принято в работе [4, стр. 118]. Вязкость растворов определяли в одном и том же вискозиметре с подвешенным уровнем типа Уббелодде и выражали в сантипуазах. Приведенные на рисунках экспериментальные данные являются средними значениями из двух-трех опытов.

Результаты исследования и их обсуждение

При исследовании влияния низкомолекулярных веществ на вязкость растворов частично омыленных ТАЦ концентрация полимера в растворе составляла 3 вес. %. После введения низкомолекулярных веществ и доведения метилхлоридом до общего объема раствора она составляла 2,31 вес. %

Так как межмолекулярные взаимодействия в целлюлозе и ее производных, как известно, осуществляются главным образом за счет водородной связи, то при выборе низкомолекулярных веществ мы исходили из наличия в них атомов, способных давать такие связи. С этой целью были взяты хлороформ, спирты (метанол, бутанол и циклогексанол), эфиры (метилловый эфир уксусной кислоты, дубитиловый эфир фталевой кислоты, этиловый эфир), кетон (ацетон), третичные амины (пиридин и соль четвертичного аммониевого основания — триэтилбензиламмонийхлорид).

Как следует из рисунка, вискозиметрические кривые для частично омыленного ТАЦ, полученного в гетерогенной среде, характеризуются минимумом вязкости. Величина последнего, а также количества введенных низкомолекулярных веществ, обеспечивающих этот минимум, различны, что, естественно, связано с химическим строением вещества.

Рассчитанные на основе экспериментальных данных количества низкомолекулярных веществ, необходимые для снижения вязкости растворов до минимума, показаны в табл. 1. Здесь же приведены данные по минимуму абсолютной вязкости таких растворов (в процентах к абсолютной вязкости исходного раствора).

Таблица 1

Количество (в молях) низкомолекулярных веществ, определяющие минимум вязкости растворов гетерогенного частично омыленного триацетата целлюлозы

Вещество	Количества, моль на 1 группу				Уменьшение абсолютной вязкости, %
	теоретическое		экспериментальное		
	ОН	ОСОСН ₂	ОН	ОСОСН ₂	
Триэтилбензиламмоний-хлорид	13.38	3.86	1.92	0.12	49.01
Метанол	1.88	0.54	54.5	3.27	45.85
Бутанол	4.36	1.26	78.13	4.69	30.64
Циклогексанол	5.89	1.70	63.1	3.79	27.32
Пиридин	4.65	1.34	35.5	2.13	27.28
Метилацетат	4.36	1.26	90.1	5.41	14.08
Ацетон	3.42	0.99	63.1	3.79	14.03
Хлороформ	7.02	2.02	53.5	32.20	13.84
Дибутилфталат	16.37	4.72	1.61	0.10	6.51
Этиловый эфир	4.36	1.26	0.69	0.04	6.39

Как видно из табл. 1, наибольшее снижение вязкости растворов гетерогенного ацетата целлюлозы достигается после действия триэтилбензиламмонийхлорида и метанола.

Обращает на себя внимание тот факт, что некоторые различные по своему химическому строению низкомолекулярные вещества могут давать очень близкие величины снижения вязкости растворов ацетатов целлюлозы.

Количество низкомолекулярных веществ, необходимое для снижения вязкости растворов до минимума, различно и в большинстве случаев значительно превышает теоретическое, рассчитанное на блокирование одной ОН- и ОСОСН₂-группы, и той, и другой вместе. Такая картина наблюдается для метанола, циклогексанола, пиридина, метилацетата, ацетона и хлороформа.

Соль четвертичного аммониевого основания дает снижение вязкости растворов, не уступающее аналогичному действию метанола. Однако экспериментально найденное количество ее, вводимое в раствор для возникновения минимума вязкости, во много раз меньше необходимого по расчету на блокирование одной группы ОСОСН₂ или одной ОН-группы. Этиловый эфир и дибутилфталат малоактивны, и их количество для достижения минимума вязкости значительно ниже по сравнению с теоретическим. Величина снижения вязкости также невелика.

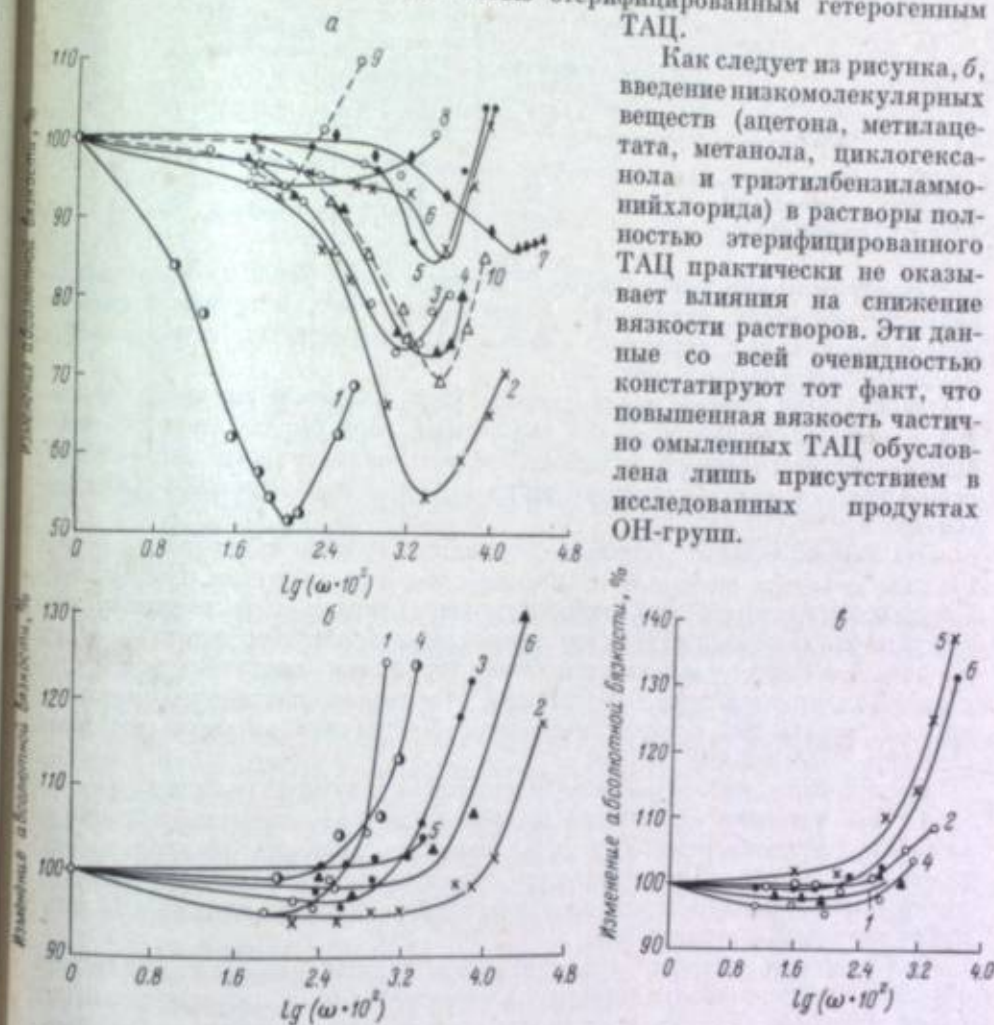
Как следует из рисунка, б, вискозиметрические кривые для гомогенных продуктов резко отличаются от гетерогенных, хотя по молекулярному весу и по содержанию в них ОН-групп они практически одинаковы. При рассмотрении полученных экспериментальных данных видно, что снижение вязкости растворов гомогенных, частично омыленных ТАЦ превышает ~5% для метанола и триэтилбензиламмонийхлорида — наиболее активных веществ. Все другие низкомолекулярные примеси практически не снижают вязкости растворов.

Экспериментально найденное количество низкомолекулярных веществ для достижения минимума вязкости колеблется около теоретически рассчитанных, необходимых для блокирования ОН-группы (табл. 2).

Количество соли четвертичного аммониевого основания, необходимое для достижения минимума вязкости, то же, что и для гетерогенных продуктов при расчете на 1 моль ОСОСН₂- и ОН-групп.

С целью исключения влияния ОН-групп на вязкость растворов частично омыленных ТАЦ и выяснения роли низкомолекулярных примесей были проведены опыты с полностью этерифицированным гетерогенным ТАЦ.

Как следует из рисунка, б, введение низкомолекулярных веществ (ацетона, метилацетата, метанола, циклогексанола и триэтилбензиламмонийхлорида) в растворы полностью этерифицированного ТАЦ практически не оказывает влияния на снижение вязкости растворов. Эти данные со всей очевидностью констатируют тот факт, что повышенная вязкость частично омыленных ТАЦ обусловлена лишь присутствием в исследованных продуктах ОН-групп.



Изменение вязкости раствора гетерогенного (а) и гомогенного (б) ацетата и гетерогенного триацетата (в) целлюлозы при введении различных количеств низкомолекулярных веществ.

1 — триэтилбензиламмонийхлорид; 2 — метанол; 3 — пиридин; 4 — циклогексанол; 5 — ацетон; 6 — метилацетат; 7 — хлороформ; 8 — этиловый эфир; 9 — дибутилфталат; 10 — бутанол.

Исходя из представлений Жербо, можно предположить, что равномерное распределение ОН-групп в макромолекулах частично омыленных гомогенных ТАЦ приводит:

- 1) к понижению межмолекулярного взаимодействия, а отсюда и к малым значениям структурной составляющей вязкости;
- 2) к возможности полной блокировки ОН-группы низкомолекулярными веществами, способными образовывать межмолекулярные водородные связи (табл. 2).

В то же время, согласно тем же представлениям Жербо, можно предположить, что локальное распределение ОН-групп в макромолекулах

Таблица 2

Количество (в молях) низкомолекулярных веществ, определяющих минимум вязкости растворов гомогенного ацетата целлюлозы

Вещество	Количества, моль на 1 OH-группу		Уменьшение абсолютной вязкости, %
	теоретическое	экспериментальное (по минимуму вязкости)	
Метанол	1.88	1.60	4.79
Метилацетат	4.36	4.85	2.63
Пиридин	4.65	4.00	4.28

частично омыленных гетерогенных ТАЦ приводит к резкому возрастанию вязкости растворов, снижение которой достигается введением в систему низкомолекулярных веществ в количествах, значительно превышающих мольное соотношение (табл. 2).

Наибольший интерес представляет факт снижения вязкости растворов в метиленхлориде частично омыленных ацетатов целлюлозы, полученных в гетерогенных условиях, солью четвертичного аммониевого основания — триэтилбензиламмонийхлоридом, аналогичный действию метанола.

Эта соль блокирует, очевидно, активные группы гетерогенного ацетата целлюлозы в результате взаимодействия с ее катионом. Присутствие бензильной группы в этой соли оказывает существенное поляризующее действие на атом азота. Поэтому возможно возникновение сильного взаимодействия между функциональными группами ацетатов целлюлозы и атомом азота этой соли. Необходима, несомненно, постановка специального исследования, которая позволила бы установить механизм этого интересного явления.

Проведенная работа позволяет сделать следующие выводы.

1. Для частично омыленных гетерогенных ТАЦ введение низкомолекулярных веществ резко (до 50%) изменяет вязкость растворов ТАЦ в метиленхлориде. Для полностью этерифицированного ТАЦ введение низкомолекулярных веществ практически не оказывает влияния на изменение вязкости его растворов.

2. Снижение вязкости растворов исследованных ацетатов целлюлозы обусловлено межмолекулярными взаимодействиями функциональных групп полимера. В случае межмолекулярного взаимодействия, осуществляемого OH-группами в частично омыленных гетерогенных ТАЦ, активное взаимодействие низкомолекулярных веществ (метанола, бутанола, циклогексанола, метилацетата, ацетона, пиридина и хлороформа) связано, по-видимому, с разрушением водородных связей в локальных скоплениях OH-групп в цепях молекул полимера. Поэтому количество вводимого низкомолекулярного вещества во всех случаях значительно превышает необходимое по расчету мольное соотношение.

3. Введение низкомолекулярных веществ в растворы частично омыленных гомогенных ТАЦ приводит к незначительному снижению вязкости его растворов (~5%). Количество низкомолекулярных веществ, необходимое для снижения вязкости растворов до минимума, соответствует мольному соотношению вещества и OH-группы ацетата целлюлозы.

Такое поведение гомогенного ацетата целлюлозы при растворении связано с более равномерным распределением OH-групп по молекулярным цепям полимера, обусловленным технологией его изготовления.

4. Наибольший эффект снижения вязкости растворов гетерогенных частично омыленных ТАЦ достигается при введении метанола и триэтилбензиламмонийхлорида. Возникновение значительного взаимодействия последнего вещества с активными группами гетерогенных ацетатов целлюлозы обусловлено, по-видимому, атомами азота в катионах этой соли и связано с иным механизмом его действия.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] П. В. Козлов, Ф. С. Шерман, ЖПХ, 1952, 25, 384.
- [2] R. Gerbaux, Bull. Soc. Chim. Belg., 1956, 65, 270; 1957, 66, 382.
- [3] Е. К. Подгородецкий, В. А. Савицкая, Тр. НИКФИ, 1958, 27, вып. 4, 23.
- [4] Р. В. Зуева и др., сб. «Целлюлоза и ее производные», Изд. АН СССР, М., 1963, 118.
- [5] В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-чан, ДАН СССР, 1960, 130, 356.
- [6] В. А. Каргин и др., там же, 1960, 135, 357.

Н. П. ЗАКУРДАЕВА, Е. К. ПОДГОРОДЕЦКИЙ,
М. И. ШАХПАРОНОВ

СОСТОЯНИЕ И ФОРМА МАКРОМОЛЕКУЛ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

Как следует из работ [1—10], различные небольшие добавки (в основном нерастворителей) вызывают падение вязкости растворов эфиров целлюлозы.

В работах [7—9] отмечается различие в свойствах ацетатов целлюлозы (АЦ), изготовленных по гетерогенному и гомогенному способам ацетилирования. В концентрированных растворах гетерогенного АЦ увеличение концентрации метанола приводит к резкому изменению вязкости по сравнению с вязкостью растворов в чистом метиленхлориде. Для растворов гомогенного АЦ такое изменение намного меньше (рис. 1).

Различие в поведении растворов гомогенного и гетерогенного АЦ в смесях метиленхлорида и метанола объясняют [7—9] отличием в характере межмолекулярных связей в указанных продуктах. Рассмотрение ИК-спектров АЦ, полученных различными способами ацетилирования, дает основание авторам [7—9] предполагать, что в случае гомогенных АЦ относительно велико число внутримолекулярных водородных связей, поэтому межмолекулярное взаимодействие проявляется слабее, и требуется меньшее количество молекул спирта для разрушения межмолекулярных водородных связей.

Проведенные расчеты [9] показывают, что количество молекул метанола, необходимое для блокировки межмолекулярных водородных связей в растворах гетерогенного АЦ, в десятки раз превосходит количество

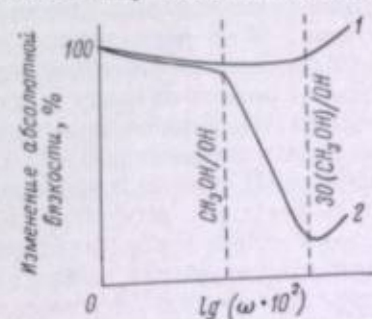


Рис. 1. Типичные схемы кривых изменения вязкости растворов АЦ (1 — гомогенный способ получения; 2 — гетерогенный) в метиленхлориде при введении увеличивающихся количеств метанола.

молекул, необходимое для тех же целей в случае гомогенного АЦ. Для объяснения аномалий вязкости гетерогенного АЦ авторы [9] привлекают результаты исследования Жербо [10], в работе которого содержатся доказательства неоднородного распределения гидроксильных групп вдоль оси макромолекулы гетерогенного АЦ.

Зависимость вязкости растворов АЦ от состава растворяющей смеси имеет большое практическое значение. Наилучшей растворяющей смесью должна быть та, которая дает наименьшую вязкость растворов полимера.

Исследованию влияния спиртов на вязкостные свойства концентрированных растворов АЦ посвящены работы [11, 12, 13], где сделаны определенные технологические рекомендации о наилучшем составе растворяющих смесей метиленхлорид—алифатический спирт. В работе [12] изучено влияние концентрации различных спиртов, от метилового до амиллового, на вязкость растворов гомогенного и гетерогенного АЦ. Все изученные спирты вызывают понижение вязкости концентрированных раство-

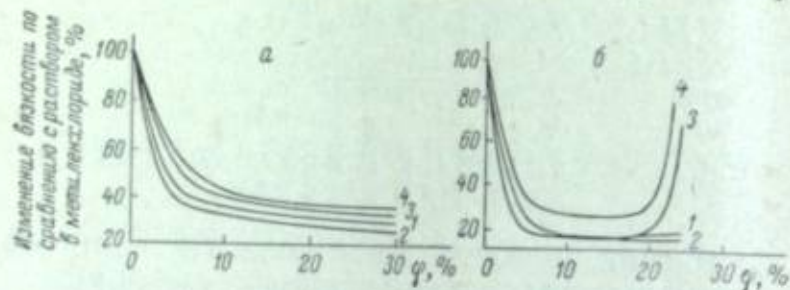


Рис. 2. Изменение вязкости 8%-х (объемн.) растворов АЦ гомогенного (а) и гетерогенного (б) [12] ацетилирования в зависимости от природы добавленного к метиленхлориду спирта.

1 — метанол; 2 — этанол; 3 — бутанол; 4 — амилловый спирт. φ — содержание спирта в смеси (объемн. %).

ров АЦ по сравнению с вязкостью в чистом метиленхлориде, причем минимальная вязкость достигается при содержании спирта около 5—8 объемн. % в растворяющей смеси.

Изменение вязкости растворов в зависимости от концентрации спирта в смеси носит несколько различный характер для гомогенного и гетерогенного АЦ. Подобно явлению, наблюдаемому в работах [7—9], вязкость растворов гетерогенного АЦ снижается больше, чем у растворов гомогенного АЦ (рис. 2), при увеличении концентрации спиртов. Причем вязкость растворов гетерогенного АЦ начинает увеличиваться при концентрации спирта около 20 объемн. %, в то время как в растворах гомогенного АЦ увеличения вязкости еще не наблюдается в области концентраций спирта около 30 объемн. %. Возможно, что отмеченное различие связано со степенью этерификации изученных образцов, так как гомогенный АЦ содержал 59,8% связанной уксусной кислоты, а гетерогенный—60,7%.

Можно предполагать, что различия в вязкости растворов АЦ, вызванные присутствием спирта, связаны с наличием разного типа водородных связей — внутри и межмолекулярных. Поэтому для выяснения природы этих явлений представляет интерес дальнейшее детальное изучение ИК-спектров АЦ, их растворов и продуктов, получаемых из них (нитей, пленок); разбавленных и концентрированных растворов как гомогенного, так и гетерогенного АЦ в смесях различного состава, содержащих компонент, способный сольватировать гидроксильные группы; свойств природы формирования из растворов АЦ, содержащих различные по при-

При исследовании свойств разбавленных растворов АЦ возможно изучение состояния и свойств отдельных макромолекул в зависимости от природы растворителя, так как в таких растворах межмолекулярное взаимодействие практически отсутствует. С этой целью нами было проведено исследование разбавленных растворов высокомолекулярных фракций АЦ различной степени этерификации. В качестве растворителей применялись метиленхлорид и метанол. Для решения поставленной задачи были использованы методы светорассеяния и вискозиметрии.

Таблица 1

Зависимость молекулярного веса от состава растворяющей смеси

φ , объемн. %	$\gamma = 290$		$\gamma = 280$		$\gamma = 270$	
	$M_w \cdot 10^{-4}$	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	$M_n \cdot 10^{-4}$
0	33	35	31	30	29	28
6	30	—	30	29	27	26
12	28	—	29	28	26	25
24	28	—	28	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—

Таблица 2

Зависимость $A_2 \cdot 10^4$ от состава растворяющей смеси

φ , объемн. %	$\gamma = 290$		$\gamma = 280$		$\gamma = 270$	
	$A_2 \cdot 10^4$	$A_2 \cdot 10^4$	$A_2 \cdot 10^4$	$A_2 \cdot 10^4$	$A_2 \cdot 10^4$	$A_2 \cdot 10^4$
0	2.1	2.4	1.9	7.6	5.8	4.3
6	3.7	5.4	5.8	4.3	5.0	—
12	4.4	4.6	—	—	—	—
24	3.9	4.4	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—

В табл. 1 приведены значения средневесового молекулярного веса M_w АЦ различной степени этерификации, растворенных в метиленхлориде и его смесях с метанолом, полученные из данных о светорассеянии. Здесь же приведено значение среднечислового молекулярного веса M_n , полученного по данным об осмотическом давлении. Отношение среднечислового и средневесового молекулярных весов АЦ со степенью замещения $\gamma = 290$, растворенного в чистом метиленхлориде, примерно составляет единицу. Следовательно, изученная нами фракция АЦ близка к монодисперсной.

При увеличении концентрации метанола в растворяющей смеси происходит кажущееся уменьшение молекулярного веса для всех образцов АЦ. Причем такое изменение происходит систематически.

Это явление вызвано особенностями рассеяния света растворами полимеров в смешанных растворителях, если один из компонентов растворителя избирательно сорбируется молекулами полимера [14]. Коэффициент рассеяния света $R_{90,c}$ в предельно разбавленном растворе в этом случае определяется следующим приближенным соотношением:

$$\lim_{c \rightarrow 0} (R_{90,c}) = \frac{2\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{dn}{dc} + \xi \frac{dn}{d\varphi} \right)^2 c M_w,$$

где n_0 — показатель преломления смешанного растворителя; λ — длина волны света; N_A — число Авогадро; n — показатель преломления раствора; c — концентрация полимера; φ — объемная доля растворителя в смеси растворителя и осадителя; ξ — параметр, характеризующий избирательную сорбцию молекул одного из компонентов смешанного растворителя макромолекулами полимера.

Знак параметра ξ зависит от характера сорбции молекул смешанного растворителя молекулой полимера. Обычно принимают, что $\xi > 0$, т. е. преимущественно сорбируются молекулы растворителя. Но в случае растворов АЦ в смесях метиленхлорид—метанол производные dn/dc и $dn/d\varphi$ имеют одинаковый знак. Поэтому кажущиеся значения M_w в смешанном растворителе, полученные без учета второго слагаемого при $\xi > 0$, были бы больше истинных. Так как в действительности наблюдается

уменьшение M_w при прибавлении метанола, то следует предположить, что в изученной нами области составов смешанного растворителя происходит преимущественная сорбция молекул спирта, а не метилхлорида, т. е. $\xi < 0$. Иначе говоря, при небольших концентрациях метанол не ухудшает, а улучшает растворимость АЦ. Это предположение подтверждается тем, что при прибавлении к метилхлориду небольших количеств спирта скорость растворения АЦ возрастает и второй вириальный коэффициент (A_2) увеличивается (табл. 2), причем с ростом объемной доли спирта наблюдается тенденция к прохождению A_2 через максимум. Напомним, что второй вириальный коэффициент характеризует степень взаимодействия между молекулами полимера и растворителя.

Таблица 3

Зависимость $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ от состава растворяющей смеси

φ , объемн. %	$\gamma = 290$	$\gamma = 280$	$\gamma = 270$
0	340	340	390
6	300	310	370
12	360	340	370
24	360	345	500
30	—	—	650

Таблица 4

Зависимость σ и α от состава растворяющей смеси

φ , объемн. %	$\gamma = 300$		$\gamma = 290$		$\gamma = 280$		$\gamma = 270$	
	σ	α	σ	α	σ	α	σ	α
0	1.8	1.76	2.5	1.2	2.4	1.2	2.5	1.1
1	—	—	2.3	1.3	—	—	—	—
2	—	—	2.1	1.3	2.1	1.3	—	—
4	—	—	1.8	1.5	1.8	1.4	—	—
6	1.8	1.77	1.8	1.5	1.8	1.5	1.8	1.5
12	1.8	1.78	1.8	1.6	1.8	1.6	1.8	1.7
24	1.8	1.77	1.8	1.6	1.8	1.6	1.8	1.7
30	—	—	—	—	—	—	1.8	1.7

В табл. 3 приведены значения среднеквадратичного радиуса инерции $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ макромолекул АЦ различной степени этерификации, растворенных в метилхлориде и его смесях с метанолом, полученные по данным о рассеянии света. Из данных табл. 3 следует, что у всех образцов АЦ наблюдается уменьшение размеров клубков макромолекул при содержании спирта в смеси около 6 объемн. % по сравнению с размерами в чистом метилхлориде. Увеличение концентрации спирта выше 6% приводит к увеличению размеров клубков макромолекул, и, чем ниже степень этерификации АЦ, тем больше увеличивается среднеквадратичный радиус инерции.

Известно, что характеристическая вязкость $[\eta]$ более чувствительна к изменению размеров макромолекул, чем асимметрия светорассеяния. На рис. 3 представлено изменение характеристической вязкости в зависимости от концентрации метанола в растворяющей смеси для АЦ различной степени этерификации. Для полностью этерифицированных АЦ зависимость характеристической вязкости от концентрации проходит через минимум при концентрации спирта ~4 объемн. %. При высоких степенях замещения положение этого минимума практически не изменяется. В случае полностью этерифицированного продукта минимум характеристической вязкости отсутствует. Напротив, с ростом объемной доли спирта наблюдается небольшое увеличение характеристической вязкости и при 12 объемн. % CH_2OH значения характеристической вязкости, по-видимому, проходят через максимум.

На основании экспериментальных данных были рассчитаны коэффициент набухания макромолекул α и параметр, характеризующий скелетную жесткость макромолекул, так называемый стерический фактор σ . Эти данные рассчитаны по методу Штокмайера—Курата—Фиксмана [15]

$$[\eta] = KM^{1/2} + 0.51\Phi_0 BM,$$

$$K = \Phi_0 (\sigma \cdot 7.75/m_0)^2,$$

$$\alpha^2 = 1 + 2z; z = \frac{0.95 \cdot 10^{23} \cdot B}{K} M^{1/2},$$

где Φ_0 — постоянная Флори—Фокса; m_0 — молекулярный вес звена полимера; B — параметр, характеризующий межмолекулярное взаимодействие (табл. 4). Из этих данных следует, что с уменьшением концентрации метанола скелетная жесткость макромолекул растет и достигает максимальной величины при $\varphi = 0$. Заметим, что значение σ , равное 1.8, характерно для макромолекул гибких карбоцепных полимеров. Коэффициент набухания увеличивается с увеличением концентрации метанола в растворяющей смеси.

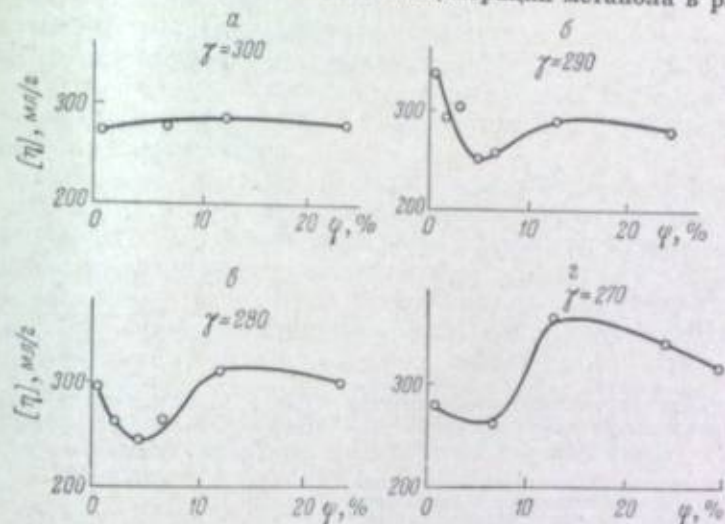


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости растворов АЦ различной степени этерификации от объемной концентрации метанола в растворяющей смеси.

щей смеси. Сопоставление величин σ и α показывает, что коэффициент набухания уменьшается с ростом скелетной жесткости макромолекул АЦ.

В изученных нами неполностью этерифицированных АЦ содержатся гидроксильные группы, способные образовывать внутримолекулярные водородные связи. Такие молекулы должны обладать довольно высокой скелетной жесткостью. Действительно, как следует из данных табл. 4, стерический фактор макромолекул АЦ, растворенных в чистом метилхлориде, относительно велик, так как в метилхлориде внутримолекулярные водородные связи сохраняются.

При растворении неполностью этерифицированного АЦ в смешанном растворителе происходит избирательная сорбция молекул метанола макромолекулой АЦ, что вызывает свертывание последней при небольших концентрациях спирта. Такое свертывание может происходить в результате изменения степени жесткости макромолекул. Действительно, параметр σ уменьшается при увеличении доли спирта в растворяющей смеси по сравнению с величиной, найденной для макромолекул АЦ, растворенных в чистом метилхлориде. Если АЦ полностью этерифицирован, то свертывания макромолекул в области малых концентраций метанола не происходит.

Молекулы метанола могут образовывать прочные водородные связи с атомами кислорода или гидроксильными группами макромолекул АЦ.

Поэтому при наличии молекул спирта внутримолекулярные водородные связи разрушаются. При этом в одних случаях молекула метанола может образовывать водородную связь с группой OH, а в других случаях — с атомом кислорода пиранового цикла (рис. 4).

Следовательно, с разрушением внутримолекулярных связей в макромолекулах АЦ образуется некоторое число свободных гидроксильных групп, которые начинают сольватироваться молекулами метанола, в результате этого размер клубков макромолекул увеличивается. Увеличение среднеквадратичного радиуса инерции связано с увеличением степени набухания макромолекул в результате такой сорбции, о чем свидетельствуют данные об α .

С ростом концентрации метанола выше 6 объемн. % размер клубков макромолекул увеличивается; при еще большем увеличении φ (выше 20%), когда все активные группы АЦ сольватированы, новые порции спирта начинают постепенно и-

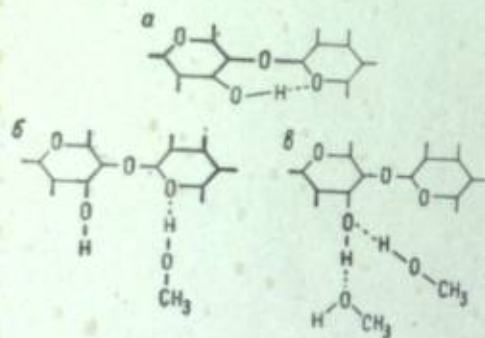


Рис. 4. Схематическое изображение сорбции молекул метилового спирта макромолекулой АЦ.

а — звено макромолекулы полностью этерифицированного АЦ с внутримолекулярной водородной связью; б — сорбция происходит с присоединением молекулы CH_3OH к атому кислорода, входящему в состав пиранового цикла; в — сорбция происходит с присоединением молекулы CH_3OH к атому кислорода или водорода гидроксильной группы, освобожденной в результате разрушения внутримолекулярной водородной связи.

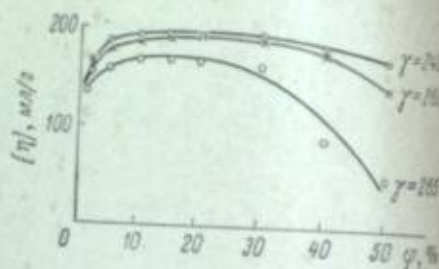


Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости растворов АЦ от концентрации метанола в растворяющей смеси [16].

рвать роль осадителя, при этом характеристическая вязкость и второй вириальный коэффициент обнаруживают тенденцию к уменьшению.

Мы не производили измерений при концентрациях метанола выше 24—30 объемн. %. Но результаты измерений характеристической вязкости растворов АЦ в смеси метилхлорида со спиртом, выполненные Уда [16], показывают, что при концентрации последнего выше 30% происходит снижение характеристической вязкости, наиболее резко выраженное при высоких степенях замещения (рис. 5).

Таким образом, молекулы метанола играют двойную роль. Разрывая внутримолекулярные водородные связи, они являются причиной уменьшения скелетной жесткости макромолекул АЦ до некоторого возможного минимального предела и вызывают их свертывание. Но одновременно они способствуют появлению свободных гидроксильных групп в макромолекулах, что приводит к увеличению энергии взаимодействия макромолекул АЦ с растворителем и в первую очередь с молекулами спирта. Вследствие этого происходит увеличение размеров клубков макромолекул. При дальнейшем росте концентрации метанола начинает увеличиваться эффективное отталкивание между не входящими в сольватную оболочку молекулами спирта и углеводородными радикалами сольватированных макромолекул АЦ. В результате этого сольватированные макромолекулы начинают вновь свертываться, но совсем по иной причине, чем в области малых концентраций метанола.

Минимумы характеристической вязкости и среднеквадратичного радиуса инерции при малых концентрациях спирта не могут быть связаны с присутствием ассоциатов макромолекул АЦ и их разрушением при взаимодействии с молекулами спирта по следующим причинам.

Уменьшение характеристической вязкости и среднеквадратичного радиуса инерции сопровождается кажущимся снижением молекулярного веса, которое непременно должно наблюдаться в опытах по светорассеянию при избирательной сорбции метанола, но величина этого снижения значительно меньше, чем она должна была бы быть при разрушении ассоциатов. Уменьшение степени этерификации в принципе увеличивает возможность возникновения ассоциатов. Но если бы ассоциаты появлялись в заметных количествах, то молекулярный вес в чистом метилхлориде должен был бы возрастать с уменьшением степени этерификации АЦ. В действительности этого не происходит. Если бы уменьшение, а затем возрастание характеристической вязкости и среднеквадратичного радиуса инерции с ростом концентрации спирта вызывалось диссоциацией и последующей ассоциацией макромолекул под влиянием метанола, то значения молекулярного веса должны были бы также проходить через минимум с ростом φ .

Таким образом, по вышеуказанным причинам можно полагать, что при растворении в чистом метилхлориде макромолекулы высокоэтерифицированных АЦ в предельно разбавленных растворах не образуют ассоциатов и, следовательно, минимумы характеристической вязкости и среднеквадратичного радиуса инерции при концентрации спирта ~4% объясняются разрушением внутримолекулярных водородных связей.

На основании краткого обзора литературных данных и наших исследований можно составить некоторые предварительные технологические соображения относительно рецептуры растворов АЦ, необходимой для достижения оптимальных свойств изделий, получаемых из этих растворов.

Как считают Роговин с сотр. [17], регулярность химического строения АЦ влияет на его растворимость и свойства полученных растворов; имеющиеся в непользованных этерифицированных продуктах гидроксильные группы увеличивают нерегулярность строения и облегчают растворение. Этот вывод сделан на основании исследования свойств растворов АЦ, полученного методом гомогенного ацелирования. Различие в процессах изготовления АЦ (гомогенный и гетерогенный способ ацелирования), возможно, также оказывает влияние на регулярность распределения свободных гидроксильных групп. Отличие в регулярности строения этих двух видов АЦ должно проявляться и в свойствах их концентрированных растворов. Регулярность строения макромолекул АЦ должна также оказывать влияние на свойства продуктов формования из растворов. Однако этот вопрос еще требует детального исследования. Так, например, известно, что прочность пленок, полученных из растворов триацетата целлюлозы, выше, чем у пленок из частично омыленного триацетата одинакового молекулярного веса, что можно отнести за счет высокой регулярности строения полностью этерифицированного АЦ. Однако эти пленки обладают повышенной хрупкостью [18, 19]. В то же время [20] установлено увеличение прочности и эластичности ацетатных пленок при уменьшении степени этерификации АЦ. Это явление авторы [20] связывают с повышением межмолекулярного взаимодействия за счет увеличения количества сильно полярных гидроксильных групп.

Высокие прочностные и эластические свойства нитроцеллюлозных пленок по сравнению с ацетатными можно объяснить, вероятно, следующим образом. Так как гидроксильные и нитратные группы способны образовывать межмолекулярные водородные связи, то прочность изделий,

получаемых из этого полимера, велика; в то же время полярность групп обонх видов не дает возможности для образования внутримолекулярных водородных связей [21]; скелетная жесткость макромолекул, следовательно, невысока, что влечет за собой хорошие эластические свойства изделий.

В подтверждение этому можно привести данные исследования Зуевой [22], которая показала что прочность пленок, изготовленных из нитрата целлюлозы, значительно превосходит прочность бензилцеллюлозных пленок. Низкая прочность последних обусловлена, по-видимому, тем, что большие бензильные группы служат хорошим стерическим препятствием для образования плотно упакованных первичных надмолекулярных структур (пачек молекул).

Естественно, напрашивается предположение, что прочность изделий должна быть выше в том случае, когда макромолекулы образуют между собой прочные межмолекулярные связи, как в случае нитрата целлюлозы. Регулярность строения макромолекул полимера также увеличивает прочностные свойства изделий, однако при этом увеличивается и хрупкость, как в случае триацетата целлюлозы. Поэтому для получения изделий с оптимальными свойствами представляло бы интерес использовать такой АЦ, у которого полностью отсутствовали бы внутримолекулярные водородные связи за счет замещения всех гидроксильных групп в положении C_2 и C_3 и было бы достаточное количество регулярно расположенных ОН-групп в положении C_6 . Однако получить такой АЦ практически невозможно, так как в процессе омыления триацетата целлюлозы происходит отщепление групп CH_3COO — прежде всего в первичном, а затем и во вторичном положениях.

Поэтому одним из путей создания необходимой структуры в изделиях из неполностью этерифицированного АЦ может быть подбор таких добавок при его растворении, которые способны были бы разрушать внутримолекулярные водородные связи, оставляя неразрушенными межмолекулярные. Для решения этой задачи необходимо детальное исследование свойств как разбавленных, так и концентрированных растворов в зависимости от условий получения АЦ и природы растворителя, а также изучение структуры и свойств изделий, полученных из растворов АЦ, содержащих различные добавки, способные разрушать водородные связи.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. Пайков, К. Коршунова, ЖПХ, 1938, 11, 859.
- [2] Т. А. Гранская, А. И. Кадитеевская, Коллоидн. ж., 1941, 7, 411.
- [3] Н. Ф. Ермоленко, С. А. Левина, Тр. Всесоюз. конф. по коллоид. Изд. АН УССР, Киев, 1952, 64.
- [4] З. Рогович, И. Иванова, Коллоид. ж., 1937, 3, 309.
- [5] Г. Марк. Физика и химия целлюлозы. ОНТИ, Л., 1935, 325.
- [6] В. П. Харитонов, А. Б. Пакшвер, Коллоидн. ж., 1958, 20, 110.
- [7] Р. В. Зуева и др., сб. «Целлюлоза и ее производные», Изд. АН СССР, М., 1963, 118.
- [8] Р. В. Зуева и др., там же, стр. 124.
- [9] П. В. Козлов и др., там же, стр. 131.
- [10] R. Gerbaux, Bull. Soc. Chim. Belg., 1956, 62, 270; 1957, 66, 382.
- [11] Ф. С. Шерман, П. В. Козлов, ЖПХ, 1953, 26, 526.
- [12] Е. К. Подгородецкий, В. А. Савицкая, Тр. НИКФИ, 1958, 27, вып. 4, 23.
- [13] K. Uda, J. Soc. Text. Cellul., 1962, 18, 240.
- [14] R. Ewart, C. Roe, P. Debye, J. McCartney, J. Chem. Phys., 1946, 14, 687.
- [15] M. Kurata, W. Stockmayer, Fortschr. Hochpolymer Forsch., 1963, 3, 196; M. Fixman, W. Stockmayer, J. Polym. Sci., 1963, 1, 137.
- [16] K. Uda, J. Soc. Text. Cellul., 1962, 18, 105.
- [17] З. А. Рогович, Д. Л. Мирхас, Коллоидн. ж., 1958, 20, 376.
- [18] Е. К. Подгородецкий, Г. В. Авилов, В. А. Савицкая, Тр. НИКФИ, 1958, 27, вып. 4, 4.

- [19] Г. В. Авилов, Е. К. Подгородецкий, там же, стр. 54.
- [20] П. В. Козлов, Р. В. Зуева, И. Б. Бажуткина, ЖФХ, 1951, 25, 9.
- [21] М. И. Шахпаронов, Н. П. Закурдаева. Современные проблемы физической химии. Изд. МГУ, М., 1970, 4, 24.
- [22] Р. В. Зуева. Автореф. канд. дисс., НИКФИ. М., 1946.

В. Г. ТИМОФЕЕВА, Е. К. ПОДГОРОДЕЦКИЙ,
П. В. КОЗЛОВ, Г. Л. АЗОВЦЕВА

ВЛИЯНИЕ СМЕСИ ПЛАСТИФИКАТОРОВ, ОБЛАДАЮЩИХ РАЗЛИЧНЫМ МЕХАНИЗМОМ ДЕЙСТВИЯ, НА ДЕФОРМАЦИЮ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

В работах [1; 2, стр. 167, 174, 181] физико-механическими методами исследована на примере эфиров целлюлозы степень разрушения надмолекулярных структур жесткоцепных полимеров под действием низкомолекулярных пластификаторов, обладающих различной активностью по отношению к полимерам, т. е. способных растворять, вызывать набухание и практически не совмещаться с ними. Система таких пластификаторов с полимером под влиянием нагрузки в широком интервале температур меняется различно.

Возможны: полная совместимость (растворение полимера в пластификаторе) и пропорциональное снижение T_g с увеличением концентрации пластификатора; совместимость, вызывающая набухание и, начиная с определенной концентрации пластификатора, непропорциональное изменение T_g и совместимость до определенной — очень малой концентрации пластификатора, при этом с прекращением совместимости постоянство величины T_g сохраняется.

Физико-механические свойства пленок, изготовленных из растворов полимеров и содержащих указанные пластификаторы, имеют свои особенности при эксплуатации в стеклообразном состоянии: пластификаторы, совмещающиеся с полимером, мало изменяют физико-механические свойства пленок. Пластификаторы же, плохо совмещающиеся с полимером, улучшают физико-механические свойства пленок, но сохранение первых в пленке затруднительно вследствие выпотевания как в процессе изготовления, так и в процессе эксплуатации.

Очень часто условия эксплуатации требуют совмещения свойств, придаваемых пленкам различными пластификаторами. Данная работа направлена на изучение влияния смеси различно взаимодействующих триацетатом целлюлозы пластификаторов на деформацию системы в широком интервале температур.

Объекты и метод исследования

В качестве объектов исследования был взят триацетат целлюлозы (ТАЦ) с содержанием связанной уксусной кислоты 62.14%. Пластификаторами, оказывающими различное действие на указанные эфиры целлюлозы, были 1-нитро-2-метил-2-пропанол (НМП), трименохлорэтилфосфат (цетамоль Q), трифенилфосфат (ТФФ), бутилстеарт (БС). Самостоятельное действие НМП, цетамоль Q и БС на ацетат целлюлозы с содержанием связанной уксусной кислоты 62% показано в работе [2, стр. 167]. Изме-

венне величины T_g триацетата целлюлозы при добавлении ТФФ показано в настоящей работе.

Смеси пластификаторов, обладающих различным механизмом действия, брали в различных концентрациях. Концентрацию наиболее активных пластификаторов меняли; концентрация малоактивных пластификаторов (БС) оставалась во всех случаях постоянной (таблица).

Смеси пластификаторов для ацетата целлюлозы

Концентрация БС — 0.5 вес. %

Смеси пластификаторов	Концентрация, вес. %					
	НМП	3	5	7	10	15
НМП+БС	НМП	3	5	7	10	15
Цетамоль Q+БС	3	6	10	15	40	
ТФФ+БС	ТФФ	5	10	14	15.5	

В качестве метода, позволяющего судить о влиянии пластификаторов на эфир целлюлозы, было избрано определение деформации смесей полимера с пластификаторами в широком интервале температур [2, стр. 167].

Результаты исследования и их обсуждение

В результате проведенного исследования получено 4 серии термомеханических кривых (рис. 1).

Величину T_g эфиров целлюлозы и их смесей с пластификаторами определяли по началу изгиба термомеханических кривых, что соответствует появлению в полимере первых признаков высокоэластической деформации. ТФФ снижает T_g триацетата целлюлозы до 125° С (рис. 1), пропорционально количеству добавки. Такая закономерность нарушается с прекращением совмещения полимера с пластификатором при концентрации последнего 13—14 вес. %. Это хорошо заметно на кривой зависимости T_g от концентрации пластификатора (рис. 2, а, кривая 1).

Серии термомеханических кривых (рис. 1, б, в и г) ТАЦ, пластифицированного смесью пластификаторов, имеют особенности. Во всех случаях наблюдается увеличение деформируемости в широком интервале температур; особенно это заметно в системе ТАЦ—НМП и БС (рис. 1, г; термомеханические кривые для рассматриваемых систем приведены в работе [2]).

Кроме того, на форму кривых систем полимер—смесь пластификаторов влияют обе добавки: НМП действует как активная внутрипачечная; цетамоль Q обладает смешанным действием, а БС — как неактивная межпачечная. Действие БС заключается в увеличении деформации систем (наличие пиков на кривых).

Изменение T_g эфиров целлюлозы в зависимости от концентрации пластификатора приведено на рис. 2 (см. также работу [2]). Смесь ТФФ, взятого в различных концентрациях, до 15 вес. % в каждом случае с 0.5 вес. % БС, приводит к изменению закономерности снижения T_g системы (рис. 2, а, кривая 1) — она начинает изменяться таким образом, как будто в смеси нет ТФФ, а изменение T_g в системе происходит за счет присутствия БС. Ранее [2, стр. 167] было показано изменение T_g ТАЦ от концентрации БС — добавки последнего в количестве 0.05 вес. % достаточно, чтобы снизить T_g системы до 120° С; затем T_g остается неизменной.

Данной работой показано, что это явление продолжается до того момента, пока ТФФ становится способным к снижению T_g системы до той же температуры, что и БС. Затем начинается сфера действия ТФФ. Но данная смесь пластификаторов не является показательной, поскольку ТФФ

и БС обладают одинаковой способностью снижать T_g системы с ТАЦ до 120—125° С; однако температура эта достигается от разных концентраций пластификаторов — для БС от 0.5,* а для ТФФ — от 13—14 вес. %. Вот почему рис. 2, а имеет вид треугольников; при увеличении концентрации пластификаторов, кривая будет продолжаться параллельно оси абсцисс.

Несколько другая картина наблюдается у цетамоля Q и НМП, смешанных в различных концентрациях с 0.05 вес. % БС во всех случаях. Здесь так же, как и в случае с ТФФ, при малых концентрациях цетамоля Q и НМП, не способных снизить T_g ТАЦ в большей степени, чем БС, наблюдается преобладающее действие БС (рис. 2, б и в). Цетамоль Q до 6 вес. % и НМП до 7 вес. % в смеси с 0.5 вес. % БС снижают T_g системы до 125° С, что характерно для БС, поскольку при самостоятельном действии цетамоля Q и НМП в указанных концентрациях T_g системы выше 125° С. Затем при повышении концентрации цетамоля Q и НМП, когда последние при самостоятельном действии способны снизить T_g системы ниже 125° С, наблюдается снижение температуры перехода ТАЦ в высокоэластическое состояние (рис. 2, б и в, кривые 2). Однако вид зависимостей T_g в системе ТАЦ—смесь пластификаторов не похож на таковой в системе полимер—пластификатор. Снижение T_g полимера от добавки смеси различно действующих пластификаторов замедлено из-за присутствия межпачечного пластификатора. Степень этого явления растет при переходе от смеси внутрипачечный пластификатор (НМП) — межпачечный пластификатор (БС) к смеси пластификатор смешанного действия (цетамоль Q) — межпачечный пластификатор (БС).

Итак, исследование деформации сложных эфиров целлюлозы в широком интервале температур, пластифицированных смесью низкомолекулярных веществ, различно относящихся к полимеру, вызывающих растворение, набухание, несовмещение с ним, показало особенности таких систем в отличие от систем полимер—пластификатор. Небольшое количество не совмещающегося с полимером пластификатора в смеси с более активными пластификаторами, взятыми в постепенно увеличивающихся концентрациях, меняет картину изменения температуры стеклования системы по сравнению с той, которая наблюдается при самостоятельном действии пластификатора. Пока концентрация активных пластификаторов, снижающих T_g полимера пропорционально их увеличению, добавленных в смеси с неактивным пластификатором, мала, наиболее эффективным с точки зрения снижения T_g системы является практически несовмещающийся межпачечный пластификатор и изменение T_g системы идет так, как будто действует только он один. При этом, по-видимому, такой пластификатор, как и при самостоятельном действии, разрушает связи между крупными структурными образованиями, не проникая внутрь их, и остается в межфibrillarном пространстве, препятствуя проникновению активного пластификатора внутрь структурных образований. Увеличение количества активного пластификатора приводит к разрушению преграды, образованной межпачечным низкомолекулярным веществом, и создает возможность более глубокого разрушения надмолекулярной структуры полимера. Однако, как показывают рис. 2, б и в, межпачечный пластификатор, присутствующий в значительно меньшем количестве по сравнению с активными пластификаторами, продолжает оказывать влияние на T_g системы — происходит замедление темпа ее уменьшения при увеличении доли активного пластификатора. Кроме того, его присутствие ведет к увеличению упругих свойств систем полимера со смесью пластификаторов за счет увеличения эластичности формы структурных образований, что прояв-

* В работе [2, стр. 167] показано, что температура стеклования ТАЦ 120° С достигается от добавки БС—0.05 вес. %; затем эта температура остается постоянной.

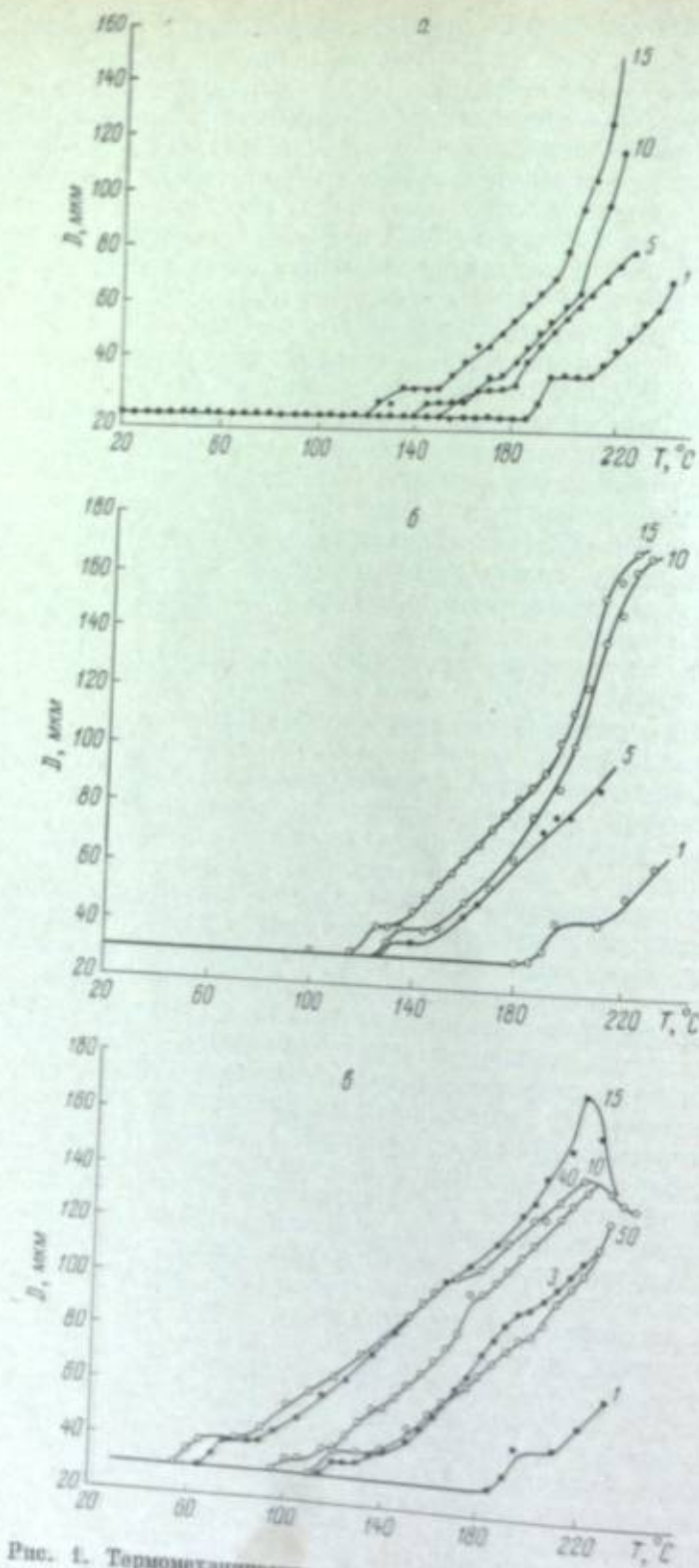


Рис. 1. Термомеханические кривые триацетата целлюлозы, пластифицированного ТФФ (а); ТФФ+БС (б); цетамолем Q+БС (в) и НМП+БС (г).
Кривая 1 — непластифицированный образец; количество БС во всех опытах — 0,5 вес.%; количество (в вес.%) других пластификаторов указаны на кривых.

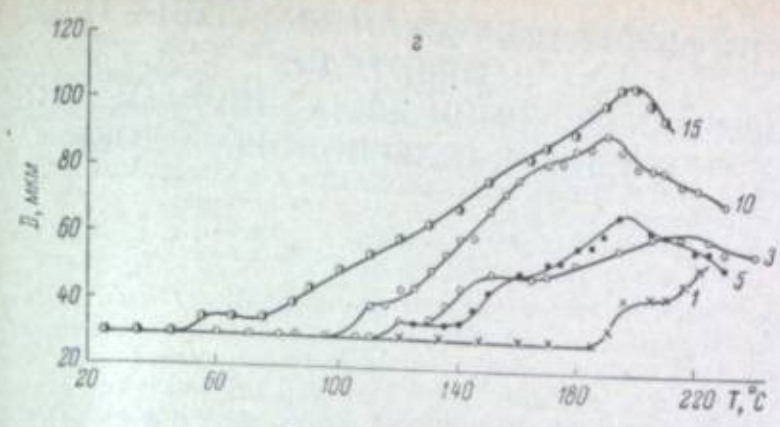


Рис. 1 (продолжение).

ляется в большой деформации в широком интервале температур по сравнению с системами, имеющими один внутрипачечный пластификатор. Проведенная работа позволяет сделать следующие выводы.
1. При совместном действии внутрипачечного и межпачечного пластификаторов последний оказывает существенное влияние на T_g полимера.

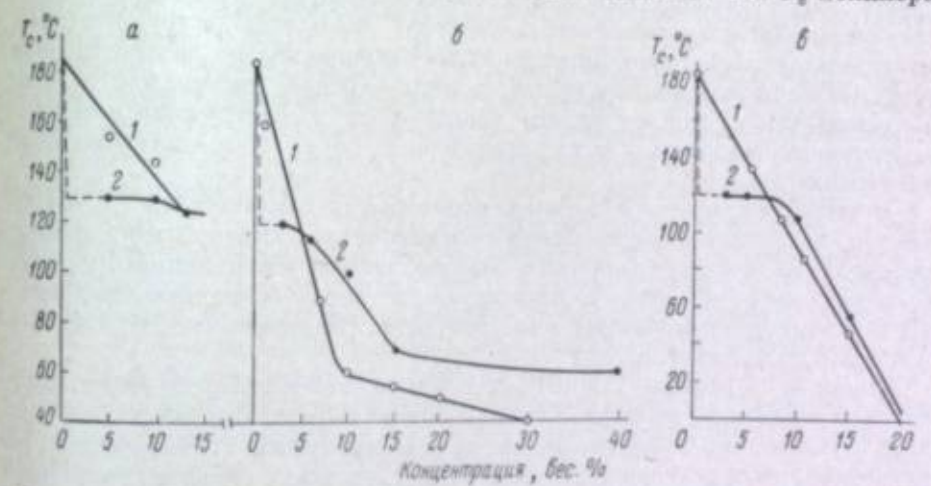


Рис. 2. Зависимость величины T_g триацетата целлюлозы от концентрации пластификаторов.
а. 1 — ТФФ; 2 — ТФФ+0,5 вес. % БС; б. 1 — цетамоль 0; 2 — цетамоль Q+0,5 вес. % БС; в. 1 — НМП; 2 — НМП+0,5 вес. % БС.

В случае малых концентраций, когда межпачечный пластификатор способен значительно снизить T_g системы, проявляется только его действие до момента максимально возможного снижения им T_g . При повышении концентрации пластификаторов проявляется действие внутрипачечного пластификатора, но его проникновение в глубь структурных элементов тормозится наличием межпачечного пластификатора.
2. Трифенилфосфат снижает T_g ТАЦ пропорционально увеличению его концентрации до 13 вес. % ($T_g=125^\circ\text{C}$), дальнейшее увеличение концентрации ТФФ не приводит к изменению T_g системы.

ЛИТЕРАТУРА

[1] П. В. Козлов, ДАН СССР, 1963, 148, 886.
[2] В. Г. Тимофеева, П. В. Козлов, сб. «Целлюлоза и ее производные», Изд. АН СССР, М., 1963, 167, 174, 181.

III. ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ЖЕЛАТИНА И ЕЕ ЗАМЕНИТЕЛИ: ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЖЕЛАТИНОВЫХ СЛОЕВ, ДУБЛЕНИЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ СЛОЕВ.

В. А. КАРГИН, П. В. КОЗЛОВ, А. И. УИДЗЕНАС

МЕСТО ЖЕЛАТИНЫ СРЕДИ ПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Желатина, как известно, является продуктом денатурации и деструкции природного высокомолекулярного соединения — коллагена и некоторых сопутствующих ему природных соединений. Поэтому она представляет собой поликомпонентную систему. Вследствие деструкции желатина обладает достаточно широким молекулярно-весовым распределением, т. е. является полимолекулярной (полидисперсной) системой. Коллаген, а следовательно, и продукт его денатурации и деструкции относится к протейнам с наличием в них ионогенных групп, т. е. являются полиэлектролитами.

В последнее время в работах некоторых исследователей [1—4] показано, что коллаген и желатина обладают столь высокой температурой перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние (T_g), что температурная область, соответствующая точке перехода, находится вблизи температуры разложения продукта. Следовательно, желатина — жесткоцепный полимер.

Наконец, в работах [5—10] установлено, что некоторые белки, в том числе и желатина, являясь жесткоцепными полимерами, обладают большой склонностью к образованию надмолекулярных структур разнообразной формы и размеров. Таким образом, желатина обладает свойствами полимера с весьма развитой полиструктурной организацией.

Рассмотрим несколько подробнее каждую из вышеприведенных характеристик желатины как полимера с тем, чтобы можно было сделать выводы о ее месте среди других полимеров и, следовательно, о тех особенностях проявления ее свойств, которые необходимо учитывать при ее переработке и использовании в качестве полимерного материала.

Поликомпонентность желатины обусловлена поликомпонентностью коллагена, из которого ее получают. Известно, что коллаген составляет большую часть соединительной ткани, входящей в дерму кожи и оссеин, которые служат исходным сырьем для производства желатины. Кроме коллагеновых волокон, в соединительную ткань еще входят эластиновые волокна, основное вещество и так называемые фибробласты — клетки, которые выполняют роль метаболически активных центров ткани. Аморфное основное вещество присутствует во всех видах соединительной ткани и состоит главным образом из белково-мукополисахаридных комплексов. Из него были выделены кислые мукополисахариды, содержащие и не содержащие сульфогруппы — гиалуроновая и хондроитинсерная кислоты [11]. Следовательно, исходный продукт для получения желатины — коллаген — химически неиндивидуален. Волокнистое вещество в тканях

тесно связано не только с другими фибриллярными и глобулярными белками, но даже с мукополисахаридами, и отделить коллаген от всех сторонних веществ чрезвычайно трудно. Поэтому коллаген в настоящее время рассматривают как вещество сложное, состоящее по крайней мере из двух компонентов: фибриллярного и аморфного основного вещества коллагена, то в процессе получения в нее частично переходят и сопутствующие коллагену различные вещества. Поэтому говорить о химической индивидуальности или однокомпонентности желатины нельзя.

Степень полимолекулярности (полидисперсности) желатины обусловлена жесткостью режимов промышленного метода ее изготовления из коллагена. При денатурации молекулы коллагена теряют свою специфическую структуру жестких стержней и превращаются в желатину, имеющую конформацию статистического клубка. В настоящее время для коллагена наиболее вероятной принята так называемая структура полипролина II [13]. Для этой структуры характерно наличие индивидуальных полипептидных цепей, закрученных спиралью друг относительно друга. Такая спираль образуется за счет перемещения аминокислотного остатка вдоль оси на 2.86 Å и повороте на 108°. Каждая из цепей в свою очередь также свернута в спираль типа поли-L-пролина II. Следует отметить, что из-за большого количества пролина и оксипролина коллаген не может образовать α -спираль.

Показано [14], что процесс денатурации коллагена идет в две стадии. Вначале жесткие трехтяжные молекулы преобретают форму статистического клубка с сохранением между индивидуальными цепями более или менее прочных связей. На следующем, более медленном этапе промежуточная форма распадается на три составляющих компонента.

При жесткой денатурации полипептидные цепи разрушаются по пептидным связям, образуя молекулы различной длины. Применение совершенных методов фракционирования позволило выделить из растворов промышленных желатин ряд достаточно гомогенных фракций. Определение молекулярных весов различных фракций желатины показало, что обычно величина их лежит в пределах от 15 000 до 250 000 [15—17]. Химический состав и изоэлектрическая точка при этом не изменяются. Как видно, для желатины, как и для других полимеров, характерно широкое молекулярно-весовое распределение.

Наличие в коллагене основных и кислых боковых ионогенных групп придает этому белку, а следовательно, и желатине характер *полиэлектролита*. В цепи коллагена на 1000 остатков приходится примерно 82 основных (остатки аргинина, лизина, оксализина и гистидина) и 121 кислый (остатки глутаминовой и аспарагиновой кислот); 44 кислых остатка находятся в виде амидов [18, 19]. Это приводит к тому, что изоэлектрическая точка коллагена находится в области pH=7. Определение этой точки существенно затруднено, поэтому значения, приводимые в литературе, колеблются от 6.5 до 8 [20].

Желатину из коллагена получают щелочным и кислотным способами. Первый [21] известен давно и широко распространен: коллаген обрабатывают длительное время (4—5 недель) раствором щелочи (обычно в суспензии извести), а затем выплавляют желатину при значениях pH \approx 6. Кислотный метод [21] начали применять сравнительно недавно; заключается он в вымачивании сырья (чаще всего свиной шкуры) в разбавленном растворе кислоты не более суток с последующим выплавлением желатины при значении pH не выше 5.

Желатины, полученные разными способами, по большинству свойств мало отличаются друг от друга; различаются они лишь значением pH

изоэлектрических точек [21]. Для желатины, полученной щелочным методом, значение рН изоэлектрической точки находится около 4.8–5; для желатины, полученной кислотным способом, изоэлектрическая точка лежит при рН=8–9. Эти различия объясняются большим числом свободных карбоксильных групп и меньшим количеством амидных групп в желатине, полученной щелочным методом, по сравнению с кислотной желатиной.

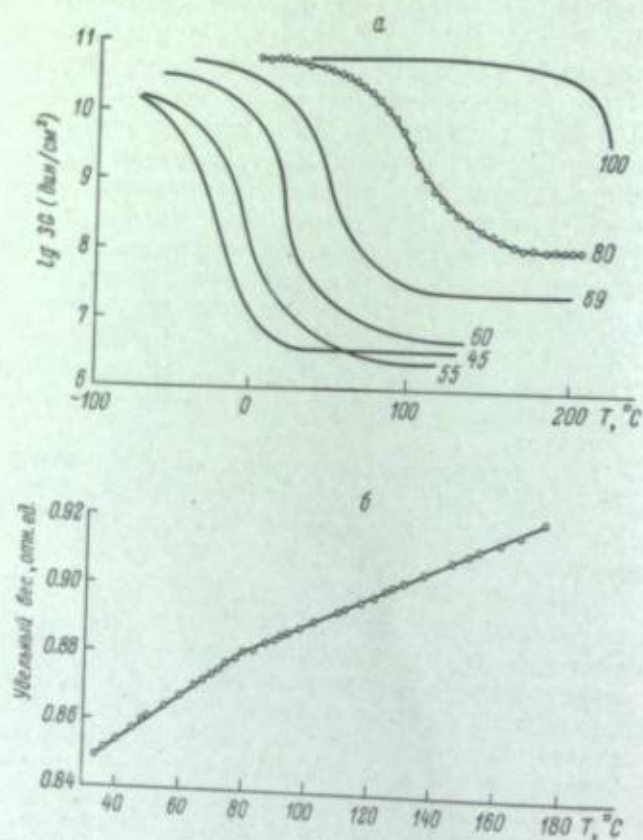


Рис. 1. Зависимость крутильного модуля (а) и удельного веса (б) от температуры для системы желатина—диметилсульфоксид (пластинки) [2].
а — содержание (в вес. %) желатины в пластинках указано на кривых; б — образцы содержат 80 вес. % желатины и 20 вес. % диметилсульфоксида.

Указанные различия между желатинами считаются основными, а не какой разнице в аминокислотном составе этих желатин обычно не придают существенного значения. В работе [22] отмечено, что желатины, полученные разными способами, отличаются величинами интенсивности поглощения в УФ-области спектра при 250–300 мкм. Поглощение в этой области объясняется присутствием ароматических аминокислот: фенилаланина, тирозина, триптофана. Кроме того, указанные желатины различаются по содержанию в них углеводов (гексоз). Ароматические кислоты и углеводы в основном должны принадлежать мукопротеиновому компоненту коллагена и желатины [23].
Известно, что желатина является фибриллярным белком, обладающим жесткоцепным характером молекул. Это — результат главным образом возникновения межмолекулярных водородных связей, существенно повышающих потенциальный барьер вращения жестких молекул протеинов.

[13, 24]. Поэтому желатину следует отнести к классу жесткоцепных полимеров, т. е. таких полимеров, у которых температура стеклования граничит с температурой химического разложения или превышает ее.

В работе Янаса и Тобольского [2] сделана попытка определения величины T_g желатины с помощью измерения зависимости крутильного модуля от изменения температуры в пленках желатины, пластифициро-

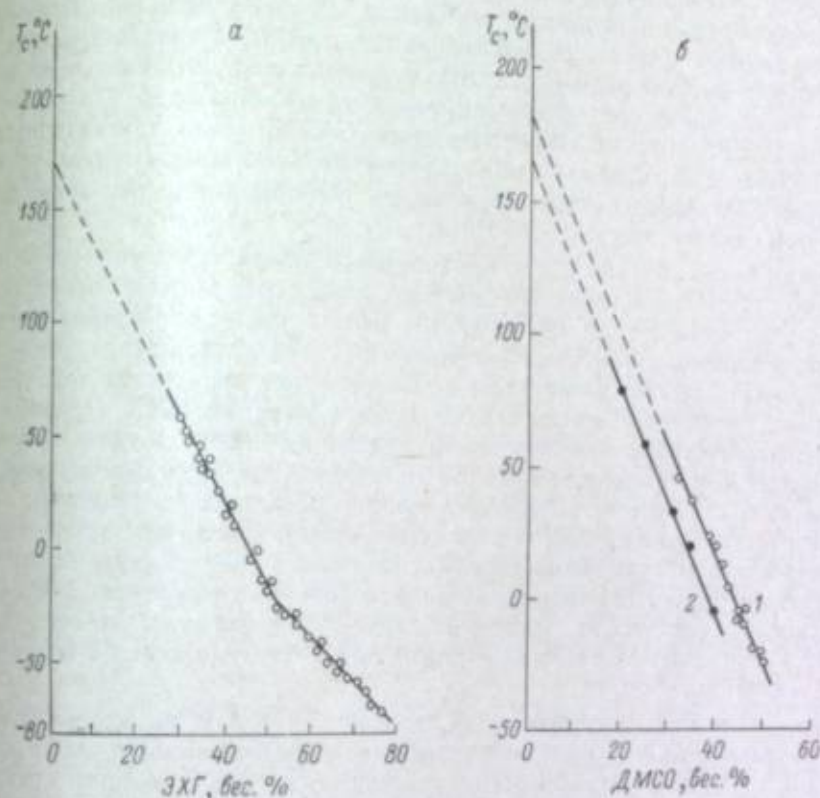


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования желатины от концентрации этиленхлоридина (а) и диметилсульфоксида (б).
1 — по нашим данным; 2 — по данным работы [2].

ванной разными количествами диметилсульфоксида, а также по изменению удельного веса при повышении температуры образцов пластифицированной желатины, погруженных в силиконовое масло (рис. 1). Авторы [2] приводят также кривую для непластифицированной желатиновой пластинки; эта кривая обрывается ввиду разложения белка при температуре около 220° С. По мнению авторов, T_g желатины находится в области 190° С.

Были сделаны также попытки определения T_g желатины другими методами. Так, известно, что введением в полимер пластифицирующих веществ можно понизить T_g полимера, в том числе и полимера, обладающего весьма жесткой конформацией молекулярных цепей. Это хорошо было показано для нитратцеллюлозы [25], целлюлозы [26], полимочевины [27] и других полимеров [28]. Вводя в полимер различные количества хорошо совмещающегося с ним пластификатора, т. е. осуществляя молекулярную, внутрипластичную, пластификацию [29], можно путем экстраполяции экспериментальной прямой на нулевую концентрацию пластифи-

катора определить T_g исследуемого полимера, как это осуществлено в работах [25—27]. Такой же метод был использован и для определения T_g желатинны [30].

В качестве пластификаторов воздушно-сухой желатинны применяли этиленхлоридгидрин (ЭХГ) и диметилсульфоксид (ДМСО). Температуру стеклования определяли на динамометрических весах с периодической нагрузкой, равной 50 г/мм². Полученные значения T_g наносили на график, характеризующий зависимость изменения T_g от количества введенного пластификатора (рис. 2). Экстраполяцией экспериментальной прямой на нулевую концентрацию пластификатора удалось определить температуру стеклования желатинны, которая соответствовала 170° С (пластификатор ЭХГ) и 185° С (пластификатор ДМСО). Была также построена прямая (рис. 2, б, кривая 2) по экспериментальным данным, полученным в работе [2]. Экстраполяция прямой на ось ординат дает значение T_g желатинны, соответствующей 170° С.

Приведенная на рис. 2, а кривая может быть представлена двумя прямыми. Так как в воздушно-сухой желатинне содержится определенное количество воды, то по существу мы имеем дело с трехкомпонентной системой: желатинна—ЭХГ—вода. Можно было предположить, что наличие двух агрегатных состояний воды в исследуемом интервале температур нарушает линейную зависимость T_g от концентрации ЭХГ. Однако проведенные нами термомеханические исследования с высушенной в течение двух суток при температуре 105° С желатинной показали идентичные результаты. Надо отметить, что высушенная желатинна значительно медленнее растворяется в ЭХГ, чем воздушно-сухая. Кроме того, сравнительное изучение температурного перехода для воздушно-сухой и высушенной желатинны в работе [2] также показало идентичные результаты. Из всех этих данных следует, что перелом на кривой зависимости T_g от концентрации ЭХГ не связан с влиянием остатков воды, содержащейся в воздушно-сухой желатинне.

Тогда возникло предположение, что этот перелом на кривой может быть обусловлен гидролитическим действием этиленхлоридрина на желатинну [31]. Специальными опытами с помощью метода бумажной хроматографии было показано, что это действие действительно обнаруживается, но лишь начиная с 85—90° С при многоступенчатом действии ЭХГ на желатинну. Следовательно, в температурных интервалах, использованных в наших термомеханических исследованиях (—90—65° С), какие-либо гидролитические процессы исключены.

Любопытно, что применение другого пластификатора (ДМСО) не приводит к нарушению линейности в зависимости T_g полимера от содержания пластификатора. По-видимому, обнаруженная аномалия может быть связана с конформационными переходами цепных молекул полимера или процессами распада надмолекулярных образований в растворах ЭХГ.

Таким образом, полученные в работе [30] данные по термомеханическим свойствам желатинны, пластифицированной двумя различными пластификаторами, позволили определить температурный интервал стеклования желатинны, соответствующий 170—185° С.

В работе [3], посвященной исследованию механических потерь в желатинне, были обнаружены следующие температуры переходов: —85, —10, 130, 180 и 220° С. Окамото и Саеки [4] нашли следующие переходы при 80—100, 120, 180 и 220° С. Как видно, найденный в работе [30] термомеханическим методом температурный переход в желатинне совпадает с данными других исследователей.

Современные методы исследования позволили установить сложное структурное строение белковых систем и подтвердили предположение

о том, что молекулы белка состоят из мелких субъединиц [5—8]. Поэтому не вызывает удивления тот факт, что желатинна как жесткоцепной полимер, обладает весьма развитой *полиструктурной организацией*.

В работах [9, 10] по исследованию переноса желатинны через непористые мембраны в процессе высоковольтного электродиализа, а также после действия на растворы желатинны ультразвука и химических реагентов, было обнаружено возникновение фибриллярных структурных образований. Показано, что при электродиализе синтетических полиэлектролитов идут процессы фракционирования по молекулярным весам. При этом после переноса последующего структурообразования не происходит. Молекулярный вес перенесенной через мембрану фракции лимитируется молекулярным весом исходного полиэлектролита. При электродиализе желатинны происходит диспергирование ее с образованием субчастиц — блоков, способных к последующему структурообразованию. Поэтому молекулярный вес желатинны, перенесенной через мембрану, не зависит от молекулярного веса исходной желатинны.

Сложное строение частиц желатинны было доказано многими исследованиями. Куптс и Стейнсби [5] считают, что частицы желатинны представляют собой как одиночные полипептидные цепи с молекулярным весом 60 000—70 000, так и предельно ассоциированные частицы с молекулярным весом 300 000. В работе [6] показано, что частицы желатинны можно расщепить на блоки с молекулярным весом 20 000, способные ассоциироваться в результате возникновения межмолекулярных водородных связей и в результате электростатического взаимодействия ионогенных групп. Перенос таких белков через мембрану должен способствовать последующему образованию различных надмолекулярных структур. Это предположение подтверждено электронномикроскопическими фотографиями желатинны [10]. Еще Сведбергом [32] было обнаружено явление своеобразной лабильности белковых частиц, подверженных в определенных условиях воздействию легко обратимых процессов ассоциации—диссоциации на отдельные более мелкие частицы — блоки или основные молекулы. Основная белковая молекула — это наименьшая молекула, образующаяся при обратимой диссоциации белковой частицы. В ней все последовательные звенья связаны между собой ковалентными связями. Для многих белков основные молекулы обладают молекулярным весом 17 000 [33], и для многих родственных белков принцип кратности молекулярных весов, предложенный еще Сведбергом, имеет, по-видимому, весьма существенное значение. Способность многих белков к обратимой диссоциации на отдельные элементы, соединенные друг с другом в единую цепь связями, способными легко разрываться и вновь восстанавливаться в определенных условиях, указывает на относительную лабильность этих связей. Следовательно, исходя из условий диссоциации молекулярных комплексов желатинны, можно предположить возникновение большого разнообразия по размерам надмолекулярных образований, соответствующих ассоциации субъединиц различных размеров. Все это справедливо для тех случаев структурообразования, когда сохраняется жесткая конформация молекул желатинны или их ассоциированных субъединиц.

Однако в работе [34] было показано, что в определенных условиях в растворах желатинны возможно возникновение достаточно плотных клубков (глобул) в результате свертывания молекулярных линейных ассоциатов или самих молекул. Естественно, что дальнейшая агрегация таких глобул может привести к возникновению коллоидных систем различной степени дисперсности.

В заключение следует сделать некоторые выводы о тех особенностях проявления свойств желатинны, которые вытекают из вышеприведенных

яти характеристик этого полимера. Так как поликомпонентность желатин обусловлена разнообразием различных примесей (полимерных и низкомолекулярных), сорбированных на молекулах желатин, то эти примеси в существенной степени могут влиять на ряд свойств растворов желатин, реологию расплавов студней и на химическую устойчивость желатин.

Полимолекулярность желатин, по-видимому, должна сказаться на повышении хрупкости желатиновых слоев, поскольку низкомолекулярные фракции, заполняя свободный объем, мешают проявлению эластичности формы фибрилл, что было показано [35], например, для нитроцеллюлозы.

Некоторые интересные свойства вытекают из полиамфолитного характера желатин. Известно, что, изменяя рН системы, можно регулировать растворимость полимера; последнее необходимо, например, в технологических операциях выделения твердой фазы при изготовлении фотографических эмульсий. Кроме того, по-видимому, открываются новые пути пластификации желатин введением в качестве пластификаторов низкомолекулярных и полимерных электролитов с использованием эффектов электростатического взаимодействия ионогенных групп желатин и введенного пластификатора. Наличие гидрофильных групп в желатине, как и в других полимерах биологического происхождения, делает ее свойства зависящими от влажности окружающего воздуха. Поэтому до сих пор остается нерешенной задача придания такой системе устойчивых свойств вне зависимости от содержания влаги в окружающей среде.

Жесткоцепной характер молекулы желатин, как и у других полимеров приводит к образованию твердого тела, характеризующегося тремя специфическими особенностями: а) отсутствием гибкости цепей; это не позволяет реализовать высокоэластическое состояние (если, конечно, не будут найдены практически пригодные методы молекулярной пластификации, снижающие потенциальный барьер вращения); б) проявлением эластичности формы — реализация положительного эффекта от этого возможна только лишь при наличии рыхлой упаковки структурных элементов (величины свободного объема); в) неравновесностью структур в стеклообразном состоянии, что типично и для других полимеров в этом состоянии.

Наиболее подходящий метод пластификации такого типа полимеров — это, конечно, структурная (межклеточная) пластификация [29].

Нет сомнений в том, что желатин, как полиструктурная система, способна к образованию большого разнообразия структурных форм, которые могут возникать в зависимости от тех или иных условий ее переработки и использования. Для получения материалов и изделий на основе желатин следует, по-видимому, обратить главное внимание на выбор оптимального типа надмолекулярных структур для них и разработку воспроизводимых условий их образования. Использование в этих целях методов структурной модификации аморфных полимеров позволяет получать материалы с заданными свойствами.

Наконец, кроме указанных характеристик, определяющих место желатин среди других высокомолекулярных соединений, которые присущи, вообще говоря, тем или иным жесткоцепным полимерам, желатин обладает своим собственным свойством, характерным только для нее. Это относится к способности желатин частично восстанавливать специфическую для коллагена трехтяжную структуру в процессе студенения при пониженных температурах. Особенность такого структурообразования едва ли не является присущей только для желатин, которая, таким образом, в конденсированном состоянии является системой, сочетающей

существование глобулярных образований, трехтяжных спиралей, отдельных цепей с их разнообразием конформаций и надмолекулярной организацией на основе этих структурных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Г. И. Кутянин, Коллоидн. ж., 1953, 15, 36.
- [2] J. B. Yannas, A. V. Tobolsky, J. Phys. Chem., 1964, 68, 3880.
- [3] J. V. Koleske, J. A. Faucher, там же, 1965, 69, 4040.
- [4] Y. Okamoto, K. Saeki, Koll. Z., 1964, 194, 124.
- [5] A. Coupts, G. Stainsby, Recent Advances in Gelatin and Glue Research, L., 1958.
- [6] P. M. Gallop, S. Seifeit, E. Meilmann, Nature, 1958, 183, 1659.
- [7] S. T. S. Wright, там же, 1962, 193, 335.
- [8] E. Frederico, J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 599.
- [9] В. А. Каргин и др., Высокомолекулярное соед., 1962, 4, 167.
- [10] З. А. Каиралова и др., там же, стр. 321.
- [11] А. Л. Зайдес, Структура коллагена и ее изменения при обработках. ИТЛ РСФСР, М., 1960.
- [12] W. Grassmann, Svensk Kem. Tidskrift, 1960, 74, 275.
- [13] A. Rich, F. H. Crick, J. Mol. Biol., 1961, 3, 483.
- [14] J. Engel, Z. physiol. Chem., 1961, 325, 287.
- [15] J. Pouradier, A. M. Venet, J. Chem. Phys., 1952, 49, 85.
- [16] J. Pouradier, A. M. Venet, там же, 1961, 58, 778.
- [17] В. Е. Тabor, Nature, 1962, 194, 371.
- [18] C. E. Graham, H. K. Waitkoff, S. W. Hier, J. Biol. Chem., 1949, 177, 529.
- [19] J. M. Cassel, E. McKenna, J. Amer. Leather Chemist Assoc., 1953, 48, 142.
- [20] J. H. Highberger, J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 2302.
- [21] В. Л. Вирник и др. Технология клея и желатин. Изд. М., 1963.
- [22] Е. А. Зимкин, В. Ф. Ключевич, ЖПХ, 1966, 79, 1154.
- [23] Е. А. Зимкин, Я. Б. Девинок, А. Г. Маклаков, там же, 1965, 38, 2581.
- [24] H. Boedtker, P. Doty, J. Phys. Chem., 1954, 58, 968.
- [25] П. В. Козлов, Е. Ф. Русскова, ДАН СССР, 1954, 99, 105.
- [26] В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-чан, там же, 1960, 130, 356.
- [27] П. В. Козлов, А. Е. Ендриховская, В. А. Каргин, там же, 1959, 129, 844.
- [28] П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, там же, 1963, 148, 886.
- [29] П. В. Козлов, Ж. ВХО, 1964, 9, № 6, 660.
- [30] П. В. Козлов, А. И. Ундзюнас, ДАН СССР, 1968, 178, 638.
- [31] A. F. Richter, J. Duchon, Casopis lekaru ceskych, 1958, 97, 229.
- [32] T. Svedberg, K. O. Redersen, The Ultracentrifuge, Oxford, 1940; J. B. Erikson-Quansel, T. Svedberg, Biol. Bull., 1936, 71, 498.
- [33] А. Г. Пасмиский, А. В. Белицер, Усп. совр. биохим., 1953, 36, 236.
- [34] П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, ДАН СССР, 1949, 67, 659.
- [35] П. В. Козлов, Е. Ф. Русскова, Тр. НИКФИ, 1958, 27, вып. 4, 30.

ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ЖЕЛАТИНА

Желатину для приготовления фотографических материалов используют более 100 лет, но до сих пор нередко считают эту существенную составную часть фотозмульты чем-то не совсем определенным, малоизвестным, на чей счет можно отнести неудачи или получение необычных результатов, когда истинная причина появления тех или других остатков невыясненной.

В послевоенные годы с началом бурного развития химии синтетических высокомолекулярных соединений были предприняты попытки найти полноценный заменитель фотографической желатины, но, несмотря на все усилия, достичь этого не удалось [1]. Тогда развернулись всесторонние исследования желатины, результаты которых, помимо большого числа статей в журналах, рассмотрены в обзорах, сборниках и книгах [2—11]. Свойства желатины, как и свойства любых химических соединений, в первую очередь зависят от ее химического состава и строения. Поэтому в исследованиях последней особое внимание уделяли изучению структуры. Решению этого вопроса способствовало создание современной теории строения белка и, в частности, коллагена — исходного вещества для получения желатины.

Сложный природный белковый полимер — коллаген — состоит по меньшей мере из двух компонентов: основной волокнистой части и аморфного вещества [12]. Волокна построены из *частиц, которые считают макромолекулами* коллагена. Последние в свою очередь состоят из трех полипептидных цепей каждая, свернутых в сложную спираль. Длина агрегата равна $\sim 3000 \text{ \AA}$, диаметр $13\text{--}15 \text{ \AA}$ и молекулярный вес 350000 [13]. Для получения желатины, в том числе и фотографической, сложный построенный коллаген частично гидролизуют раствором щелочи [11, 14], причем аморфный компонент коллагена в значительной степени растворяется, а волокна и макромолекулы расщепляются по наиболее лабильным связям как в продольном, так и в поперечном направлениях [15]. В результате последующего нагревания обводненного коллагена происходит его денатурация, спиральные структуры исчезают и получается желатина, частицы которой представляют собой продольные агрегаты из одной, двух, трех и большего числа полипептидных цепей [5] или имеют разветвленное строение [16].

Несмотря на то что частицы желатины неодинаковы по своей величине и строению и степень их различия зависит главным образом от метода приготовления желатины, строгое регламентирование процесса обработки коллагена, выплавления из него желатины и последующей обработки самой желатины дает возможность получать продукт с хорошо воспроизводимыми свойствами [6, 11]. Наиболее существенным в строении желатины является сохранение в ней первичной структуры коллагена, т. е. полипептидных цепей его макромолекул с характерным аминокислотным составом и последовательностью расположения аминокислотных остатков в полипептидных цепях [6, 10].

Только в коллагеновых белках и, следовательно, в желатине содержатся аминокислоты оксипролин и оксилизлин. В коллагене и желатине находится много простейшей аминокислоты глицина, его ближайшего аналога — аланина, пирролидинкарбоновой кислоты — пролина и других аминокислот, не имеющих в своих боковых полярных цепях полярных групп [17]. Всего неполярных аминокислотных остатков в коллагеновых и желатиновых полипептидных цепях содержится около 80%. Остальные 20% при-

надлежат дикарбоновым аминокислотам, диамино- и аминогуанидиновым кислотам, боковые цепи которых соответственно заканчиваются карбоксильными, аминными и гуанидиновыми группами, способными к ионизации [18].

Для коллагена и, следовательно, для желатины характерно то, что неполярные и полярные аминокислотные остатки в полипептидных цепях располагаются на разных участках, чередующихся друг с другом [19]. Подобное расположение участков, различных по аминокислотному составу, выявляется на макромолекулах и волоконцах коллагена, обработанных соединениями тяжелых металлов (вольфрама, урана и др.), в виде поперечной полосатости, наблюдаемой методами электронной микроскопии или рентгенографии под малыми углами [19, 20]. Соединения тяжелых металлов удерживаются на участках с полярными аминокислотными остатками, боковые цепи которых имеют группы, способные к химическим реакциям.

Рентгено- и электронографически показано, что там, где группируются неполярные аминокислотные остатки, наблюдается известная упорядоченность, кристалличность в строении, свойственная волокнистой структуре; участкам же полипептидных цепей с полярными аминокислотными остатками приписывают аморфное неупорядоченное строение [19, 20]. Участки с упорядоченным строением подробно химически изучены Грасманом и сотрудниками [21]. Советские биофизики [22] воспроизвели структуру этих участков на модельных соединениях и получили рентгенографическую картину, аналогичную картине коллагена. Таким образом, строение макромолекул желатины, за исключением некоторых деталей, выяснено достаточно полно.

Не так уж много можно назвать веществ, которые обладали бы столь благоприятным сочетанием разнообразных свойств, как желатина при ее использовании в фотографических галогенидосеребряных материалах.

Прекрасные коллоидно-защитные свойства желатины, прочная адсорбция на твердой поверхности взвешенных частиц и повышенная вязкость растворов позволяют получать устойчивые суспензии микрокристаллов галогенидов серебра. Адсорбцию желатины на бромиде серебра изучали Шеппард с сотрудниками [23] и Пурадь и Ромэн [24]. Недавно к этому вопросу вернулись вновь, рассматривая адсорбцию на взвешенных частицах с точки зрения современной теории адсорбции высокомолекулярных соединений. Крэг [25], Курм и Нейтал [26] показали, что желатина адсорбируется на поверхности взвешенных частиц, в том числе и галогенидов серебра, небольшим числом участков своих макромолекул.

Нами показано [27, 28], что азотсодержащий остаток на поверхности микрокристаллов бромида после нагревания последних в растворе серной кислоты или действия протеолитических ферментов представляет собой в основном аспарагиновую кислоту, которая, вероятно, образует с ионами серебра на поверхности бромида прочное комплексное соединение. Такая точка зрения согласуется с основным положением теории адсорбции высокомолекулярных веществ о небольшом числе участков, в которых желатина адсорбируется на поверхности бромида серебра. В желатине на 1000 аминокислотных остатков приходится всего $47\text{--}48$ остатков аспарагиновой кислоты [17]. Желатиновая оболочка на микрокристалле, по-видимому, достаточно прочна, ее наблюдали с помощью электронного микроскопа Хэм и Комэр [29]. Оболочка проницаема для многих ионов и подвижна, она не мешает получению кристаллов галогенидов серебра различных форм и размеров [30]. Внутри микрокристаллов, по данным Балларда и других [31], остается менее 1% желатины по отношению к той, которая адсорбирована на поверхности их.

Другим замечательным свойством желатины является способность к образованию студня, который легко высушивается; этот ксерогель способен снова набухать в воде практически до исходного состояния. Раствор желатины при охлаждении застывает вследствие сшивания звеньев полипептидных цепей в макромолекулах и самих макромолекул между собой водородными связями [3]. Скорость студенения зависит от наличия реакционноспособных групп в боковых цепях остатков аминокислот, составляющих полипептидные цепи макромолекул [32]. Но Белло и сотрудники [33] считают, что не группы в боковых цепях, а пептидные участки полипептидных цепей отвечают за возникновение студня. По их данным, образование медных комплексов при биуретовой реакции желатины лишает последнюю способности к образованию студня, а последующее разрушение комплексных соединений при подкислении раствора восстанавливает эту способность.

Прочность студня желатины и возрастание первой со временем зависит от многих факторов, но в первую очередь — от структуры частиц [5, 32] и их способности восстанавливать спиральные образования, свойственные коллагену. Последнее подтверждается результатами исследования оптической активности желатиновых студней [34—37].

Несомненно, что в образовании студней желатины участвуют как реакционноспособные группы боковых цепей аминокислотных остатков в полипептидных цепях, так и пептидные участки последних. Но способность желатины в отличие от многих других белковых веществ давать прочные студни заключена, по-видимому, в специфическом аминокислотном составе ее и в особенной последовательности расположения аминокислотных остатков в полипептидных цепях, о чем говорилось выше. Указанные факторы, согласно современной теории строения белка [38], определяют структуру высших порядков в макромолекулах белковых веществ.

Прочность студня фотографических эмульсий обычно повышают с помощью дубления [39], при котором химические реагенты образуют добавочные связи как внутри макромолекул желатины, так и между ними. При этом в реакцию вовлекаются большей частью химически активные группы боковых цепей аминокислотных остатков, составляющих полипептидные цепи макромолекул [40, 41].

Помимо чисто физических или физико-химических свойств желатины, играющих существенную роль в определении качества фотографических эмульсий, с желатиной связывают и основные показатели фотографических свойств последних. Светочувствительность фотографических эмульсий повышают с помощью разных видов сенсibilизации, прежде всего посредством сернистой.

Так сложилось исторически, что этот вид сенсibilизации приписали действию желатины, потому что для приготовления фотоэмульсий применяли почти исключительно желатину из кожевенного коллагена, как правило, богатого веществами, содержащими реакционноспособную двухвалентную серу. Если бы для синтеза фотографических эмульсий использовали только костную желатину, весьма бедную сернистыми соединениями, то проблема сернистой сенсibilизации не была бы так тесно связана с желатиной. За 45 лет, прошедших со времени появления первой статьи Шепарда [42] о сернистых сенсibilизаторах в желатине, много было споров о их природе и действии, но сейчас с полной достоверностью установлен характер сернистых соединений в желатине и показано, что наиболее активным являются ионы тиосульфата [43, 44]; эти ионы давно уже применяют для обогащения фотографических желатин [45]. Данный факт получил наконец-то международное признание, выразившееся в организации на Цюрихском коллоквиуме по научной фотографии в 1961 г.

специальной комиссии по разработке методики определения количества тиосульфата в желатине [46].

Если в фотографической желатине количество сернистых сенсibilизаторов очень мало или они практически отсутствуют, то такую желатину называют инертной. Химическое созревание фотографической эмульсии с подобной желатиной идет весьма медленно или практически не идет совсем.

В Советском Союзе фотографические желатины различают по двум основным признакам. Во-первых, по активности, которая выражается величиной светочувствительности стандартной фотографической эмульсии, и, во-вторых, по той скорости, с которой растет светочувствительность фотоэмульсии во время химического созревания. Данные признаки положены в основу государственного стандарта на фотожелатину, разработанного Бекуновым [47, стр. 14] и успешно применяемого с 1952 г. Желатины, допускающие получение высоких значений светочувствительности, называют высокоактивными. Такие желатины не содержат, по-видимому, десенсibilизаторов — веществ, снижающих чувствительность в заметных количествах. Желатины, называемые малоактивными, вследствие наличия в них десенсibilизирующих веществ ограничивают величину светочувствительности фотографических эмульсий.

Десенсibilизаторы в желатине относятся, по всей вероятности, в большинстве случаев к сильным поверхностно-активным соединениям, которые попадают в желатину из сырья и представляют собой остатки аморфного компонента коллагена, содержащего цистин [2, стр. 221; 48], остатки нуклеиновых кислот или продуктов их химического превращения [49] и веществ липоидного характера [50]. О десенсibilизирующих поверхностно-активных веществах в желатине см. работу [51].

Второй критерий оценки желатины, а именно скорость роста светочувствительности во время химического созревания фотоэмульсии, является функцией количества сернистых сенсibilизаторов в желатине [47, стр. 5]. Последняя может оказывать тормозящее действие, связывая в той или иной степени сернистые соединения, в частности ионы тиосульфата [52]. Освобождая желатину от тормозящих примесей, например двухвалентных катионов, можно получить продукт, который дает возможность по сравнению с исходной желатиной обходиться в фотографической эмульсии меньшим количеством сернистых сенсibilизаторов, например тиосульфата, для получения такой же скорости роста светочувствительности [53].

С сернистыми соединениями в желатине, по-видимому, связана в какой-то степени ее способность акцентировать выделяющийся фотолитически бром. Вопрос о бромакценторных свойствах желатины давно занимает внимание исследователей [54—56], но изучение взаимодействия желатины и брома проводили обычно при больших концентрациях последнего; в то же время концентрация брома в бромосеребряной фотографической эмульсии при фотолитизе должна быть ничтожна. В работах Хамано, Кикучи и др. [57, 58] потенциометрическим методом анализа взаимодействия фотолитически выделяющегося брома с желатиной показана близкая аналогия поведения фотографически активных желатин и сернистых соединений, установлено увеличение связывания брома указанными желатинами по сравнению с инертными.

Еще одно действие желатины связано с примесью, находящейся в ней, — речь идет о сернистой кислоте. В небольшом количестве сернистая кислота вводится в желатину при изготовлении последней [14, 45, 46]. Как было показано в исследованиях Келли [59] и Бекунова [60], сернистая кислота необходима для увеличения эффективности сернистой сенсibilизации, а по данным Новикова [61] и Макарова [62], количество

сернистой кислоты в желатине следует учитывать при улучшении сенсibilизации фотоэмульсий солями золота.

Фотографические желатины, как правило, не содержат каких-либо вуализирующих примесей в заметных количествах. Из веществ, обладающих восстановительной способностью, в желатине больше всего содержится углеводов — до 0.3—0.5% [63, 64], но они не проявляют особой активности по отношению к ионам серебра или даже золота [65], поскольку они весьма прочно связаны с белковым веществом желатины [6, стр. 109; 64].

Достаточно полные и подробные сведения о примесях в желатине, их действии на фотографические свойства галогенидосеребряных эмульсий и о методах определения примесей желатины изложены в работах [8, 43, 44, 60, 66, 67] и в других материалах. Фотографическое действие примесей, может быть, за исключением некоторых деталей, в настоящее время довольно хорошо известно. Большую часть фотографически активных примесей определяют при анализах фотографических желатин, и содержание их нормировано действующим стандартом [68], как это принято вообще для всех химических соединений.

Роль желатины в процессах обработки экспонированных фотоматериалов, а именно наблюдаемое избирательное восстановление центров проявления по отношению к центрам вуали на микрокристаллах галогенидов серебра, защищенных желатиной, до сих пор изучена недостаточно [44]. Это свойство желатины, по-видимому, не связано с примесями ее, а скорее, зависит, помимо общих условий проявления, от состояния частиц желатины в слое фотографической эмульсии, от желатины адсорбированной на поверхности микрокристаллов галогенидов серебра. По данным японских исследователей [69], химическое состояние желатины (положительно заряженные радикалы в желатине) оказывает заметное тормозящее действие на проявление.

В кратком обзоре невозможно подробно остановиться на всех свойствах желатины как компонента фотографической галогенидосеребряной эмульсии. Как указывалось выше, в настоящее время хорошо известны способы приготовления фотографической желатины, способы ее очистки и доведения до требуемых норм [11, 70, 71]. Пора отказаться от ничем не оправданного недоверия к этой составной части фотографической эмульсии и применять желатину не путем подбора, а вполне сознательно, так как действие наиболее фотографически существенной примеси желатины — сернистых сенсibilизаторов — поддается несложному расчету [47, стр. 31].

Надежды на дальнейшее заметное улучшение качества фотографических материалов вряд ли могут быть связаны с желатиной, т. е. с какими-то изменениями и усовершенствованиями ее свойств [1]. Наиболее реальный путь к новым достижениям в области галогенидосеребряных фотоматериалов лежит, по всей вероятности, в изыскании и применении новых веществ, с помощью которых можно было бы регулировать свойства фотографических эмульсий при их нанесении на подложку, повышать светочувствительность и улучшить иные показатели кинофотопленок, а также придавать последним прочность, износоустойчивость, пластичность и другие качества, отвечающие требованиям к фотоматериалам, которые предъявляются со стороны потребителей. На возросший интерес к добавкам в фотографические эмульсии, увеличение ассортимента и роли этих добавок указывает растущее число патентов и других публикаций по данному вопросу за последние годы, что нашло отражение в реферативной литературе с 1964 г. [72] в виде специального раздела — «эмульсионные добавки».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. De Pauw, *Phot. Korr.*, 1964, 100, 21.
- [2] *Recent Advances in Gelatin and Glue Research*. Ed. by G. Stainsby, London, 1958.
- [3] Дж. Кендрию, в кн.: *Белки*, т. 3, ч. 2, ИЛ, М., 1959.

- [4] A. G. Ward, P. B. Saunders, в кн.: *Rheology, Theory and Applications*, v. 2, N. Y., 1958, 313.
- [5] A. G. Ward, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 1959, 9, 87; *J. Soc. Leather Trades Chem.*, 1960, 44, 505; *J. Phot. Sci.*, 1961, 9, 56.
- [6] W. F. Harrington, P. H. Hippel, в кн.: *Advances in Protein Chemistry*, v. 16, N. Y., 1961, 1.
- [7] *Scientific Photography*. London, 1962.
- [8] *Intern. Colloquium über Wiss. Photogr.*, Sektion 11a, Zürich, 1961.
- [9] J. E. Eastoe, A. Courts, *Pract. Anal. Methods for Connective Tissue Proteins*. Ed. by C. C. Thomas, Springfield, Ill, 1964.
- [10] A. Veis, *The Macromolecular Chemistry of Gelatin*. N. Y., 1964.
- [11] R. J. Croome, F. G. Clegg, *Photographic Gelatin*. L., 1965.
- [12] А. Л. Зайдес. Структура коллагена и ее изменения при обработках. ИТЛ РСФСР, М., 1960.
- [13] H. Voedtker, P. Doty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, 4267.
- [14] Д. И. Вирик и др. Технология клея и желатины. Пищепромиздат, М., 1963.
- [15] Е. А. Зимкин, В. Ф. Ключевич, *ЖПХ*, 1966, 39, 1154.
- [16] A. Courts, *Biochem. J.*, 1962, 83, 124.
- [17] Г. Тристрам, в кн.: *Белки*, т. 1, ИЛ, М., 1956, 209.
- [18] Р. Олберти, там же, стр. 431.
- [19] W. Grassmann, *Das Leder*, 1961, 12, 165.
- [20] J. H. Higherger, *J. Amer. Leather Chemist Assoc.*, 1961, 56, 422.
- [21] W. Grassmann, H. Hörmann, в кн.: *Collagen*, ed. by Ramanathan, N. Y., 1962, 263.
- [22] Н. С. Андреева, В. А. Дебабов, М. И. Миллионова, *Биофизика*, 1961, 6, 244.
- [23] S. E. Sheppard, R. H. Lambert, R. L. Keenan, *J. Phys. Chem.*, 1932, 36, 174.
- [24] Ж. Пурадье, Ж. Ромен, сб. «Физическая химия фотографических процессов», ИЛ, М., 1954.
- [25] A. M. Kragh, *J. Phot. Sci.*, 1964, 12, 191.
- [26] H. J. Curme, C. C. Natale, *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 3009.
- [27] Е. А. Зимкин, В. Ф. Ключевич, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1965, 10, 397.
- [28] Е. А. Зимкин, В. Ф. Ключевич, наст. сб., стр. 136.
- [29] А. Хэм, Дж. Дж. Комэр, сб. «Химия и химическая технология», ИЛ, М., 1954, вып. 10, 171.
- [30] F. Claes, R. Berendsen, *Phot. Korr.*, 1965, 101, 37; 1966, 102, 90.
- [31] A. E. Ballard, C. W. Zuehlke, R. S. Miller, *Phot. Sci. Eng.*, 1958, 2, 186.
- [32] J. W. Janus, *Intern. Colloquium über Wiss. Photogr.*, Sektion 11a, Zürich, 1961.
- [33] J. Bello, J. Vinograd, *Nature*, 1958, 181, 273; J. Bello, H. Bello, J. Vinograd, *Biochem. Biophys. Acta*, 1962, 57, 214.
- [34] A. Todd, *Nature*, 1961, 191, 567.
- [35] В. А. Пчелин, Н. В. Измайлова, В. П. Мерзлова, *ДАН*, 1963, 150, 1307.
- [36] В. А. Пчелин, *ДАН СССР*, 1964, 154, 874.
- [37] В. П. Мерзлова, В. А. Пчелин, там же, 1964, 156, 666.
- [38] В. А. Белицер, *Усп. соврем. биол.*, 1960, 50, 3.
- [39] А. Н. Михайлов, *Химия дубящих веществ и процессов дубления*. Глазго-пром, М., 1953.
- [40] E. Fuchs, *Adhesion*, 1961, 5, 225.
- [41] С. М. Леви, Л. П. Швадченко, С. Н. Кочнева, *Усп. научн. фотогр.*, 1966, 11, 63.
- [42] S. E. Sheppard, *Phot. J.*, 1925, 65, 380.
- [43] H. W. Wood, *Doct. Thes.*, Univ. London, 1956.
- [44] W. H. Wood, *J. Phot. Sci.*, 1961, 9, 151.
- [45] D. White, C. Rose, *Sci. Ind. Phot.*, 1947, 18, 341.
- [46] W. J. Timson и др., *J. Phot. Sci. Eng.*, 1966, 10, 270.
- [47] В. А. Бекунов, *Тр. НИКФИ*, 1960, вып. 35, 14.
- [48] Е. А. Зимкин, С. И. Пароник, *Усп. научн. фотогр.*, 1960, 7, 134.
- [49] G. Russell, D. L. Oliff, *J. Phot. Sci.*, 1966, 14, 9.
- [50] Е. А. Зимкин, А. Ф. Шиморина, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1960, 5, 57.
- [51] В. А. Бекунов, Докл. на 15-м совещ. по научн. фотогр., Казань, 1963.
- [52] F. Grainger, H. D. Methewson, *J. Phot. Sci.*, 1965, 13, 269.
- [53] Е. А. Зимкин, Е. Е. Гарикина, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1950, 4, 116.
- [54] H. W. Wood, в кн.: «*Wissenschaftliche Photographie*», ed. O. Helwich, Darmstadt, 1959, 212.

- [55] W. Cooper, J. Phot. Sci. Eng., 1960, 4, 160.
 [56] K. Okubo, там же, 1961, 5, 30.
 [57] Y. Hamano, M. Sasaki, S. Kikuchi. Photographic Sensitivity, 1963, v. 3, 63.
 [58] S. Kikuchi, M. Sasaki, Y. Hamano, Photogr. Science, Proc., Sympos. Torino, 1963, ed. by G. Semerano and U. Mazzucato, London, 1965, 76.
 [59] W. D. Kelly, J. Phot. Sci., 1958, 6, 16.
 [60] В. А. Бекун, Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1961, 6, 203.
 [61] И. А. Новиков, Н. С. Гафурова, Тр. НИКФИ, 1965, вып. 52, 48.
 [62] Н. В. Макаров, В. О. Щекочихина, Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 126.
 [63] W. H. Wood, J. Phot. Sci., 1955, 3, 144.
 [64] Е. А. Зимкин, Я. Б. Девятков, А. Г. Маклаков, ЖПХ, 1965, 38, 2581.
 [65] J. Landucci, Doct. Thes., Paris, 1955.
 [66] J. Veeremans, H. Borginon, Phot. Korr., 1962, 98, 177.
 [67] Е. А. Зимкин. Автореф. канд. дисс. КГУ. Казань, 1961.
 [68] ГОСТ 317-63. Желатина фотографическая. М., 1963.
 [69] H. Irie, M. Mochida, см.: Fujii E., Bull. Soc. Scient. Phot. Japan, 1964, 14, 39.
 [70] R. Hinterwaldner, Adhesion, 1964, 8, 287.
 [71] V. Horp, Chem.-Ztg., 1965, 89, 469.
 [72] Abstracts of Photographic Science and Engineering Literature.

Е. А. ЗИМКИН, В. Ф. КЛЮЧЕВИЧ

ОБ АДСОРБЦИИ ЖЕЛАТИНЫ НА ЭМУЛЬСИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛАХ БРОМИДА СЕРЕБРА

Показано [1], что «азотсодержащее вещество» [2] на поверхности эмульсионных микрокристаллов AgBr после гидролиза адсорбированной на них желатины раствором H_2SO_4 содержит преимущественно одну из дикарбоновых аминокислот желатины, а именно аспарагиновую, остаток которой, по-видимому, более прочно связан с AgBr, чем все остатки других аминокислот, входящих в состав желатин.

Такой же результат (см. вывод) был получен и в том случае, когда всю обработку эмульсионных микрокристаллов, в том числе и гидролиз адсорбированной желатины раствором H_2SO_4 , проводили в присутствии KBr (0.1 моль/л). При нагревании эмульсионных микрокристаллов в растворе едкого натра с них снимается практически вся желатина. Аспарагиновой кислоты в гидролизате остатка не обнаружили (см. вывод); другие же аминокислоты находятся только в виде следов. Это наблюдение подтверждает предположение об адсорбции желатины на поверхности AgBr кислотными группами.

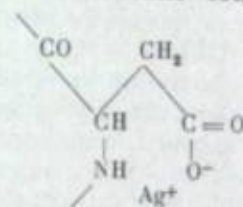
Жесткие условия гидролиза адсорбированной желатины (нагревание при $100^\circ C$ в 10%-й H_2SO_4 в течение 6 час.) вызывали сомнения в первичности предлагаемого характера адсорбции желатины с участием карбоксильных групп боковых цепей остатков аспарагиновой кислоты.

Для проверки этого были применены протеолитические ферменты: пепсин и трипсин, которые легко гидролизуют желатину в относительно мягких условиях. Приготовление микрокристаллов AgBr для опытов и определение аминокислот в гидролизате проводили так же, как описано ранее [1]. Сведения о количествах аспарагиновой кислоты на AgBr после гидролиза адсорбированной желатины разными способами приведены ниже.

Условия гидролиза адсорбированной желатины

Условия гидролиза адсорбированной желатины	Количество аспарагиновой кислоты, мкг AgBr
10%-я H_2SO_4 ; $100^\circ C$, 6 час. [1]	0.19—0.23
То же с добавкой 0.1 моль/л KBr	0.3
10%-й NaOH; $100^\circ C$; 6 час.	Нет
1%-й пепсин; pH 3.3; $20/22^\circ C$; 2 час.	0.25
1%-й трипсин; pH 7.8; $20-22^\circ C$; 2 час.	0.23

Количество других аминокислот, остающихся на AgBr после действия ферментов, получилось несколько большее, чем при гидролизе H_2SO_4 [1], но аспарагиновая кислота оказалась опять-таки преобладающей. По всей вероятности, остатки аспарагиновой кислоты в полипептидной цепи макромолекулы желатины образуют с ионами Ag^+ на поверхности бромида достаточно прочные комплексные соединения следующего типа:



Ланца и Мацаи [3], изучая взаимодействие ионов Ag^+ и желатины, наблюдали возникновение устойчивых соединений, стабильность которых они объясняют образованием хелатов.

Предположение об адсорбции макромолекул желатины на поверхности AgBr карбоксильными группами боковых цепей остатков аспарагиновой кислоты и сведения об аминокислотном составе и строении полипептидных цепей макромолекул желатины позволяют рассчитать при некоторых допущениях среднюю длину звена одиночной полипептидной цепи желатины между точками адсорбции.

В желатине содержится 6.7% аспарагиновой кислоты [4], или 47—48 ее остатков на 1000 остатков всех аминокислот в желатиновых полипептидных цепях. В желатине сохраняется первичная структура коллагена [5], т. е. полипептидные цепи с характерным распределением в них аминокислотных остатков. В коллагене остатки полярных аминокислот, имеющие в боковых цепях ионогенные группы, в том числе аспарагиновой кислоты, и остатки неполярных аминокислот группируются на разных участках полипептидной цепи, чередующихся друг с другом [6].

Если считать, что остатки аспарагиновой кислоты распределены вдоль цепи достаточно равномерно, то между ними должен быть в среднем 21 остаток других аминокислот; отсюда средняя длина звена (сегмента) полипептидной цепи между возможными точками адсорбции равна $\sim 60 \text{ \AA}$, так как на один остаток аминокислоты в цепи коллагена приходится 2.86 \AA [7].

Желатиновые макромолекулы в растворе находятся в виде клубков [8], и они, по всей вероятности, не разворачиваются при адсорбции на поверхности AgBr, поэтому упаковка отдельных звеньев в макромолекулах будет достаточно плотной и петли цепи вытянутся в направлении, перпендикулярном к поверхности адсорбции [9].

Исходя из рассчитанной длины звена, толщина адсорбционного слоя макромолекул желатины из одиночных полипептидных цепей должна быть в пределах $20-30 \text{ \AA}$ или несколько больше, когда распределение остатков аспарагиновой кислоты в цепи не идеально равномерное или макромолекулы состоят из нескольких полипептидных цепей, связанных продольно друг с другом, или имеют разветвленное строение. Последнее указывает на то, что толщина адсорбционного слоя должна увеличиваться с возрастанием молекулярного веса желатины [10, 11]. Полученные нами резуль-

таты вполне удовлетворительно совпадают с данными Пурадье и Ромэн [10] для толщины 25—40 Å слоя желатины, адсорбированной на AgBr.

Предполагаемый характер адсорбции желатиновых макромолекул на AgBr позволяет высказать также некоторые соображения о строении адсорбционного слоя. Участки цепей, содержащих остатки полярных аминокислот, должны быть расположены ближе к поверхности бромида, чем остальные части звеньев, направленные в сторону растворителя и состоящие преимущественно из остатков неполярных аминокислот.

Подобная конформация полипептидных цепей желатины на поверхности частиц AgBr способна придавать последним в какой-то степени неполярный характер, что должно сказываться на стабильности водных суспензий частиц галогенида при некоторых низких значениях концентраций желатины в растворе. Понижение устойчивости золя AgBr до выпадения твердой фазы в осадок в указанных выше условиях наблюдали Шепард с сотрудниками [11] и другие исследователи [12].

Таким образом подтверждено предположение о химическом характере адсорбции желатины на AgBr за счет карбоксильных групп боковых цепей остатков аспарагиновой кислоты, входящей в состав макромолекулы желатины. На основании сделанного предположения вычислена длина звена (сегмента) полипептидной цепи желатины между возможными точками адсорбции на поверхности AgBr и высказаны соображения о толщине адсорбционного слоя желатины, зависимости этой толщины от молекулярного веса желатины и о вероятной конформации полипептидных цепей желатиновых макромолекул на поверхности AgBr.

Указанные выводы, вытекающие из предположения о характере адсорбции желатины на AgBr, вполне согласуются с экспериментальными результатами других исследователей.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Е. А. Зинкин, В. Ф. Ключевич, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1965, 10, 397.
- [2] S. E. Sheppard, R. H. Lambert, R. L. Keenan, J. Phys. Chem., 1932, 36, 174.
- [3] P. Lanza, J. Mazzai, Congr. Internat. de science fotogr., Paris, 1965, sect. 1.
- [4] J. E. Eastoe, Biochem. J., 1955, 61, 586.
- [5] W. F. Harrington, P. H. Hippele, в кн.: Advances in Protein Chemistry, v. 16, N. Y., 1961, 1.
- [6] W. Grassmann, Das Leder, 1961, 12, 165.
- [7] Дж. Кендрию, в кн.: Белки, т. 3, ч. 2, М., 1959, 428.
- [8] В. А. Каргин и др., Высокомолекуляр. соед., 1962, 2, 167.
- [9] А. М. Крагх, J. Phot. Sci., 1964, 12, 191.
- [10] Ж. Пурадье, Ж. Ромэн, в сб.: Физическая химия фотографических процессов, ИЛ, М., 1954, 342.
- [11] S. E. Sheppard, R. H. Lambert, D. Swinehart, J. Chem. Phys., 1945, 13, 172.
- [12] С. М. Левин, Т. К. Степанова, Коллоид. ж., 1965, 27, 57.

Т. К. СТЕПАНОВА, С. М. ЛЕВИН, И. П. САПОН,
Л. И. ИВАНЕЦ, Ю. М. ГЛАЗМАН

УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСИЙ БРОМИДА СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛАТИНЫ И ДРУГИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

В настоящее время установлено, что качество фотографических материалов в значительной степени определяется агрегативной устойчивостью микрокристаллов бромида серебра фотоэмульсии. Хотя устойчивость фотоэмульсий и зольей бромида серебра исследовали многие авторы [1—6], наши сведения в этой области все еще недостаточны для построения рационального технологического процесса синтеза первой.

Цель данной работы — изучение влияния некоторых ионогенных и неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ*) на устойчивость отрицательных зольей бромида серебра, а также зольей, содержащих желатину. Из ионогенных ПАВ были исследованы натриевые соли дигексилевого и диэтилдигексилевого эфиров сульфоянтарной кислоты; динатриевые соли монобутилнафталиндисульфокислоты и диэтилового эфира N-децил-γ-оксипропил-N-сульфосукциноиласпарагиновой кислоты и тетранатриевые соли бисмоноэфиров сульфоянтарной кислоты и полиглицеридов алкенилйантарных кислот. В качестве неионогенных ПАВ были использованы метиловый эфир полиэтиленгликоля с 12 оксиэтильными группами; додециловый эфир полиэтиленгликоля с 20 оксиэтильными группами; различные полиэтиленгликоли с длиной цепи от 20 до 400 элементарных звеньев — ПЭГ_n, где n — число этих звеньев.

Стабильность зольей оценивали по кривым зависимости мутности растворов от концентрации введенного в систему ПАВ, а также по коагулирующему действию электролитов с противоионами разной валентности. Последний способ имеет то преимущество, что позволяет непосредственно судить о природе фактора, обуславливающего агрегативную устойчивость соответствующей дисперсной системы.

Таблица 1

Пороги коагуляции (ПК в мг-моль/л) зольей AgBr электролитами

Золь	Электролит		
	NH ₄ NO ₃	Ca(NO ₃) ₂	La(NO ₃) ₃
5 мг-моль/л:			
2% избытка ионов брома	48.0	1.56	0.0463
10% » » »	49.2	1.59	0.0226
10 мг-моль/л:			
5% избытка ионов брома	46.6	1.71	0.0374
10% » » »	48.4	1.68	0.0315

Экспериментально установлено (табл. 1), что исследуемые золи подчиняются правилу Шульце—Гарди (хотя и наблюдаются существенные отклонения от закона z^6 Дерягина—Ландау). Следовательно, отрицательные золи бромида серебра стабилизируются по ионноэлектростатическому механизму.

* Указанные поверхностно-активные вещества были синтезированы в лаборатории НИОПИКа под руководством О. К. Смирнова и А. И. Рыбникова и любезно предоставлены нам для исследований; авторы выражают им свою благодарность.

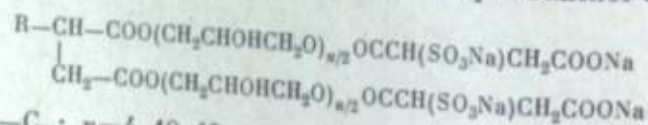
ханизму. Примечательно также и то, что увеличение избытка ионов брома не оказывало существенного влияния на коагулирующие концентрации электролитов.

Таблица 2
Влияние анионоактивных ПАВ на коагуляцию золей AgBr

Золя	Порог коагуляции, мг-экв./л			
	NaNO ₃	натриевая соль дигексиланового эфира сульфоянтарной кислоты	динатриевая соль монобутилнафталиндисульфокислоты	динатриевая соль динатрионного эфира N-тетраоксипропансульфосукцинонафталиновой кислоты
5 мг-моль/л:				
2% избытка ионов брома	32.8	47.0	122.0	97.0
10% избытка ионов брома	42.8	42.3	116.0	62.0
10 мг-моль/л:				
5% избытка ионов брома	41.8	50.5	109.0	107.0
10% избытка ионов брома	56.1	54.0	116.0	91.0

Из результатов опытов (табл. 2) следует, что все исследованные анионоактивные ПАВ не только не стабилизируют золей бромида серебра по отношению к действию других электролитов, но, напротив, сами оказывают коагулирующее действие. Пороги коагуляции этих веществ выше, чем соответствующие значения для соли натрия (NaNO₃), не содержащей аниона ПАВ. Это свидетельствует о наличии стабилизирующего действия аниона, которое, однако, проявляется относительно слабо из-за электрического отталкивания между ним и отрицательно заряженными частицами AgBr (во всех опытах золи AgBr готовили с избытком ионов брома).

При добавлении ПАВ указанного класса существует как бы конкуренция между коагулирующим действием противоионов (в исследованных случаях ионов натрия) и стабилизирующим влиянием анионов. В результате этой «борьбы» всегда наступает коагуляция,* но чем выше адсорбируемость анионов, тем большую стабилизацию они оказывают и тем, следовательно, при более высоких концентрациях ПАВ происходит коагуляция коллоидного раствора. Это особенно наглядно иллюстрируется величинами порогов коагуляции различных тетранатриевых солей бисмоноэфиров сульфоянтарной кислоты и полиглицеридов алкилйантарных кислот с общей формулой:



где R=C₈-C₁₆; n=4, 10, 12.

С возрастанием n гидрофобно-гидрофильный баланс молекул указанных веществ изменяется так, что их поверхностная активность уменьшается. Это влечет за собой закономерное уменьшение порогов коагуляции (в мг-экв./л): n=4—ПК=209; n=10—ПК=101; n=12—ПК=80.

Ранее было установлено, что добавление натриевых солей диаэфиров сульфоянтарной кислоты к золям AgBr, стабилизированным желатиной, вызы-

* В принципе мыслимо вещество со столь высокой поверхностной активностью, которое ни при каких концентрациях в растворе не вызвало бы коагуляции золей.

ывает повышение их устойчивости начиная с натриевой соли дигексиланового эфира сульфоянтарной кислоты [5].

Таким образом, влияние ионогенных ПАВ на золи AgBr, стабилизированные желатиной, даже в качественном отношении отличается от действия этих ПАВ на золи, не содержащие желатины. Причина такого различия, возможно, заключается в том, что адсорбция макромолекул желатины в области сенсбилизации сопровождается снижением отрицательного заряда коллоидных частиц AgBr [1, см. также 7], в результате чего создаются более благоприятные условия для адсорбции поверхностно-активных анионов.

При исследовании неионогенных ПАВ установлено, что полиэтиленгликоли (ПЭГ) оказывают резко выраженное стабилизирующее действие только при наличии достаточно большого числа (n) оксипропановых групп (обычно 150 и выше) в молекуле полимерной цепи.* Необходимо подчеркнуть, что золи, стабилизированные ПЭГ, сохраняют устойчивость даже в умеренно концентрированных растворах солей и коагулируют только при содержании электролитов, превышающем молярные концентрации. Особенно важно то, что коагулирующие концентрации электролитов по порядку величины не зависят от валентности противоионов. Совершенно аналогично ПЭГ ведут себя и плуроники (сополимеры окисей этилена и пропилена, табл. 3). (В некоторых случаях величины ПК не могли быть определены, так как предел растворимости соли достигался раньше, чем наступала коагуляция золя). Для сравнения в табл. 3 приведены также данные о влиянии на устойчивость некоторых алкиловых эфиров полиэтиленгликоля.

Таблица 3
Влияние неионогенных ПАВ на стабильность золей AgBr

ПАВ	Электролит	ПК чистого золя, (моль/л) × 10 ⁻³	ПК золя, содержащего ПАВ, моль/л	Концентрация ПАВ, необходимая для предельной стабилизации золя	
				вес. %	моль/л
HO(CH ₂ CH ₂ O) ₁₂ H	NH ₄ NO ₃	34.0	40.7 · 10 ⁻³	Не стабилизирует вплоть до	
	Ca(NO ₃) ₂	1.73	3.0 · 10 ⁻³	10	1.66 · 10 ⁻¹
HO(CH ₂ CH ₂ O) ₁₃₀ H	NH ₄ NO ₃	43.9	—	12.5	2.1 · 10 ⁻²
	Ca(NO ₃) ₂	2.43	>1.08		
HO(CH ₂ CH ₂ O) ₁₃₁ H	NH ₄ NO ₃	44.8	2.14	5.0	7.5 · 10 ⁻³
	Ca(NO ₃) ₂	2.6	>1.72		
HO(CH ₂ CH ₂ O) ₁₉₄ H	NH ₄ NO ₃	49.5	2.98	4.0	4.6 · 10 ⁻³
	Ca(NO ₃) ₂	2.53	>2.15		
HO(CH ₂ CH ₂ O) ₄₃₀ H	NH ₄ NO ₃	39.6	2.57	1.0	5.2 · 10 ⁻⁴
	Ca(NO ₃) ₂	1.82	>3.25		
CH ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) ₁₂ H	NH ₄ NO ₃	43.5	49.4 · 10 ⁻³	Не стабилизирует вплоть до	
	Ca(NO ₃) ₂	1.48		10	1.81 · 10 ⁻¹
C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂₀ H	La(NO ₃) ₃	0.056	0.062 · 10 ⁻³	8 · 10 ⁻⁴	7.3 · 10 ⁻⁴
	NH ₄ NO ₃	35.6	5.15		
	Ca(NO ₃) ₂	1.56	>3.85		
HO(CH ₂ CH ₂ O) ₁₄₈ -(CH ₂ CH ₂ O) ₃₇ H	NH ₄ NO ₃	34.0	>4.5	2.0	2.3 · 10 ⁻³
	Ca(NO ₃) ₂	2.13	>1.72		

* Точного значения предела n указать невозможно, так как свойства ПЭГ весьма существенно зависят от условий синтеза, степени очистки препаратов и пр. По-видимому, важную роль играет и характер полидисперсности ПЭГ.

Таблица 4

Характеристика коагулирующего действия нитрата и сульфата аммония

Золь	Концентрация препарата $\text{NO}_3(\text{CN}, \text{SN}, \text{O}_2)_{\text{max}}$				
	0	0,075 вес. % (0,94 · 10 ⁻⁴ моль/л)	0,1 вес. % (1,26 · 10 ⁻⁴ моль/л)	0,5 вес. % (6,3 · 10 ⁻⁴ моль/л)	0,75 вес. % (9,4 · 10 ⁻⁴ моль/л)
	ПК, мг-эquiv./л	ПК, мг-эquiv./л	ПК, мг-эquiv./л	ПК, г-эquiv./л	ПК, г-эquiv./л
5 мг-моль/л; 2% избытка ионов брома	30,5	75,0	82,5	4,48	4,84
	24,2	96,3	—	1,01	1,1
	38,1	73,6	—	4,07	4,9
	34,7	—	—	0,94	1,13
10 мг-моль/л; 5% избытка ионов брома	31,8	—	181,0	3,46	4,24
	29,0	—	105,0	0,70	0,99
	41,6	—	165,0	2,91	3,96
	38,4	—	83,7	0,56	0,98

Во всех случаях, где происходит стабилизация золь AgBr, природа устойчивости коллоидного раствора коренным образом изменяется — первоначально ионостабилизированная система приобретает агрегативную устойчивость за счет неэлектрических факторов. Об этом свидетельствуют и высокие концентрации коагулирующих электролитов, и их независимость от валентности противоионов.

Ранее был сделан вывод [8], что механизм стабилизирующего действия эфиров ПЭГ на золи AgI обусловлен ориентированной адсорбцией этих молекул ПАВ на коллоидных частицах, приводящей к гидрофиллизации их поверхности. Формирование полимерных сольватных слоев у границы дисперсной фазы и приводит к образованию малочувствительных добавкам электролитов лиофильных коллоидных систем. Если для углеводородного радикала в молекуле эфира невелика, то и величина адсорбции мала, и стабилизация не имеет места (табл. 3).

Механизм стабилизации золь AgBr высокомолекулярными полиэтиленгликолями и плурониками, очевидно, более сложен. Весьма вероятно, что соединения этого типа обладают на бромиде относительно малой адсорбируемостью, которая становится более или менее значительной лишь при достаточно длинной цепи ПЭГ. Если это условие реализуется, то гидрофиллизация поверхности дисперсной фазы, наверное, также имеет место и наблюдается существенная стабилизация. Такое предположение подтверждается сравнительными данными по коагулирующему действию нитрата и сульфата аммония (табл. 4). В то время как ПК (этих электролитов) исходных коллоидных растворов AgBr почти не различаются между собой, для золь предельно стабилизированных ПЭГ критические концентрации NH_4NO_3 всегда превышают таковые для $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в 4—5 раз. Это находится в полном соответствии с представлением о гидрофиллизующем действии адсорбированных на AgBr молекул ПЭГ, если принять во внимание положение ионов NO_3^- и SO_4^{2-}

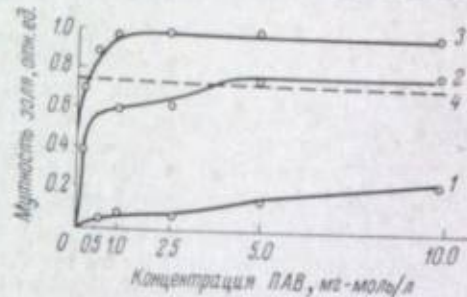
в лиотропном ряду. Остается, однако, невыясненным вопрос о характере расположения молекул ПЭГ при их адсорбции на поверхности AgBr [9]. В принципе не исключена такая ориентация, при которой приобретает значение и «энтропийный фактор устойчивости» [10], связанный с взаимодействием адсорбированных макромолекулярных цепей полиэтиленгликолей. Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал недостаточен для окончательного суждения об относительной роли, которую играет сольватационный и энтропийный фактор в обеспечении агрегативной устойчивости золь AgBr, стабилизированных ПЭГ (или плурониками).

При исследовании влияния ПЭГ на золи AgBr, сенсibilизированные желатиной, установлено, что стабилизирующим действием обладают даже ПЭГ, содержащие всего 20 оксиэтильных групп в цепи (см. рисунок).

Таким образом, золи, сенсibilизированные желатиной, существенно отличаются по своим свойствам от исходных золь, которые стабилизированы двойным электрическим слоем ионов. Учитывая, что золи, сенсibilизированные желатиной, хорошо стабилизируются некоторыми ПАВ, целесообразно этот прием использовать для повышения устойчивости фотографических эмульсий, в которых всегда окажется некоторое количество микрокристаллов бромида серебра, недостаточно стабилизированных из-за того, что на их поверхности образовался лишь мономолекулярный слой желатин, вызывающий коллоидную сенсibilлизацию. В табл. 5 приведены данные, из которых следует, что действительно при введении ПАВ число слипаний уменьшается.

Итак:

1. Анионные ПАВ вызывают коагуляцию отрицательных золь AgBr — независимо от содержащегося в них избытка ионов брома — вследствие преобладания коагулирующего действия противоионов над стабилизирующим влиянием поверхностно-активных анионов. Те же ПАВ повышают устойчивость золь, сенсibilизированных желатиной.
2. Полиэтиленгликоли (а также плуроники) при достаточно большой длине оксиэтильной цепи вызывают резкое повышение устойчивости золь



Влияние невоногенных ПАВ на стабильность золь AgBr, сенсibilизированного желатиной.

1 — ПЭГ, n=10; 2 — ПЭГ, n=20; 3 — ПЭГ, n=100; 4 — золь без ПЭГ и без желатин.

Таблица 5

Влияние добавок ПАВ в эмульсию на слипаемость микрокристаллов галогенидов серебра

ПАВ	Количество ПАВ, мг-моль/л	Количество индивидуальных микрокристаллов, %	Количество микрокристаллов, слипшихся в группах, %	
			группа из 2 микрокристаллов	группа из 3 микрокристаллов
Контрольный	0	83	14	2
Натриевая соль диэтилдигексаилового эфира сульфогтарной кислоты . . .	2,0	95	5	0
Олеилметилтаурин	1,2	93	6	1

AgBr по отношению к действию на них электролитов с противоионами равной валентности. Механизм стабилизации, обусловленной в этом случае силами неэлектрического происхождения, окончательно не установлен; он, по-видимому, связан как с гидрофилизацией поверхности частиц дисперсной фазы, так и с энтропией взаимодействия адсорбированных макромолекул.

3. Ионогенные ПАВ могут быть как осадителями, так и стабилизаторами золь AgBr. Это определяет целесообразность их использования для осаждения и стабилизации фотографических эмульсий.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] К. С. Амелина, ЖФХ, 1938, 11, 818.
- [2] S. E. Sheppard, R. H. Lambert, D. Swinehart, J. Chem. Phys., 1945, 13, 372.
- [3] J. Pouradier, J. Roman, Sci. Ind. phot., 1952, 23, 4.
- [4] H. G. Curme, C. C. Natale, J. Phys. Chem., 1964, 68, 3009; Е. А. Зинкин, В. Ф. Ключевич, Ж. научн. и прикл. фотограф. и кинематограф., 1965, 10, 397; E. Matijevic, R. H. Otterwill, J. Coll. Sci., 1958, 13, 242; R. H. Otterwill, A. Watanabe, Koll. Z., 1960, 38, 170; R. H. Otterwill, M. C. Rastogi, A. Watanabe, Trans. Faraday Soc., 1960, 58, 854.
- [5] С. М. Леви, Т. К. Степанова, Коллоиды, ж., 1965, 1, 57.
- [6] K. G. A. Rankherst, R. C. M. Smith, Trans. Faraday Soc., 1944, 40, 565; 1945, 41, 630; 1947, 43, 511.
- [7] E. Matijevic, Disc. Faraday Soc., 1967.
- [8] Ю. М. Глазман, И. П. Сапон, в сб. «Исследования в области поверхностных сил», изд. «Наука», М., 1964, 258; И. П. Сапон, Ю. М. Глазман, Коллоиды, ж., 1965, 27, 601; 1967, 29, 196.
- [9] P. J. Hillson, J. Phot. Sci., 1963, 11, 225.
- [10] Г. Р. Кройт, Наука о коллоидах, ИЛ, М., 1955; С. Р. Рое, P. D. Brass, J. Coll. Sci., 1955, 10, 194; С. С. Воюцкий, Усп. хим., 1961, 30, 1237.

С. М. ЛЕВИ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА ЖЕЛАТИНОВЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ

Существенное расширение [1—3] современных знаний о строении и свойствах желатины позволило формировать физико-механические свойства желатиновых эмульсионных слоев. Особенно важны для этого сведения о конформационных превращениях молекул желатины и образовании конденсационно-коагуляционной структуры [1—10]. Желатиновый эмульсионный слой много тоньше основы, на которую он нанесен, тем не менее он определяет физико-механические свойства пленки [11—17]. Активное воздействие эмульсионного слоя на подложку начинается с момента его нанесения благодаря образованию многослойной системы [11—18]. При студениении и сушке эмульсионные слои уменьшают свои размеры — «уседают»; при этом в самом слое возникают существенные усадочные напряжения, которые передаются подложке; из-за свободного изменения размеров поверхности соприкосновения слоя с воздухом и стабильности размеров поверхности, связанной с подложкой, происходит скручивание пленки (табл. 1).

Наряду с усадочными напряжениями, возникающими при изготовлении пленки, в ней соединены в единой системе пластичная эфирцеллюлозная подложка и хрупкий эмульсионный слой, что оказывает существенное влияние на ее реологические свойства.

Таблица 1
Усадка и усадочные напряжения в желатиновых пленках

Пленки	Усадка, %	Усадочные напряжения, кг/см ²
Желатиновая пленка (25 мкм)	1.12	140
Желатиновый слой на основе (27 мкм)	0.90	94
Задубленная желатиновая пленка (25 мкм)	1.4	420
Задубленный желатиновый слой на основе (25 мкм)	1.10	320

Физико-химическая механика желатины

Реологические свойства желатины определяются формой молекулы желатины, зависящей от температуры [19]. При температуре выше 38—45° С вязкость растворов желатины хорошо описывается уравнением Френкеля [20]. С уменьшением температуры молекулы агрегируются [9] и в растворе возникает структура, что приводит к изменению показателя степени в уравнении Френкеля [20]. При дальнейшем охлаждении молекулы желатины из формы статистического клубка переходят в трехтяжные спирали с образованием студня (табл. 2 и 3).

При переходе раствора в студень предельное напряжение сдвига увеличивается примерно на 3 порядка, а при высыхании желатиновой пленки за счет вторичных структурных связей — еще на 3—4 порядка.

Таблица 2
Зависимость структурных свойств желатины от приведенной вязкости и концентрации

Приведенная вязкость [η]	Концентрация, вес. %	Предельное напряжение сдвига, дин/см ²		Механические свойства пленки, кг/см ²		
		40° С, раствор	15° С, студень	модуль упругости	предел прочности	предел упругости
0.32	5	0	600	72	4.1	3.9
	10	3.0	1500	96	4.3	4.3
0.65	5	0.63	950	80	3.5	2.5
	10	3.4	1850	108	3.8	3.2

Таблица 3

Зависимость структурных свойств желатины ([η] = 32) от температуры

Температура, °С	Эффективная вязкость (5%), сПз	Предельное напряжение сдвига, дин/см ²	Красный угол θ статического сдвига, град.
40	11.6	0.6	—
35	13.6	2.8	—
32	16.0	—	—
30	20.9	8.2	—
29	27.6	28.5	—
25	—	600	15
20	—	1500	23
10	—	2800	45

Сухая желатиновая пленка обладает свойствами упругого хрупкого тела [19, 21], но рыхлой структурой, которая приводит к большой набухаемости, малой прочности в набухшем состоянии и низкой температурой плавления слоя (табл. 4). При высыхании желатиновых пленок происходит восстановление ее вторичных структур и прочности. Особенно велики потери прочности эмульсионного слоя при фотографической обработке [22, 23]. Для повышения прочности слоя в набухшем состоянии и его температуры деформации эмульсию дубят и пластифицируют [11, 12, 21].

Таблица 4
Набухаемость и прочность желатинового слоя при различных температурах

Время набухания, час	Температура набухания, °C			
	20	30	35	40
Набухаемость, %				
0	100	100	100	100
0.5	260; 132	285; 135	230; 140	300; 142
1	266; 135	285; 140	260; 142	400; 152
3	270; 137	291; 142	300; 152	450; 160
6	274; 139	300; 153	330; 156	480; 164
Прочность набухшего слоя, %				
0	100	100	100	100
0.5	—	40; 80	35; 65	32; 70
1	45; 85	37; 75	29; 58	26; 55
3	37; 75	32; 65	25; 50	22; 45
6	35; 70	25; 55	22; 45	18; 37

Примечание. Первая цифра — величина для незадубленной пленки, вторая, для задубленной формальдегидом.

Дубление желатиновых эмульсионных слоев

Дубление эмульсионных слоев — химическая обработка, которая повышает прочность в набухшем и сухом состоянии, уменьшает набухаемость и увеличивает температуру сползания слоя [21, 24—26]. Дубящее действие определяется строением молекулы дубителя и дубящей группы (табл. 5).

При помощи различных по строению дубителей можно существенно задубить эмульсионные слои (табл. 5). Практически при дублении эмульсионных слоев допустимое количество дубителя определяется его влиянием на фотографические свойства и скорость проявления [22, 23].

На примере эпоксидных дубителей (табл. 6) показано влияние строения дубителя на его дубящие свойства.

При дублении образуются межмолекулярные и внутримолекулярные связи; первые приводят к развитию структуры, повышению температуры сползания, прочности слоя, уменьшению набухаемости [22, 23]; вторые — к свертыванию молекул желатин, нарушению структуры, пластификации желатин.

Кинетика изменения реологических свойств задубленных растворов и пленок желатин (рис. 1 и 2) указывает на наличие особой области при концентрациях дубителя от 0.005 до 0.01 моль/л. Возможно, это явление вызвано тем, что при указанных концентрациях происходит преиму-

Таблица 5
Дубящее действие веществ с различными дубящими группами

Дубитель	Количество дубителя, моль/л	Температура сползания, °C	Прочность набухшего слоя, г	Коэффициент дубления (прочности)
Ацетат хрома	0.001	65	75	0.08
	0.01	100	170—200	0.4—0.5
	0.02	>100	250—280	0.7—0.8
Гексагидро-1,3-диакрилол-5β-хлорпропионаттриази	0.01	60	450	0.4
	0.02	>100	550	0.6
	0.03	>100	1300	0.96
Гексагидро-1,3,5-триакрилолотриази	0.005	66	250	0.3
	0.01	>100	500	0.5
	0.02	>100	1400	0.98
Глиоксаль	0.001	55	180	0.05
	0.01	>100	750	0.85
	0.02	>100	1400	0.9
Диэтиленгликолевый эфир	0.001	52	50	—
	0.005	68	500	0.45
	0.01	80	800	0.5
Метилцеллозольвовый эфир гексаметилолметилламина	0.02	>100	1200	0.88
	0.005	>100	350	0.48
	0.01	>100	750	0.98
Монопропиленхлоргидратовый эфир	0.004	37	70	0.02
	0.0125	42	250	0.4
	0.025	>100	700	0.5

щественное образование внутримолекулярных связей, которое вызывает уменьшение дубящего действия, связанного с возникновением межмолекулярных мостиков.

Наиболее интенсивно дубление происходит при студении желатин, когда ее молекулы находятся в форме вытянутых цепочек, образующих трехъязные спирали; в форме цепочек реакционные группы желатин наиболее доступны для взаимодействия с дубителями. Этим обстоятельством объясняют преимущества диффузионного способа дубления [27—29].

Таблица 6
Влияние строения эпоксидного дубителя на температуру сползания слоя

Глицеридовый эфир	Температура сползания, °C		
	Число эпоксидных групп		
	1	2	3
Глицерин	33	> 100	> 100
Бензола	33	> 100	> 100
Алкилфосфиновых кислот	33	60	—
Алкилфосфорных кислот	33	75—100	—

Дубление сопровождается повышением упругости и хрупкости слоя, поэтому для получения оптимальных реологических свойств слоя следует сочетать дубление и пластификацию [11—15, 17, 21—23].

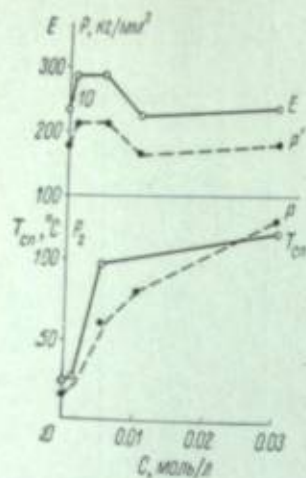


Рис. 1. Влияние количества формальдегида на температуру сползания эмульсионного слоя ($T_{ср}$), прочность набухшего слоя (P), модуль упругости (E) и предел прочности (P').

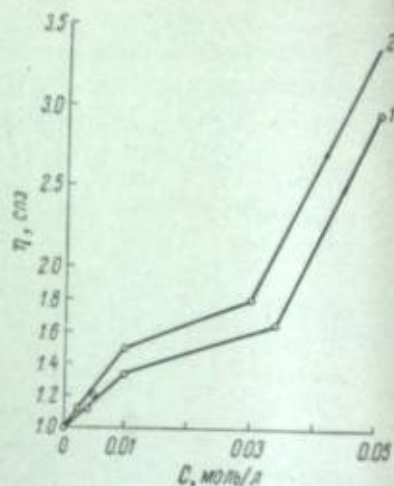


Рис. 2. Влияние количества формальдегида (1) и гексагидро-1,3,5-триазина (2) на вязкость задубленного раствора желатин (при 40°).

Пластификация желатиновых эмульсионных слоев

Пластификация* желатин и эмульсионных слоев — химическая обработка, в результате которой они деформируются не по закону Гука; при этом происходит уменьшение усадки и усадочных напряжений. По литературным данным, для пластификации желатиновых слоев использу-

Таблица 7

Влияние многоатомных спиртов на физико-механические свойства эмульсионных пленок

Пластификатор	Количество пластификатора, г/г эмульсии	Механические свойства пленки, кг/мм²			Тепловая усадка, %
		модуль упругости	предел прочности	предел упругости	
Контрольный	0	140	6.4	6.4	3.3
Этиленгликоль	10	150	6.0	5.0	2.5
Диэтиленгликоль	10	140	6.2	5.0	2.7
1,4-Бутандиол	10	130	6.0	5.0	2.5
Контрольный	0	72	3.5	3.2	3.3
Глицерин	5	72	3.5	3.2	3.3
Контрольный	0	140	6.4	6.4	3.3
Тетраглицерин	6	130	7.5	7.0	3.3
Октаглицерин	10	125	6.5	5.5	3.2
Сорбит	10	120	5.5	5.0	2.6
	10	110	5.2	4.8	3.0

* Пластифицирующее действие характеризовали реологической кривой, полученной на обожженной желатиновой пленке при деформации растяжения на приборе Поляни (контрольная пленка имела влажность 8—10%).

ют многоатомные спирты, ПАВ вещества и полимеры [11—18, 21, 22, 30—33, 35, 36].

Некоторые многоатомные спирты не являются пластификаторами, так как пластифицирующее действие обусловлено их гигроскопическими

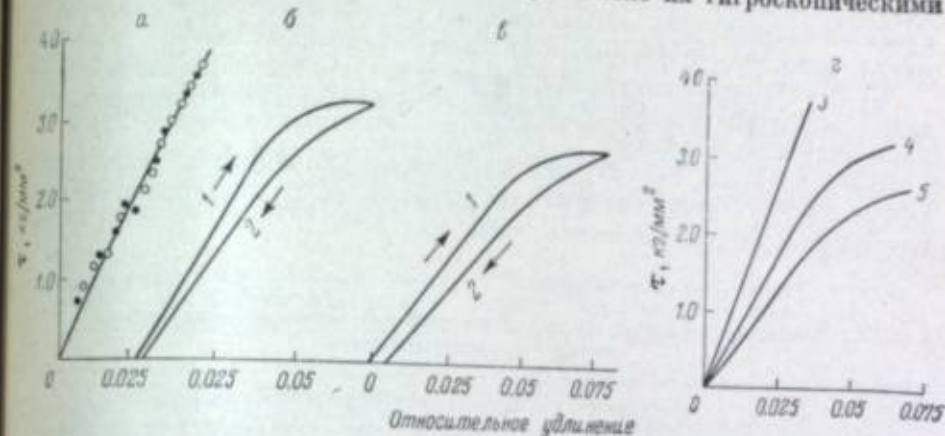


Рис. 3. Кривые деформации при растяжении желатиновых пленок.

а — желатиновая пленка; о — растяжение; ● — сжатие; б — желатиновые пленки, пластифицированные натриевой солью дигексилевого эфира сульфоптарной кислоты и неактивным наполнителем: 1 — растяжение; 2 — сжатие; в — пластифицированная пленка; 4, 5 — пластифицированные натриевой солью дигексилевого эфира сульфоптарной кислоты и неактивным наполнителем.

свойствами [11, 12, 21, 30]. По нашим данным (табл. 7), только глицерин не обладает пластифицирующим действием.

Известным пластифицирующим действием обладают двухатомные спирты, их эфиры и полиэтиленгликоли [31].

Таблица 8

Влияние ПАВ на физико-механические свойства эмульсионного слоя

Пластификатор	Длина алифатического радикала (C _n)	Количество пластификатора, г/г эмульсии	Механические свойства пленки, кг/мм²			Коэффициент асимметрии молекул желатин
			модуль упругости	предел прочности	предел упругости	
Контрольный	—	—	70	3.8	3.8	18
1-4'-фенокси-3'-сульфо-фенил-3-гептадецилпиперазолон	18	8	92	3.4	2.9	38
Октадециламид-1-окси-4-сульфоокси-2-нафтойная кислота	17	8	96	3.8	3.6	38
Глицерин	—	5	72	3.5	3.2	18
Контрольный	—	—	70	3.8	3.8	16
Диэтиленовая соль-2-стеариламин-5,7-сульфо-кислоты	17	6	92	3.5	3.0	40
Контрольный	—	—	108	4.0	4.0	16
Натриевая соль этилгексадецилового эфира сульфоптарной кислоты	16	10	100	4.8	4.0	42
Поливиниловый спирт	—	30	132	6.4	4.6	—
Сополимер стирола и малеинового ангидрида	—	6	92	4.3	3.7	—
Поливинилацеталь-2,4-дисульфобензальдегид	—	15	98	4.6	3.8	—

Проведенное исследование физико-механических свойств желатиновых эмульсионных слоев и процессов их дубления и пластификации в связи с различным конформационным состоянием молекул в зависимости от температуры позволяет сделать следующие выводы.

1. При охлаждении, студении и сушке желатины в ней возникает высокоорганизованная, прочная, но рыхлая конденсационно-коагуляционная структура, которая при набухании легко разрушается.

2. Существенное увеличение прочности и теплоустойчивости, а также уменьшение набухаемости происходит при дублении; при этом возрастает хрупкость слоя. Количество дубителя, который может быть введен в слой, ограничивается его влиянием на фотографические свойства эмульсии, поэтому степень задубленности ограничена. При дублении наряду с межмолекулярными мостичными связями образуются и внутримолекулярные связи; первые из них дубят эмульсионные слои, а вторые, наоборот, снижают степень задубленности; этим обуславливается наличие максимумов и минимумов на реологических кривых в зависимости от количества дубителя.

3. Наиболее рационально проводить дубление диффузионным способом в момент образования студня, когда молекулы желатины развертываются в цепочку, при которой большинство реакционноспособных групп наиболее доступно для взаимодействия с дубителем.

4. Пластифицировать желатиновый эмульсионный слой можно одним из четырех способов — регулированием влагосодержания слоя при помощи гигроскопических добавок; изменением формы молекулы желатины в направлении ее развертывания в цепь при помощи ПАВ; разрушением вторичных связей коагуляционно-конденсационной структуры желатины неактивными наполнителями; частичной заменой желатины пленкообразующими полимерами.

При одновременном дублении и пластификации эмульсионного слоя следует оба вещества вводить в эмульсию отдельно: пластификатор — в эмульсию, а дубитель — во вспомогательный слой для диффузионного дубления эмульсионного слоя.

При сочетании одновременного дубления и пластификации возможно существенно улучшить физико-механические свойства как пленки (много-слойной системы), так и собственно эмульсионного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. Veis. The Macromolecular Chemistry of Gelatin. N. Y., 1964.
- [2] С. Е. К. Меес, Т. Н. James. The Theory of the Photographic Process. N. Y., 1966.
- [3] В. А. Пчелин, В. Н. Измайлова, В. П. Мерзлов, ДАН СССР, 1963, 151, 1307.
- [4] Р. А. Черняк, А. Г. Пасмынский, Коллоидн. ж., 1952, 14, 204.
- [5] В. В. Дерягин, С. М. Леви, В. С. Кольцов, ДАН СССР, 1951, 79, 283.
- [6] L. Aricz, Koll. Beihefte, 1915, 7, 40.
- [7] L. V. Rejagh, D. Ruett, A. Cifferi, Biopolymers, 1965, 3, 421.
- [8] W. Grassmann, K. Hannig, J. Engel, Z. phys. Chem., 1961, 324, 284.
- [9] Н. Voedtger, P. Doty, J. Phys. Chem., 1954, 58, 985.
- [10] G. Bayer, Z. phys. Chem., 1959, 58, 1050.
- [11] И. М. Фридман. Автореф. канд. дисс. НИКФИ. М., 1944; Продление жизни кинофильма. Госкиноиздат, М., 1947.
- [12] И. М. Фридман, П. В. Козлов, Тр. НИКФИ, 1947, вып. 7.
- [13] П. В. Козлов. Физико-химия аэроцеллюлозных пленок. Изд. «Искусство», М., 1949.
- [14] И. М. Фридман, С. М. Леви, Тр. НИКФИ, 1958, вып. 26.
- [15] И. М. Фридман. Эксплуатация фильмокопий. Изд. «Искусство», М., 1959.
- [16] J. O. Umberger, Phot. Sci. Eng., 1956, 1, 69.

- [17] И. М. Фридман, Г. И. Белорусец, М. Г. Мазыри, Тр. НИКФИ, 1962, вып. 50.
- [18] Л. В. Розенталь, О. М. Сучкова, Техн. кино и телевид., 1965, № 9, 13.
- [19] С. М. Леви, Коллоидн. ж., 1960, 22, 599.
- [20] Я. М. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, М., 1945.
- [21] Б. Б. Дерягин, С. М. Леви. Физико-химия нанесения тонких слоев на движущуюся подложку. Изд. АН СССР, М., 1959.
- [22] В. Л. Зеликман, С. М. Леви. Основы синтеза и полива фотографических эмульсий. Изд. «Искусство», М., 1960.
- [23] С. М. Леви, С. Н. Кочнева, Л. П. Швадченко, Усп. научн. fotogr., 1966, 11, 63.
- [24] E. Fuchs, Adhesion, 1961, 5, 225.
- [25] S. Veske, Fotokem. Industr., 1961, 3, F-61.
- [26] А. Н. Михайлов. Химия дубящих веществ и процессов дубления. Гизлегпром, М., 1952.
- [27] С. М. Леви и др., Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1962, 7, 161.
- [28] Ю. Б. Виленский и др. Авт. свид. СССР № 129483; Бюлл. изобр., 1960, № 12.
- [29] С. М. Леви, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1967, 12, 383.
- [30] S. Glafkides. Chimie photographique. Paris, 1957.
- [31] С. М. Леви, О. К. Смирнов, Хим. наука и пром., 1959, 4, 629.
- [32] В. М. Уварова, В. А. Мыльцева, Усп. научн. fotogr., 1959, 7, 150.
- [33] В. А. Мыльцева, Реф. докл. VIII Менделеевского съезда. Изд. АН СССР, М., 1959, вып. 5, 117.
- [34] К. М. Романовская, там же, стр. 111.
- [35] О. К. Смирнов, С. М. Леви, А. И. Рыбникова. Авт. свид. СССР. № 108677; Бюлл. изобр., 1956, № 15.
- [36] С. М. Леви, Коллоидн. ж., 1960, 22, 356.
- [37] С. М. Леви, Т. К. Степанова. Тез. докл. на V конф. АН СССР по коллоидн. хим. Изд. АН СССР, Одесса, 1962, 49.
- [38] С. М. Леви, Т. К. Степанова. Коллоидн. ж., 1965, 27, 57.
- [39] О. К. Смирнов, С. М. Леви. Авт. свид. СССР № 122022; Бюлл. изобр., 1959, № 16.
- [40] С. М. Леви, Усп. научн. fotogr., 1966, 11, 41.
- [41] С. М. Леви и др., Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1966, 9, 81.
- [42] Л. А. Хисматуллина, С. М. Леви, В. А. Кухтин, Высокомол. соед., 1964, 6, 97.
- [43] Л. А. Хисматуллина и др., Авт. свид. СССР № 159725; Бюлл. изобр., 1964, № 1.
- [44] С. М. Леви, Коллоидн. ж., 1959, 21, 78.
- [45] С. М. Леви. Реф. докл. VIII Менделеевского съезда. Изд. АН СССР, М., 1959, вып. 5, 64.

С. М. ЛЕВИ, С. Н. КОЧНЕВА, А. Д. КОПЕННА,
С. В. РУДЕНКО, А. И. РЫБНИКОВА, О. К. СМИРНОВ

ФИЗИКО-ХИМИЯ НАНЕСЕНИЯ ЖЕЛАТИНОВЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИОННЫХ СЛОЕВ НА ПОДЛОЖКУ

В связи с существенным увеличением скорости полива и одновременным нанесением на подложку многослойных систем возникла необходимость разработки более совершенных смачивателей и методов их оценки. С этой целью были исследованы некоторые смачиватели с помощью ранее описанных методов (определение критической скорости кинетического смачивания, антикометного действия смачивателей и их влияния на фотографические свойства эмульсии [1—6]), а также новых физико-химических методов: сталагмометрического — путем счета капель [7]; пластинки Вильгельми [8—9]; колеблющейся струи [10—14].

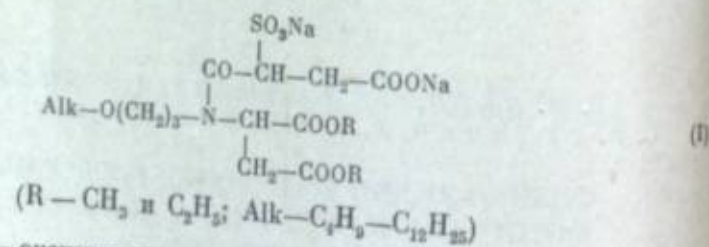
Таблица 1
Аналитические характеристики производных аспарагиновой кислоты (соединения I)

Номер соединения	Alk	R	Мол. вес.	Содержание, вес. %		Число омыления
				основного вещества	влаги	
1	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	527	35.0	65.0	74.5
2	C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	555	38.2	63.8	73.0
3	C ₈ H ₁₇	C ₂ H ₅	597	37.0	62.7	69.6
4	C ₁₀ H ₂₁	C ₂ H ₅	611	41.0	59.0	75.6
5	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₅	639	56.9	43.1	99.1
6	C ₈ H ₁₇	C ₂ H ₅	583	48.0	52.0	92.6
7	C ₄ H ₉	CH ₃	499	50.5	49.5	113.0
8	C ₆ H ₁₃	CH ₃	527	42.6	57.4	91.0
9	C ₈ H ₁₇	CH ₃	569	48.0	52.2	94.5
10	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	611	48.0	62.0	88.0
11	C ₈ H ₁₇	CH ₃	555	48.6	51.4	98.0

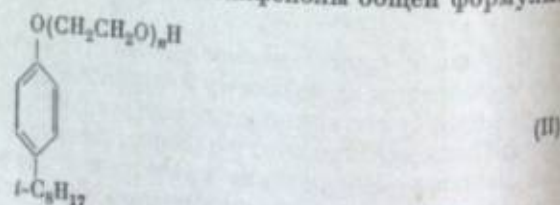
Таблица 2
Аналитические характеристики оксиэтилированных *n*-изооктилфенолов (соединения II)

Номер соединения	n	Мол. вес.	Температура помутнения, °C
1	10	646	71
2	20	1086	100
3	30	1526	100
4	48	2318	100

Исследованы два класса ПАВ (табл. 1 и 2); ионогенные — производные аспарагиновой кислоты [15]:



и неионогенные — оксиэтилированные *n*-изооктилфенолы общей формулы:



с числом оксиэтильных групп *n* = 10, 20, 30, 48, полученные на основе чистой окиси этилена и 2-этилгексена-1.

Таблица 3
Антикометные и смачивающие свойства динатриевых солей диалкиловых эфиров *N*- γ -алкоксипропил-*N*-сульфосукциноил аспарагиновой кислоты (соединения I)

Номер соединения	R	Alk	Критическая концентрация антикометного действия, мг/л	Критическая скорость смачивания, см/сек.
1	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	Кометы	32.5
2	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₃		32.3
3	C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₇		53.0
4	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₁		53.0
5	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₅		53.0
6	C ₂ H ₅	CH ₂ (CH ₂) ₃ -CH-CH ₂ C ₂ H ₅	5	48.5
7	CH ₃	C ₄ H ₉	Кометы	32.3
8	CH ₃	C ₆ H ₁₃		32.3
9	CH ₃	C ₈ H ₁₇		53.0
10	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁		53.0
11	CH ₃	CH ₂ (CH ₂) ₃ -CH-CH ₂ C ₂ H ₅		3

Для отдельных представителей обоих классов соединений, которые представляют особый интерес, был проведен полный цикл исследований (табл. 3 и 4).

Статическое поверхностное натяжение растворов соединений (I) уменьшается с ростом длины алкильного радикала (рис. 1, а); в случае межфазного натяжения, измеренного при времени адсорбции 2 сек. (рис. 1, б), эта зависимость сохраняется не для всего ряда.

Увеличение длины алкильных радикалов в ряду соединений (I) благоприятным образом сказалось на улучшении антикометного действия смачивателей и росте критических скоростей кинетического смачивания (табл. 3).

По совокупности адсорбционных, смачивающих и антикометных свойств особый интерес представляет I—4-динатриевая соль диэтилового эфира *N*- γ -децилоксипропил-*N*-сульфосукциноиласпарагиновой кислоты; для него дополнительно методом колеблющейся струи было измерено динамическое поверхностное натяжение (рис. 2, а). Установлено, что лишь при больших концентрациях (5·10⁻³, 1·10⁻² моль/л) происходит заметное снижение поверхностного натяжения при времени адсорбции 1·10⁻² сек.

Определение работы смачивания застуженного желатинового слоя растворами соединения I—4 проводили при различных температурах студения желатиновых слоев; время студения было во всех случаях постоянным — 1 мин. Из полученных данных следует (рис. 2, б), что сое-

Таблица 4
Антикометные и смачивающие свойства полигликолевых эфиров *n*-изооктилфенолов (соединения II)

n	Критическая концентрация антикометного действия, мг/л	Критическая скорость кинетического смачивания, см/сек.
10	1	53.0
20	3	53.0
30	Антикометным действием не обладает	53.0
48	То же	38.1

динение I—4 обладает хорошим антикометным действием и средними смачивающими свойствами — особенно в однослойном поливе.

Установленное улучшение адсорбционных свойств в ряду соединений (I) при увеличении длины алкильного радикала качественно следует пра-

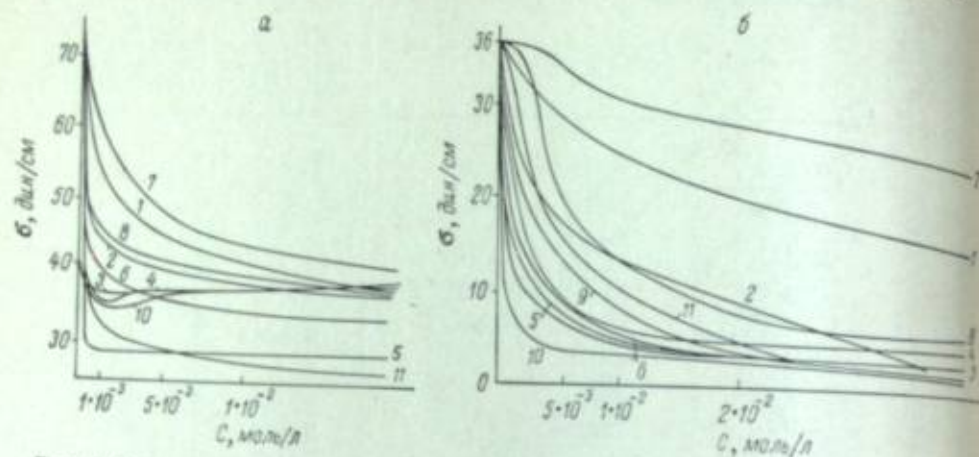


Рис. 1. Зависимость статического поверхностного натяжения (а) и межфазного натяжения на границе с ксилолом (б) от концентрации соединений (I).

Цифры у кривых — номера соединений (I).

вилу Траубе (возрастание поверхностной активности соединений при увеличении числа углеводородных атомов в гидрофобной цепи).

Измерение статического поверхностного натяжения соединений (II) показало (рис. 3, а), что увеличение числа оксигильных групп при неизменном алкильном радикале ведет к ухудшению адсорбционных свойств смачивателей. Это явление, наблюдавшееся и другими авторами [16], связано, возможно, с повышением способности к гидратации этих веществ по мере увеличения числа оксигильных групп. С ростом числа по-

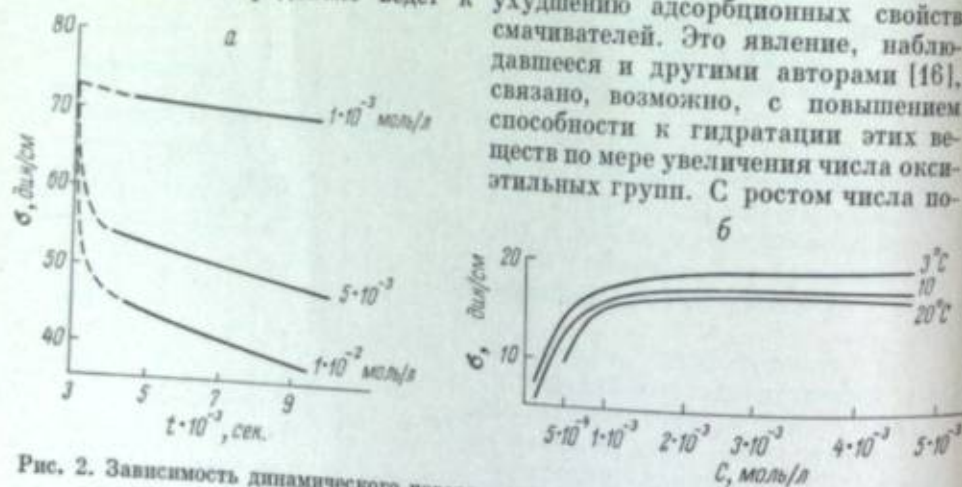


Рис. 2. Зависимость динамического поверхностного натяжения (а) и работы смачивания (б) от концентрации соединения I—4.

следних ухудшается также и антикометное действие смачивателей и уменьшается скорость кинетического смачивания (см. табл. 4).

Методом колеблющейся струи было измерено динамическое поверхностное натяжение растворов соединения II—1 (рис. 3, б). Уже при концентрации 0.001 моль/л происходит заметное снижение динамического поверхностного натяжения при времени адсорбции $1 \cdot 10^{-2}$ сек, а при концентрациях 0.005 и 0.01 моль/л динамическое поверхностное натяжение достигает значений, близких к статическим.

Растворы соединения II—1 обладают хорошей работой смачивания застуденения (с ростом температуры наблюдается слабое снижение работы смачивания).

Проведенные исследования смачивающих, адсорбционных и антикометных свойств N-сульфосукциноильных производных аспарагиновой кислоты и оксигетилированных n-изооктилфенолов показали, что:

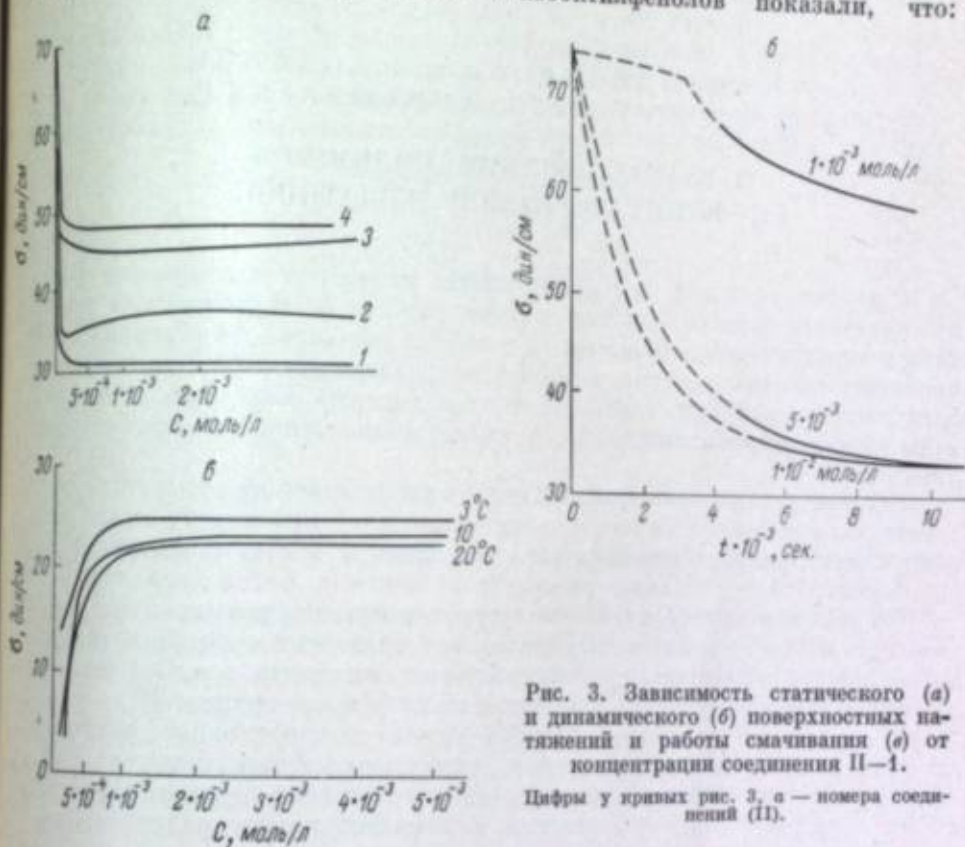


Рис. 3. Зависимость статического (а) и динамического (б) поверхностных натяжений и работы смачивания (в) от концентрации соединения II—1.

Цифры у кривых рис. 3, а — номера соединений (II).

оптимальной совокупностью указанных выше свойств обладают диэтиловый эфир N- γ -децилоксипропил-N-сульфосукциноиласпарагиновой кислоты и оксигетилированный десятию молями окиси этилена n-изооктилфенол, которые могут быть рекомендованы в качестве смачивателей для многослойного полива на повышенных скоростях.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Б. В. Дерягин, С. М. Леви. Физико-химия нанесения тонких слоев на подложку. Изд. АН СССР, М., 1959.
- [2] В. Л. Зеликман, С. М. Леви. Основы синтеза и полива фотографических эмульсий. Изд. «Искусство», М., 1960.
- [3] С. М. Леви, Усп. научн. фотогр., 1960, 7, 170.
- [4] С. М. Леви, О. К. Смирнов. III Всесоюз. сов. по получению синтез. жирозам., поверхн.-активн. вещ. и моющих средств. Шебекино, 1965. Изд. ВНИИСИЖ, 288.
- [5] Б. В. Дерягин, С. М. Леви, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, 1, 354.
- [6] С. М. Леви, О. К. Смирнов, Хим. наук. и пром., 1959, 5, 629.
- [7] С. А. Никитина, А. Б. Таубман, Коллоидн. ж., 1961, 23, 3.
- [8] L. Wilgelmy, Ann. Phys., 1861, 199, 3.
- [9] L. Richter, C. Volke, Z. Wiss. photogr., 1960, 54, 57.

- [10] R. Defay, J. Hommelen, J. Col. Sci. 1958, 13, 553.
 [11] R. Muller, Analyt. Chem., 1959, 91 A, 31.
 [12] N. Bohr, Phil. Trans., 1908, 209, 281.
 [13] M. Stocker, Z. physikal. Chem., 1920, 94, 149.
 [14] L. Rayleigh, Proc. Roy. Soc., 1879, 29, 71.
 [15] Пат. США 2252401; 2438092; 2992108; Англ. пат. 587271.
 [16] E. Crook, D. Fordyce, G. Trebbi, J. Phys. Chem., 1963, 67, 1987.

В. Г. СЫРОМЯТНИКОВ, В. Я. ПОЧИНКО,
 Н. П. ФЕДОРОВА, Н. А. ОЛЬШЕВСКАЯ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОЛИМЕРОВ С ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЖЕЛАТИНОЙ

В течение ряда лет на кафедре химии мономеров и полимеров КГУ им. Шевченко ведется изучение взаимодействия фотографической желатины с синтетическими полимерами в водных растворах. Постановка этой проблемы связана с двумя важными направлениями работ, проводимых сотрудниками кафедры: синтез полимеров, которые могут быть использованы кинофотопромышленностью, и синтез физиологически активных полимеров.

Применительно к фотографии данные о взаимодействии желатины с синтетическими полимерами могут найти применение при поиске синтетических заменителей и модификаторов желатины с целью стандартизации ее свойств [1] и создании однослойных цветных фотоматериалов [2].

При решении первой проблемы следует учитывать степень стабилизирующего действия исследуемых полимеров на водные суспензии галогенидов серебра и влияния на возможность роста их кристаллов. С этой точки зрения полимеры могут быть разделены на следующие группы [3].

1. Эластичные полимеры, дающие рыхлые адсорбционные оболочки на кристаллах галогенидов серебра. Эти оболочки обеспечивают возможность роста галогенидов в процессе первого созревания эмульсии. (К числу таких полимеров относят желатину, полиакрил- и метакриламиды, поливинилацетат, декстрин, оксиэтиловые эфиры целлюлозы и др.).

2. Полуэластичные полимеры, образующие менее рыхлые адсорбционные оболочки на кристаллах галогенидов серебра только при избытке галогенидных солей. (К числу таких полимеров относят поликарбоновые кислоты, сополимеры малеиновой кислоты, карбоксиметилцеллюлозу).

3. Жесткие полимеры, в присутствии которых рост кристаллов галогенидов серебра практически не происходит (поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль, некоторые полиалкиленаминотриазолы).

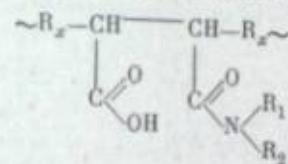
С учетом вышесказанного нами были избраны в качестве объектов исследования сополимеры метакриловой и акриловой кислот, их амидов, нитрилов, а также ряд полимерных производных малеиновой кислоты.

Все полимеры, которые будут упоминаться ниже, синтезированы нами; большинство из них было получено впервые [2]. Взаимодействие полимеров с желатиной изучали измерением динамической вязкости смесей их 5%-х водных растворов при 40° С в различных соотношениях ингредиентов и при различных значениях pH. Измерения вязкости производили в вискозиметре системы НИКФИ; температуру поддерживали с помощью ультратермостата с точностью ±0.5° С; значения pH контролировали стеклянным электродом на pH-метре системы ЛП-58. Наличие максимума на диаграмме состав—свойство мы считали свидетельством имеющегося взаимодействия.

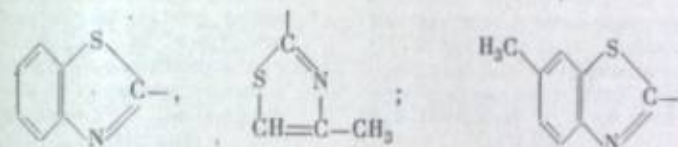
Полученные нами данные позволяют разделить изучавшиеся сополимеры на группы:

- а) не взаимодействующих с желатиной;
 б) обнаруживающих слабое взаимодействие (повышающие вязкость раствора желатины);
 в) реагирующих с фотографической желатиной с образованием неплывких соединений (последнее явление называют «сшиванием» желатины).

Наиболее активными по отношению к желатине являются сополимеры, имеющие карбоксильные и амидные группы у соседних атомов углерода. (Например, сополимеры стирола с моноамидами малеиновой кислоты). Для выяснения роли карбамидной группы в таком взаимодействии мы синтезировали ряд сополимеров с различными заместителями в ней типа



$R_1 - \text{H}; \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5; \text{C}_6\text{H}_5;$



$R_2 - \text{H}; \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5;$ а $R_x -$ стирол, замещенные стирола, метилметакрилат.

Наиболее быстро сшивают желатину сополимеры с алифатическими заместителями в амидной группе; при наличии фенильного или гетероциклического остатка этот процесс замедляется. На диаграммах состав—свойство (рис. 1) все исследованные сополимеры этих классов давали резкие максимумы.

При $\text{pH} < 6$ происходило совместное осаждение сополимера и желатины из раствора (порознь ингредиенты при данных значениях pH не осаждались). В состав осадка входили и полимер, и желатина, осадок выпадал также при подкислении смеси растворов полимера и желатины. При более высоких значениях pH в кислой области, как уже указывалось выше, упомянутые полимеры образовывали неплывкие гели при продолжительном выстаивании уже при 40° С. Ряд других полимеров, взаимодействие которых с желатиной было выражено гораздо слабее (группа «б»), давал неплывкие гели только при нагревании смесей при 100° С.

К таким полимерам относятся сополимеры метакриловой кислоты, стирол — метилметакрилат и др. [2].

Интересно, что даже при частичной замене амидных групп в сополимерах, содержащих остатки моноамидов малеиновой кислоты, сополимеры теряют способность взаимодействовать с желатиной. Так ведет себя сополимер стирола — моноамид малеиновой кислоты, у которого амидные группы были заменены аминными.

Путем сополимеризации ненасыщенных кислот [метакриловая, малеиновый ангидрид, *n*-винилбензойная с ненасыщенными аминами (2-метил-5-винилпирдин, *n*-диметиламиностирол, аллиламин)] были синтезированы некоторые полимерные амфолиты [4]. Последние не взаимодействовали с желатиной при исследуемых значениях pH, о чем свидетельствовали, например, прямые аддитивного разбавления на диаграмме состав—свойство (рис. 2). Введение в качестве третьего сополимера в по-

лиамфолиты метакриламида не изменяло картины. Отсутствие взаимодействия с желатиной у исследуемых полиамфолитов мы объясняем существованием у последних внутрисолевой формы, устойчивой в широком интервале рН, в результате чего устраняется возможность межмолекулярного валентного взаимодействия между макромолекулами желатины и полимеров.

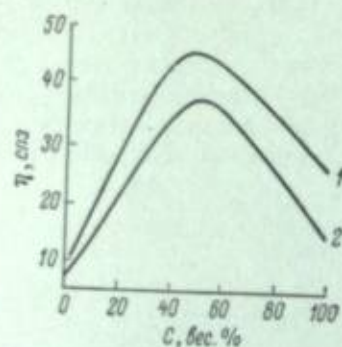


Рис. 1. Зависимость вязкости смесей растворов желатины от содержания этиламмонийной (1) и диэтиламмонийной (2) соли сополимера стиролэтилаксидмалеиновой кислоты (5% растворы) при рН=7.

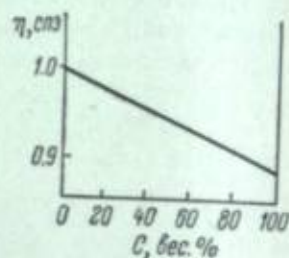
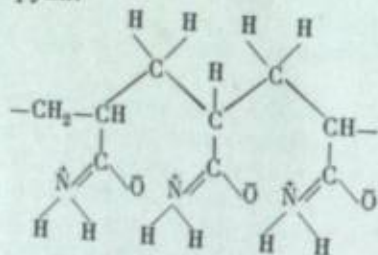
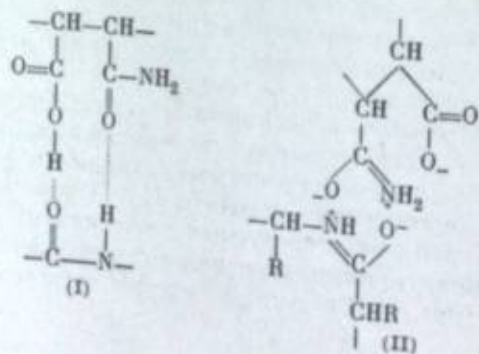


Рис. 2. Зависимость вязкости смесей растворов желатины от содержания сополимера 2-метил-5-винилпиридина с метакриловой кислотой при рН=7.

Подобным же образом можно объяснить и малую активность полиакриламида при реакции с желатиной — межмолекулярное взаимодействие невозможно из-за внутримолекулярного комплексобразования амидных групп:



У сополимеров, имеющих звенья моноамида малеиновой кислоты, межмолекулярное взаимодействие выражено отчетливо. Степень его снижается при повышении рН, при этом, по-видимому, повышается вклад комплексобразующего действия амидных групп. Общая скорость «сшивания» при этом должна понижаться, что наблюдалось и в наших опытах, и в работе Лашина [5]. Ниже изображены две схемы предполагаемого взаимодействия: на основе водородных связей — (I) и дипольного взаимодействия — (II).



В целом «сшивание» является, по-видимому, весьма сложным процессом, в котором существенную роль играют и ионные, и ковалентные, и водородные связи между молекулами полимера и желатины.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] П. В. Козлов. Полимеры в кинематографии и фотографии. Изд. «Искусство», М., 1960, 14—78.
- [2] В. Н. Бубновская и др., сб. «Синтез и физико-химия полимеров», Изд. «Наукова думка», Киев, 1966, 76.
- [3] F. E. Yea, Z. wiss. Phot., 1957, 52, № 1—3, 1.
- [4] В. Г. Смиротников, И. П. Федорова, В. Я. Починок, сб. «Синтез и физико-химия полимеров», Изд. «Наукова думка», Киев, 1966, 87.
- [5] Г. Н. Лашин, сб. «Химические свойства и модификация полимеров», Изд. АН СССР, М., 1964, 179.

В. И. ЗАХАРОВ, И. Р. НОВИКОВА, Н. А. ПЕРФИЛОВ,
Е. В. ФАДИНА

ЯДЕРНЫЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ЭМУЛЬСИИ С ПОЛНОЙ ЗАМЕНОЙ ЖЕЛАТИНЫ НА СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

В последние годы в научной и патентной литературе появилось значительное число публикаций о полной замене желатины в светочувствительных фотографических эмульсиях на синтетические полимеры (СП), например поливиниловый спирт и его производные [1—3], полиакриламид [4], сложные эфиры целлюлозы [5] и др.

Что же касается ядерных фотографических эмульсий, то сведения о полной замене в них желатины на СП отсутствуют, если не считать опытов Демерса и Шверена [6], которые синтезировали эмульсию на поливиниловом спирте, но не получили удовлетворительных фотографических свойств: регистрировались лишь α-частицы в тонком поверхностном слое фотопластинки толщиной порядка 0.5 мк.

В данном сообщении представлены результаты опытов по полной замене желатины на СП при изготовлении мелкодисперсных ядерных эмульсий.

Заменители желатины

Нами были использованы поливиниловый спирт (ПВС) и его производное — поливинилацеталь-2,4-дисульфобензальдегид (ПВА). Достоинства этих полимеров в том, что, во-первых, растворы ПВС и ПВА не коагулируют при смешении с раствором $AgNO_3$, во-вторых, пленки из ПВС эластичны, теплостойки, обладают высокими диэлектрическими свойствами и сопротивляемостью маслам и химикалиям [7] и, в-третьих, полимеры и сополимеры восстанавливают $AgNO_3$. Последнее в сочетании с отсутствием фотографически активных примесей и устойчивостью ПВС к гидролизу должно обеспечивать хорошую воспроизводимость фотографических и физико-механических свойств фотослоев.

Условия синтеза эмульсий

Эмульсификацию двух типов эмульсий (табл. 1) проводили в избытке $AgNO_3$; в качестве защитного коллоида в одном случае (тип III) использовали ПВС, в другом (тип III) — ПВА. Золотую сенсибилизацию прово-

Условия синтеза ядерных фотоэмульсий на СП

Таблица 1

Тип эмульсий	Полимер при эмульсификации	Средняя величина при эмульсификации	Способ удаления растворимых солей	Защитный коллоид при химическом созревании и пленкообразующее вещество слоя
П I	ПВС	3.0	Промывка застуженного геля	ПВС
П II	ПВА	2.5	Отделение AgHal центрифугированием	ПВС

двали в среде ПВС. Пленкообразующим веществом для обоих типов эмульсий являлся ПВС с добавкой α -нафтола в качестве студениющего и формалина в качестве дубящего веществ.

При всех положительных свойствах ПВС и ПВА использование их при эмульсификации дает возможность получить лишь мелкозернистые эмульсии. Это связано с тем, что полимеры относятся к типу «жестких», т. е. образуют на поверхности AgHal плотную адсорбционную пленку, которая препятствует перекристаллизации [1].

Мы пытались преодолеть это ограничение использованием эластичного СП на основе акриламида (сополимер «А»),* позволяющего получать эмульсии с более крупными кристаллами, сохранив ПВС как пленкообразующее вещество. Однако высококонцентрированных по AgBr эмульсий с диаметром микрокристаллов свыше 0.08 мкм нам получить не удалось, так как оказалось, что защитное действие ПВС по отношению к AgBr сильно падает с увеличением среднего размера микрокристаллов (d). Это видно из данных табл. 2, где представлены результаты по определению коллоидной устойчивости в ПВС микрокристаллов AgBr с разным d в интервале 0.05—0.12 мкм для двух препаратов ПВС производства ереванского завода «Поливинилацетат».

Постановка опыта была такова: медленной двухструйной эмульсификацией в избытке $AgNO_3$ с последующим физическим созреванием были изготовлены 5 бромосеребряных эмульсий разной степени дисперсности (две — в среде желатин, две — в ПВА, одна — в сополимере «А»).

Таблица 2
Защитное действие ПВС по отношению к микрокристаллам различного размера

Полимер, используемый при эмульсификации	d , мкм**	Максимальная концентрация AgBr в ПВС при сохранении коллоидной устойчивости эмульсии (в % к весу сухого слоя)	
		вязкость ПВС 7 СПЗ	вязкость ПВС 30 СПЗ
Желатина	0.12		
Сополимер А	0.06	58	45
	0.10	> 87	> 87
ПВА	0.08	50	42
	0.05	85	83
		> 87	> 87

* Сополимер акриламида (60%), метакриловой кислоты (20%) и эфира метакриловой кислоты в диэтилэтаноламин (20%) синтезирован в ЛИКИ Б. А. Царевым с соавторами.

** Определяли с помощью электронного микроскопа УЭМБ-75 по известной методике [2].

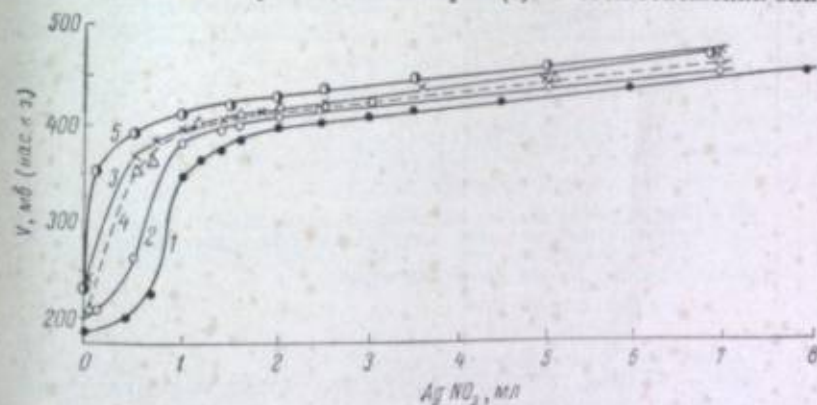
Бромид серебра выделяли из эмульсии центрифугированием и вводили в 4.5%-й раствор ПВС в количестве, соответствующем 87% содержания AgBr в сухом слое. После часового дисперирования полученную эмульсию осторожно сливали с оставшегося осадка AgBr, фильтровали через замшевый фильтр и поливали на стеклянные пластинки. В высушенных слоях по мере коллоидной устойчивости бромид в ПВС.

Стремясь получить высококонцентрированные и коллоидноустойчивые эмульсии и учитывая слабое защитное действие ПВС по отношению к крупным кристаллам, мы отказались от использования сополимера А при эмульсификации и дальнейшие опыты проводили лишь «жесткими» полимерами — ПВС и ПВА.

Особые эффекты при эмульсификации и химическом созревании

Как мы уже говорили, ПВС и ПВА не содержат фотографически активных примесей и не восстанавливают ионы серебра: длительное выстаивание растворов полимеров при 55° С и $pAg=1.5$ не приводит ни к появлению окраски, ни к выпадению осадка. Это не означает, что фотографически инертные полимеры вообще не могут взаимодействовать с Ag^+ -ионами.

Как следует из рис. 1, для таких полимеров, как ПВА (2) и сополимер А (1), кривые изменения потенциала идут ниже и на начальном участке более полого, чем в отсутствие полимеров (5). В этом отношении они даже

Рис. 1. Изменение потенциала серебряного электрода при внесении 10%-го $AgNO_3$ в 100 мл 2%-х водных растворов следующих полимеров.

1 — А; 2 — ПВА; 3 — ПВС; 4 — высокоактивная медленная желатина 3420; 5 — вода.

превосходят желатину (4) и, очевидно, следует признать, что ПВА и сополимер А обладают способностью связывать Ag^+ -ионы. Наименьшее влияние полимера на величину V было обнаружено при использовании ПВС (3), хотя и в этом случае расхождение с кривой 5 значительно. Здесь можно, по-видимому, предположить влияние ПВС на коэффициент активности Ag^+ -ионов, так как связывание ионов серебра ПВС маловероятно из-за отсутствия в его составе ионных групп.

В то же время последующие опыты по синтезу эмульсий в избытке $AgNO_3$ показали, что тогда, когда при эмульсификации использовали ПВС, образование примесного металлического серебра на AgBr протекало гораздо интенсивнее, чем в случае других полимеров. Для иодобромсеребряной эмульсии выделение серебра при 60° С было столь интенсивным, что оно могло быть обнаружено по изменению цвета эмульсии.

В присутствии инертного полимера единственным возможным источником выделения серебра является термическое разложение AgHal . Способность AgHal разлагаться при 50°C связывают с сильной поляризацией иона галогена в решетке; степень же поляризации на поверхности кристаллов возрастает при адсорбции положительных ионов, например Ag^+ или Au^+ [9].

Возможно, аномально большая скорость разложения AgHal в присутствии ПВС связана с тем, что, обладая малым сродством к ионам серебра, ПВС в наименьшей степени препятствует адсорбции этих ионов на поверхности AgHal . Это одновременно увеличивает и степень поляризации ионов галогена, и эффективную поверхность реакции между Ag^+ и

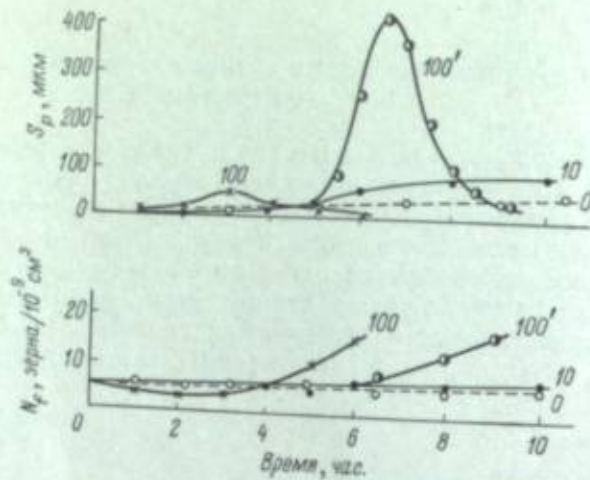


Рис. 2. Изменение чувствительности S_p и фона вуали N_f в процессе Au-созревания эмульсии III в присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Температура созревания 46°C ; S_p — максимальный пробег протона, зарегистрированный в эмульсии. Количество (мг/л) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ приведено на кривых; 100' — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ введен после 5 час. Au-созревания.

Hal^- (в предположении, что восстановление ионов серебра происходит на поверхности микрокристаллов).

При изучении фотографических свойств несенсибилизированных эмульсий III и III и исследовании возможности их сенсибилизации путем химического созревания в присутствии различных веществ было обнаружено следующее.

1. До химического созревания эмульсии обладают крайне низкой (нулевой) чувствительностью, т. е. не регистрируют заряженные частицы с любыми удельными потерями.
2. Восстановительная (гидразинсульфат) и сернистая (тиосульфат, тиомочевина) сенсибилизации не сообщают эмульсиям способности регистрировать заряженные частицы.
3. Золотая сенсибилизация без введения сернистых сенсибилизаторов слабоэффективна (рис. 2, кривая 0).
4. Тиосульфат резко повышает сенсибилизруемость эмульсии золотом, но при условии, если он вводится лишь после некоторого предварительного Au-созревания. В этих условиях наблюдается ярко выраженный максимум на кривой $S_p(t)$.
5. Введение тиосульфата совместно с Au резко снижает сенсибилизруемость эмульсий золотом (рис. 2, кривые 10 и 100), а введение его до

Au-созревания может привести к десенсибилизации эмульсий, так что последующая золотая сенсибилизация оказывается бесполезной.

Необходимо отметить, что обнаруженные сильная суперрадиитивность сенсибилизирующего действия золота и тиосульфата, а также зависимость максимальной достижимой чувствительности от момента введения тиосульфата являются специфичными для ПВС: для желатиновых эмульсий этого не наблюдается [10].

Что же касается десенсибилизирующего действия тиосульфата на эмульсии, не содержащие золота, то этот эффект был нами обнаружен и на желатиновой особомелкозернистой эмульсии П9 при введении в нее тиосульфата в количестве, превышающем в десять раз обычно применяемое при золотой сенсибилизации этой эмульсии (рис. 3, кривая 100).

Мы предполагаем, что десенсибилизирующее действие тиосульфата на эмульсии П1, П11, П9, не содержащие золота, и слабая эффективность золотой сенсибилизации образцов П1 и П11 при одновременном введении в них золота и тиосульфата связаны с тем, что мелкодисперсное примесное металлическое серебро способно при повышенной температуре растворяться даже в тех малых количествах тиосульфата, которые применяют при химическом созревании. Ситуация, имеющая здесь место, является, по-видимому, воспроизведением в меньшем масштабе той, которую наблюдал Вуд, обнаруживший потерю части серебра после введения в полностью проявленную жидкую эмульсию кислого раствора тиосульфата [11].

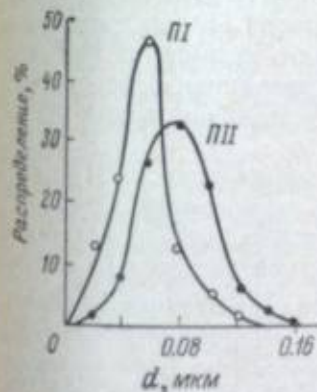


Рис. 4. Кривые распределения микрокристаллов по размерам.

созревания с тиосульфатом эмульсия П1 регистрирует осколки деления тяжелых ядер в присутствии большого (свыше 10^7 на см^2) числа α -частиц, которые проявляются как точечный фон.

После более длительного созревания П1 может регистрировать протоны с энергией до 2 Мэв.

Эмульсия П11 более чувствительна: она регистрирует протоны с энергией до 7 Мэв, после гиперсенсибилизации в ТЭА — до 30 Мэв (70 зерен на 100 мкм остаточного пробега); фон вуали — 8 зерен на 10^{-4} см^2 .

Физико-механические свойства. Слои отличаются высокой эластичностью и выдерживают, не разрушаясь, длительное пребывание в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.). Они значительно меньше набухают при обработке, чем желатиновые слои. Температура сжигания 53°C .

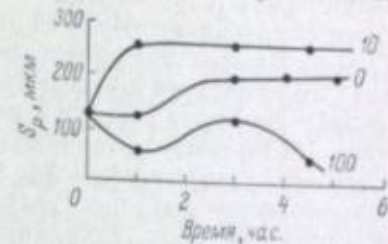


Рис. 3. Изменение чувствительности эмульсии П9 в процессе созревания в присутствии различных количеств $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Температура созревания 46°C . Количество (мг/л) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ приведено на кривых. $N_{\text{пр}} = 3$ зерна/ 10^{-4} см^2 .

Фотографические и физико-механические свойства эмульсий

Гранулометрические свойства (рис. 4). Средний размер микрокристаллов П1 — 0.05, П11 — 0.08 мкм.

Регистрационные свойства. До Au-созревания эмульсии, как уже говорилось, нечувствительны к заряженным частицам. После кратковременного Au-созревания с тиосульфатом эмульсия П1 регистрирует осколки деления тяжелых ядер в присутствии большого (свыше 10^7 на см^2) числа α -частиц, которые проявляются как точечный фон.

После более длительного созревания П1 может регистрировать протоны с энергией до 2 Мэв.

Эмульсия П11 более чувствительна: она регистрирует протоны с энергией до 7 Мэв, после гиперсенсибилизации в ТЭА — до 30 Мэв (70 зерен на 100 мкм остаточного пробега); фон вуали — 8 зерен на 10^{-4} см^2 .

Физико-механические свойства. Слои отличаются высокой эластичностью и выдерживают, не разрушаясь, длительное пребывание в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.). Они значительно меньше набухают при обработке, чем желатиновые слои. Температура сжигания 53°C .

Эмульсии II и III отличаются очень высокой скоростью проявления при комнатной температуре, что приводит к их быстрому вуалированию. Поэтому для избирательного проявления следов заряженных частиц и получения необходимой однородности проявления по глубине слоев толщиной 50 мкм проявляли в сильно охлажденном (1.5° C) и разбавленном (1 : 4) проявителе ID-19 в течение 20 мин.

Столь высокая проявляемость эмульсий на ПВС связана, очевидно, с тем, что последний в отличие от желатины обладает значительно более слабым тормозящим действием на процесс проявления.

Вуд [11] объясняет тормозящее действие желатины при проявлении экспонированных зерен тем, что желатина обладает способностью достаточно сильно (частично необратимо) адсорбироваться на серебре проявляемого микрокристалла, создавая для иона проявляющего вещества «термический» барьер, возможно, дополнительно к зарядовому барьеру Br⁻-ионов. Увеличение индукционного периода с увеличением концентрации желатины, которое наблюдалось в работе [11] при проявлении жидкой эмульсии, говорит за то, что способностью адсорбировать на себе желатину серебро обладает уже на стадии скрытого изображения.

Если это так, то простой перенос бромида серебра из желатиновой эмульсии в среду ПВС должен привести к более высокой чувствительности полученной таким образом эмульсии, так как скрытое изображение в ней будет формироваться в отсутствие свободной желатины, способной адсорбироваться на скрытом изображении и тем самым снизить его каталитическую активность. В результате часть непроявляемых в желатиновой среде субцентров скрытого изображения должна проявиться в среде ПВС.

Такой эффект действительно имеет место: эмульсия П9₀, чувствительная к протонам с энергией до 3.7 Мэв при фоне вуали 3.5 зерна на 10⁻⁹ см², а после отделения галогенида серебра центрифугированием и диспергирования его в ПВС она регистрировала протоны до 9 Мэв при фоне вуали 2 зерна на 10⁻⁹ см².

В заключение следует отметить, что не только проявление, но и другие химические реакции с AgHal, как следует из литературных данных, в присутствии ПВС протекают с большей скоростью, чем в желатине. Это относится и к реакции между благородными металлами и бромидом серебра [12], и к реакции образования сульфида серебра в фотоэмульсиях [13]. Как мы видели, с большей скоростью в ПВС протекает и реакция термического разложения AgHal в избытке AgNO₃.

Авторы выражают благодарность Б. А. Цареву за предоставление препаратов ПВА и сополимера А и Е. С. Рожкову за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

[1] F. E v u a, Z. wiss. Phot., 1958, 52, №№ 1—9.
 [2] Пат. США 2747998.
 [3] F. E t s u o, S. M a s a a k i, Repts Govt. Chem. Ind. Res. Inst., 1963, 66, 1203—1206.
 [4] G. S a i n i и др., J. Phot. Sci., 1964, 12, 307.
 [5] Пат. США 2748022.
 [6] P. D e m e r s, A. S h v e r e n e, Sci. ind. phot., 1958, 29, №, 6.
 [7] С. Н. У ш а к о в, Поливиниловый спирт и его производные. Изд. АН СССР, М., 1960, т. 2, 571, 578.
 [8] К. С. Л и л и к о в, В. Н. П и с к у н о в а, Усп. научн. фотогр., 1955, 3, 168.
 [9] A. S t e i g m a n n, Sci. ind. phot., 1955, 26, 289.
 [10] И. А. Н о в и к о в, Н. С. Г а ф у р о в а, Усп. научн. фотогр., 1960, 7, 96.
 [11] H. W. W o o d, J. Phot. Sci., 1961, 9, 84.
 [12] A. N a r a t h, A. T i i l i k k a, J. Phot. Sci., 1961, 9, 303.
 [13] P. F a e l e n s, H. B o r g i n o n, Bull. Soc. Roy. Sci., Liege, 1961, 30, 381.

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
 ЖЕЛАТИНОВЫХ СЛОЕВ

Изучение деформационных процессов, протекающих в фотоаграфических пленках в области температур, соответствующих условиям их изготовления и эксплуатации, имеет большое значение для правильной оценки их физико-механических свойств.

Трудности, стоящие на пути этого исследования, обусловлены тем, что фотоаграфические материалы являются сложными гетерогенными системами, обладающими рядом специфических физико-механических свойств. Триацетатная основа является типичным жесткоцепным полимером, в ее деформация при одноосном растяжении в условиях, моделирующих условия эксплуатации фотоэмульсий, описывается обычной термо-механической кривой. В противоположность этому при нагреве желатинового слоя в результате действия сил контракции, величина которых составляет сотни килограмм на квадратный сантиметр сечения пленки [1, 2], протекает значительная усадка слоя. Эти силы действуют и в триацетатной основе, но они в десятки раз слабее, чем в желатиновом слое, и легко преодолеваются при одноосном растяжении основы под действием даже относительно небольшой нагрузки (например, 10 кг/см²).

При нагреве фотоаграфических материалов основа сдерживает усадку желатинового слоя. Однако силы контракции в желатиновом слое настолько велики, что при толщине светочувствительного слоя выше 3 мкм преимущественно последний слой определяет характер деформационных процессов, протекающих в пленках при повышенных температурах [3, 4].

Принципиально в наиболее полной степени задача улучшения физико-механических свойств фотоаграфических материалов может быть решена приближением термо-механических характеристик желатинового слоя к соответствующим характеристикам основы. Это может быть достигнуто пластификацией желатинового слоя, эффективность которой была показана в ряде исследований [5—9].

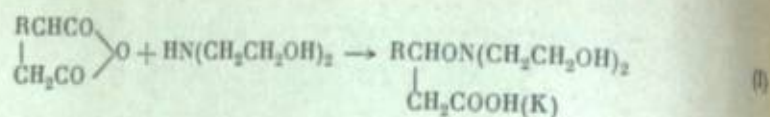
Термомеханические исследования были проведены нами на установке, описанной ранее [10].

Как известно, термомеханический метод исследования полимеров количественно характеризует их деформационные свойства в процессе одноосного растяжения или сжатия, при линейном изменении температуры в интервале, охватывающем различные физические состояния исследуемого полимера [11].

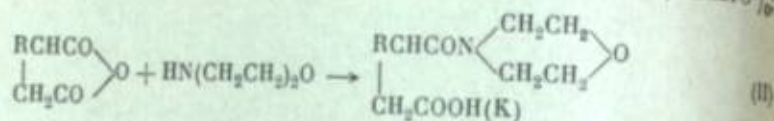
Преимуществом этого метода является непрерывность изменения температуры в процессе исследования, что позволяет наиболее в полной степени характеризовать зависимость механических свойств полимеров от температуры. Условием высокой воспроизводимости термомеханических данных является неизменность химического строения полимеров во всем температурном интервале исследования. Это ограничивает температурную область исследования в случае желатиновых слоев и является одной из причин того, что термомеханические исследования желатиновых слоев ранее не проводились.

В качестве пластификаторов желатиновых слоев были взяты некоторые мономерные и олигомерные производные янтарной кислоты. В развитие более ранних работ в области пластификации желатиновых эмульсионных слоев алканламидами алкенилянтарных кислот [12] были синтезиро-

ваны новые амиды при взаимодействии ангидридов алкенилдиантарных кислот при 70–80° С с эквимолярными количествами:



морфолина [13]

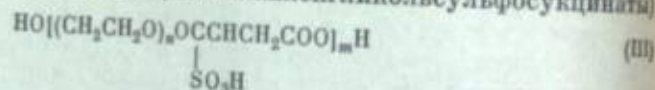


Мол. вес. 297; С=65%
(мономорфолид 2-этилгексендиантарной кислоты)

В дальнейшем было установлено, что для синтеза пластификаторов такого типа подходит 2-этилгексендиантарный ангидрид. Для получения последнего был использован 2-этилгексен-1, получаемый в свою очередь дегидратацией 2-этилгексанола-1 [14]. Оба пластификатора были получены в виде 60–70% водных растворов частично нейтрализованных моноамидов (рН=7).

В качестве олигомерных продуктов были исследованы некоторые производные полиэтиленгликольфумаратов.

Как было показано ранее [15], некоторые полиэфиры сульфодантарной кислоты и полиэтиленгликолей (полиалкиленгликольсульфосукцинаты)

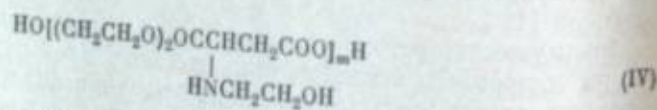


при их введении в галогенидосеребряную фотоэмульсию пластифицируют эмульсионные слои, не вызывая ухудшения фотографических свойств.

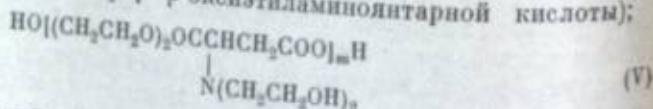
Полидиэтиленгликольсульфосукцинаты получали присоединением при 95° С бисульфита натрия в виде 30%-го раствора к свежеполученной полиэфирной смоле с последующей очисткой от свободного бисульфита натрия путем обработки спиртом.

Для исследования использован раствор натриевой соли соединения III с мол. весом (средн.) 1950, $n=2, 6, 7$.

В развитие работ по нуклеофильному присоединению аминов к полидиэтиленгликольфумаратам [16] нами были синтезированы продукты (IV и V) присоединения к полиэфирным смолам моно- и диэтаноламинов. Эти продукты получали поликонденсацией малеинового ангидрида и диэтиленгликоля в обычных условиях:



(полидиэтиленгликолевый эфир β-оксиэтиламиноянтарной кислоты);



(полидиэтиленгликолевый эфир ди-(β-оксиэтил)-аминоянтарной кислоты).

Этанолamines к полиэфирным смолам присоединялись в токе азота

* Основной реакции получения амида (I) сопутствует образование некоторого количества моноэфира диэтанолamina.

при 80–90° в течение 8 час. до полного исчезновения аминов. Продукты IV и V были получены в виде 80%-х водных растворов, $n=5,6$, с мол. весом (средн.) 1400 и 1650.

Результаты термомеханических исследований желатиновых слоев, пластифицированных соединением V, приведены на рис. 1.

Из данных рис. 1, б видно, что усадочные напряжения, возникающие в желатиновых слоях, при нагревании полностью уравниваются при

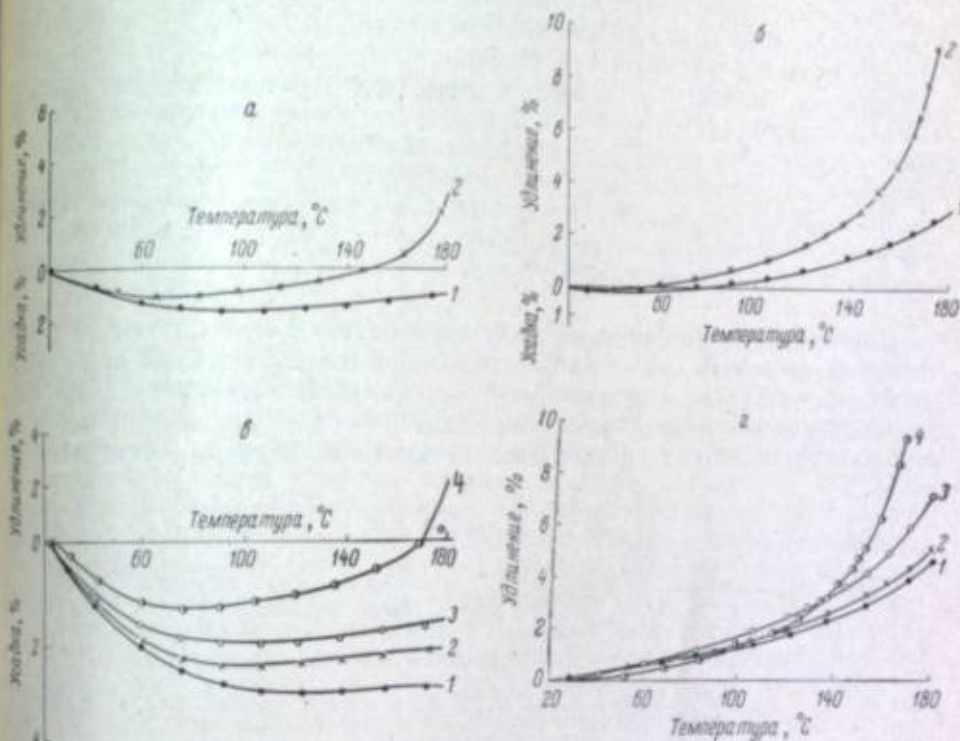


Рис. 1. Термомеханические кривые желатиновых слоев.

а. 1 — без пластификатора; толщина 22 мм; натяжение 1137 г/мм²; 2 — 10% пластификатора V; толщина 22 мм; натяжение 1088 г/мм².
б. 1 — без пластификатора; толщина 22 мм; натяжение 2845 г/мм²; 2 — 10% пластификатора V; толщина 22 мм; натяжение 2845 г/мм².
в. 1, 2 и 3 — без пластификатора, с 1% и 5% пластификатора V; толщина 21 мм; натяжение 721 г/мм².
4 — 10% пластификатора V; толщина 21 мм; натяжение 686 г/мм².
г. 1 — без пластификатора; толщина 20 мм; натяжение 3758 г/мм²; 2 — 1% пластификатора V; толщина 21 мм; натяжение 3758 г/мм²; 3 — 5% пластификатора V; толщина 22 мм; натяжение 3417 г/мм²; 4 — 10% пластификатора V; толщина 24 мм; натяжение 3132 г/мм².

величине натяжения слоя, равной ~300 кг/см², что согласуется с ранее полученными результатами [1].

Введение пластификатора увеличивает подвижность структурных элементов желатины и благодаря этому облегчает течение релаксационных процессов слоя. Последнее подтверждается снижением величины усадки по мере повышения в известных пределах количества пластификатора в желатиновом слое. Эффективность действия пластификатора особенно заметно проявляется при повышенных температурах, т. е. в условиях, при которых вода, являющаяся сама пластификатором желатинового слоя, испаряется из него.

Эти данные позволяют сделать вывод о собственно пластифицирующем действии в отношении желатины исследованного соединения. Эффективность действия пластификатора желатинового слоя в наибольшей степени проявляется при малых нагрузках.

Аналогичная закономерность проявляется и при исследовании желатиновых слоев, пластифицированных соединениями II, III и IV. Соединение I также эффективно пластифицирует желатиновый слой (рис. 2). Однако этот пластификатор плохо совмещается с желатиной в водном растворе и в результате возникает помутнение.

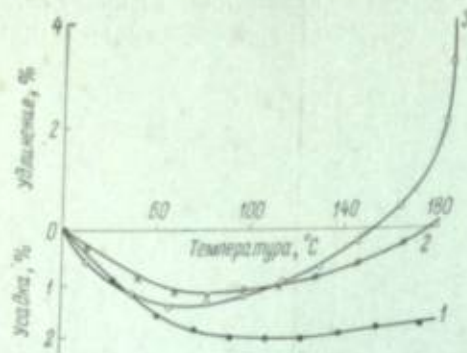


Рис. 2. Термомеханические кривые желатиновых слоев.

1 — без пластификатора; толщина 15 мм; натяжение 961 г/мм; 2 — 5% пластификатора I; толщина 13 мм; натяжение 1109 г/мм; 3 — 10% пластификатора I; толщина 13 мм; натяжение 1109 г/мм.

Приведенные данные свидетельствуют о целесообразности применения термомеханического метода для исследования деформационных процессов в желатиновых слоях и в пленочных фотографических материалах. При этом достаточно четко и воспроизводимо может быть выявлен эффект пластификации желатиновых слоев и дана сравнительная оценка пластификаторов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] И. М. Фридман. Продолжение жизни кинофильма. Госкиноиздат, М., 1944.
- [2] Л. В. Розенталь, О. М. Сучкова, Техн. кино и телевид., 1965, № 9, 13.
- [3] А. П. Александров, Вестник АН СССР, 1944, № 7—8, 51.
- [4] Л. В. Розенталь, Ф. Г. Журина, О. К. Смирнова, ЖПХ, 1962, 35, 2512.
- [5] А. Т. Саижаровский, Г. И. Енифанов. Высокомолекулярное соединение, 1960, 2, 1703.
- [6] М. С. Остриков, Т. П. Духина, С. М. Леви, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематограф., 1964, 9, 259.
- [7] И. М. Фридман. Автореф. канд. дисс., НИКФИ, М., 1944.
- [8] Г. В. Авилев, Е. К. Погородецкий, Тр. НИКФИ, 1958, 27, вып. 4, 54.
- [9] Л. В. Розенталь и др., Техн. кино и телевид., 1959, № 12, 12.
- [10] В. М. Уварова, В. А. Мильцева. Материалы совещ. по толстослойным фотоэмульсиям, Объединенный ин-т ядерных исследований, Дубна, 1957, 2, 1.
- [11] И. М. Фридман, С. М. Леви, Тр. НИКФИ, 1958, 26, вып. 3, 43.
- [12] В. М. Уварова, В. А. Мильцева, Усп. научн. фотогр., 1960, 7, 150.
- [13] В. А. Мильцева. Реф. докл. VIII Менделеевского съезда. Изд. АН СССР, М., 1959, вып. 5, 118; К. М. Романовская, там же вып. 4, 111.
- [14] В. А. Каргин, М. М. Штединг, Хим. пром., 1955, № 2, 10 (74).
- [15] О. К. Смирнов, С. М. Леви, А. И. Рыбникова. Авт. свид. СССР № 108677; Бюлл. изобр., 1956, № 15; О. К. Смирнов и др. Авт. свид. СССР № 129939; Бюлл. изобр., 1960, № 13.
- [16] О. К. Смирнов и др. III Всесоюз. совещ. по получению синтез. жиронам. поверхн. активн. вещ. и моющих средств, Шебекино, 1965, Изд. ВНИИСИИ, 212; С. М. Леви и др. Авт. свид. СССР № 172626; Бюлл. изобр., 1965, № 13.

Т. В. РЫЖКОВА

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДУБЯЩИХ ВЕЩЕСТВ С ЖЕЛАТИНОЙ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Необходимая степень прочности фотоэмульсионных слоев достигается в результате их дубления. Дубление приводит к образованию пространственной сетки при взаимодействии молекул дубителя с желатиной [1]. Реакционноспособными местами в молекуле желатины являются ионогенные группы основного и кислотного характера, а также пептидные группы. Исследование механизма дубления разнообразными методами [1, стр. 205; 2—5] позволяет ответить на вопрос о природе групп в молекуле желатины, с которыми реагируют дубящие вещества. Одним из таких методов является потенциометрическое титрование, при помощи которого Пасынский и Попова определяли количество дубителя, связанного желатиной [6].

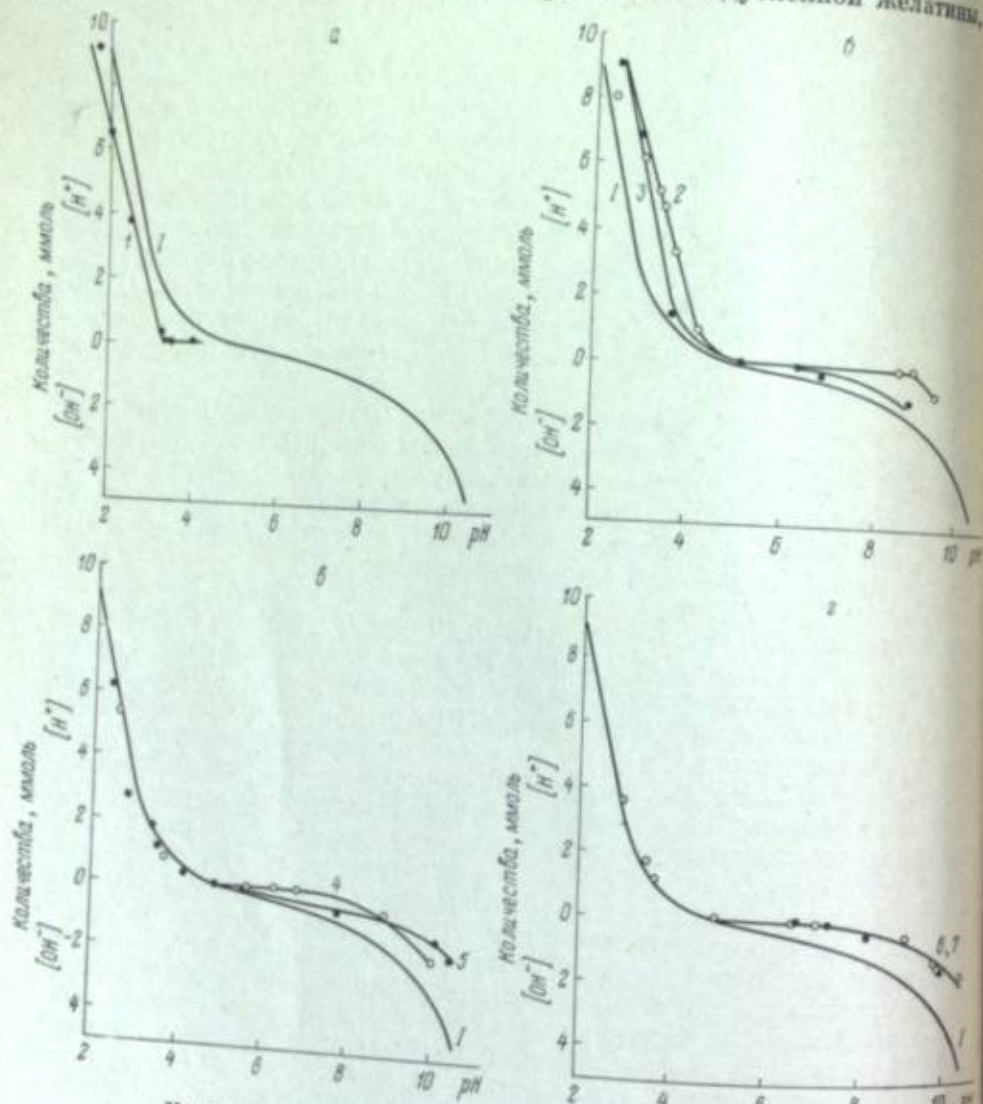
Известно, что белок способен присоединять или отщеплять ионы водорода. По кривым титрования, характеризующим рН раствора, можно судить о числе связанных (отданных) белком протонов. Сравнение кривых для задубленной и незадубленной желатины может указать на ионогенные группы желатины, по которым идет процесс дубления, и интервал рН, где процесс дубления наиболее интенсивен.

Желатину, полученную щелочным способом, очищали на ионитах амберлит IRA-400 и амберлит IR-120. 10 мл 5%-го раствора очищенной желатины (рН=4.9 при 40°С) наливали в ряд одинаковых колб и студеньки. Студни выдерживали при комнатной температуре (20°С) 24 час. Готовили серию растворов дубителя, рН каждого раствора из этой серии был различен. Доводку рН до желаемых значений производили 0.2 н. растворами HCl и KOH; объем каждого раствора — 50 мл. Раствор дубителя с известным и постоянным значением рН, определенным при 20°С, выливали на желатиновый студень (в каждой колбе исходный студень был одинаковым). Дубление шло в результате диффузии дубящего вещества в студень. Через сутки растворы со студней сливали и измеряли величину рН каждого раствора при 20°С. Число связанных H⁺- или OH⁻-ионов определяли по разности значений рН раствора до и после опыта. Мы не стремились получить количественных данных о процессе дубления. Поэтому растворы над студнями не выдерживали до достижения постоянного значения рН, так как при очень низких или высоких значениях рН шло разрушение студня, если студень был не задублен; не было учтено также влияние ионной силы. Кроме того, поскольку процесс не шел до равновесного состояния, то неравномерность распределения ионов в растворе и в студне не принималась во внимание. Одновременная диффузия молекул дубителя, H⁺ и OH⁻-ионов в студень не влияет на общее направление процесса дубления.

Приведенные на рисунке кривые позволяют предполагать, что если в результате дубления COO⁻-группы блокированы, то при одинаковом значении рН задубленной и незадубленной желатины в первом случае белок будет связывать меньше H⁺-ионов. Но тогда будет происходить дополнительная диссоциация COOH-групп. В кислой области ветвь кривой титрования задубленной желатины должна будет пойти ниже ветви кривой титрования незадубленной желатины, что и наблюдается при дублении сульфатом алюминия (см. рисунок, а).

В литературе имеются данные, указывающие на то, что Al⁺⁺⁺-ионы взаимодействуют с COO⁻-группами [5, стр. 36]. Если в результате дубле-

ния будут блокироваться COOH-группы, то при одинаковых значениях pH задубленной и незадубленной желатины в случае задубленной желатины должно иметь место дополнительное связывание H⁺-ионов желатиной. В кислой области ветвь кривой титрования задубленной желатины должна пойти выше ветви кривой титрования незадубленной желатины.



Кривые потенциметрического титрования студней желатины.

1 — кривая титрования незадубленной студней желатины.
 2) и 3) — дубление: а — сульфатом алюминия (2); б — глицилтриаммонийхлоридом (3) и γ-диэпоксипропилэтиламинном (3); в — гликолевым альдегидом (4) и формальдегидом (5); г — диглицидиловым монохлоргидриновым эфиром глицерина (6) и смесью ди- и триглицидиловых эфиров глицерина (7).

что и наблюдается при дублении β, γ-диэпоксипропилэтиламинном и глицилтриаммонийхлоридом (рис. б). Имеются данные о том, что соединения с эпоксидными группами способны взаимодействовать с COOH- и NH₂-группами [78].

Если дубление будет происходить по NH₂-группам, то при одинаковом значении pH задубленной и незадубленной желатины белок в первом случае будет меньше отщеплять протонов, т. е. будет подавляться диссоциация NH₃⁺-ионов, согласно уравнению $NH_3^+ \rightleftharpoons NH_2 + H^+$. В этом

случае в щелочной области ветвь кривой титрования задубленной желатины пойдет выше ветви кривой титрования незадубленной желатины. При дублении альдегидами, например формальдегидом, которые реагируют в основном по NH₂-группам [5, стр. 91], наблюдается именно такой ход кривой (см. рисунок, в). Диглицидиловый монохлоргидриновый эфир глицерина и смесь ди- и триглицидиловых эфиров глицерина дают совпадающую кривую титрования (рис. г), показывающую, что дубление идет по основным ионогенным группам желатины.

Таким образом, на основании полученных кривых потенциметрического титрования можно сделать предварительное заключение о характере взаимодействия данного дубителя с желатиной.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. Н. Михайлов. Химия дубящих веществ и процессов дубления. Гизлепром, М., 1953, 9.
- [2] С. И. Соколов, Р. И. Фельдман, Коллоиды, ж., 1947, 8, 5.
- [3] W. G. Гагштапп и др., Das Leder, 1959, 7.
- [4] К. Миз. Теория фотографического процесса. Изд. технико-теорет. лит., М., 1949, 80.
- [5] К. Х. Густавсон, Disc. Farad. Soc., 1954, 16.
- [6] А. Пасмынский, А. Попова, ЖПХ, 1951, 24, 1191; 1952, 25, 18; ДАН СССР, 1951, 76, 711.
- [7] А. И. Лазарев, М. Ф. Сорокин, Хим. пром., 1954, 5, 280.

М. С. ОСТРИКОВ, С. М. ЛЕВИ, Т. П. ДУХНИНА,
 С. Н. КОЧНЕВА, Ю. Н. ОБУХОВ

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАДУБЛЕННЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ СЛОЕВ В ПРОЦЕССЕ СУШКИ

Изменение механических свойств в высыхающих желатиновых слоях на подложке

Сушка эмульсионных слоев определяет физико-механические и фотографические свойства светочувствительных материалов. Этот процесс завершает формирование структуры, образование многочисленных вторичных связей, упрочняющих желатиновый слой, фиксирующих его деформированное (сжатое) и напряженное состояние. Усадка желатиновых слоев при сушке происходит неравномерно в связи с различными условиями, в которых находятся воздушная и контактирующая с подложкой поверхности слоя, а также из-за большой разницы во влагосодержаниях эмульсионного слоя (80—85%) и триацетатной подложки (менее 10%). Поэтому в обоих адгезионно связанных слоях возникают значительные напряжения, зависящие от градиента влажности (рис. 1).

Величину $L_{a_1} - L_{b_1} = -\Delta L_a$ можно принять как усадку желатинового слоя на поверхности (а), если пренебречь усадкой на поверхности (б), компенсированной в некоторой степени при изгибе. Мерой скручивания, (поробления) пленки может служить кривизна поверхности $k_0 = 1/r_a$. Механические свойства сухих гелеобразных материалов определяются прочностью всех структурообразующих связей. Эти связи бывают первичными — возникают в процессе первоначального гелеобразования (коагуля-

ционно-конденсационные, водородные, химические связи; рис. 2, I, а) и вторичными — образуются в тех же системах между элементами структуры, сближаемой силами капиллярной контракции при высыхании (гезионно-адгезионная природа; рис. 2, II, б).

Усадочные напряжения в высоких желатиновых слоях находят по уравнению (1)

$$F_s = F_{\tau} - F_s + F_{\text{в-а}} - F_{\text{подл}} - F_L, \quad (1)$$

где F_{τ} — силы капиллярной контракции, отнесенные на 1 см² поперечного сечения сухого вещества структуры; F_s — силы упругого сопротивления

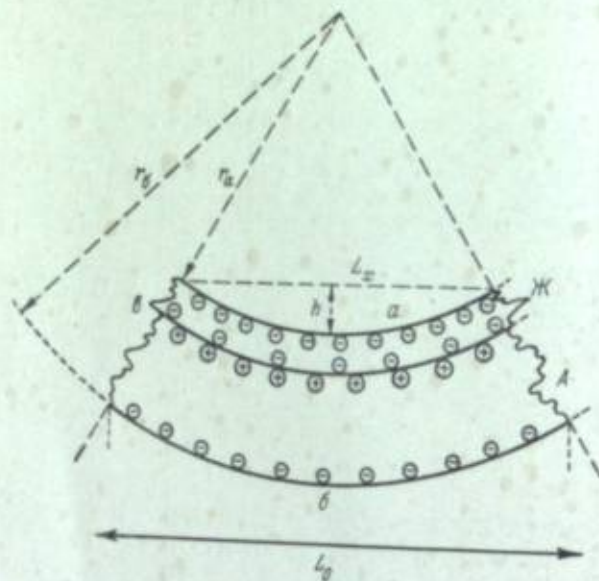


Рис. 1. Схема поперечного сечения пленки, покоробленной при высыхании.

Слои: Ж — желатиновый; А — подложка.
Линии сечения: а — наружной поверхности желатины; б — поверхности подложки; в — поверхности раздела между слоями.
 r_a и r_b — радиусы кривизны; L_0 — исходная длина линии поперечного сечения поверхностей пленки.

ния структуры на том же сечении; $F_{\text{в-а}}$ — силы вторичных связей; $F_{\text{подл}}$ — сила упругого сопротивления структуры подложки; F_L — сила внешнего механического воздействия.

При свободной сушке, когда компенсирующая нагрузка на образец отсутствует ($F_s = 0$), имеем

$$F_{\text{подл}} = F_{\tau} - F_s + F_{\text{в-а}} - F_L. \quad (2)$$

Для сухого состояния:

$$F_{\text{в-а}} = F_{\text{подл}} + F_s + F_L. \quad (3)$$

Равенство (3) описывает в простейшей форме общее состояние энергии напряжений, возникших в структуре пленки при высыхании, и показывает направление взаимосвязанного действия всех составляющих; оно подчеркивает особо важное значение энергии вторичных связей, противостоящих всем остальным силам.

Нужно отметить, что образование вторичных связей в высыхающих желатиновых гелевых слоях происходит с почти полной обратимостью, так как все они нарушаются при гидратации, т. е. в структуре сухой пленки желатины, погруженной в воду, величина $F_{\text{в-а}}$ быстро становится равной

нулю. Дальнейшее поглощение влаги при набухании до 1000% (на сухое вещество желатины) и более осуществляется главным образом за счет оставшейся энергии: $F_s + F_{\text{подл}}$. Не считая осмотических сил, эта механическая энергия, освобожденная при гидратации, является теперь единственным фактором набухания пленки.

Если силы вторичных связей и величина F_s превышают силы перпендикулярных связей в сумме с силами трения, то происходит постепенная релаксация внутренних напряжений в высушенном материале с соответствующим нарастанием его разрывной прочности.

Система вторичных связей развивается под влиянием сил капиллярной контракции [4—6], т. е. сил натяжения на границах водной фазы (микромениски) с воздухом в устьях ультрапор, выходящих на внешнюю макроповерхность геля. Величина $F_{\text{в-а}}$ является суммой этих элементарных сил, вызывающих в структуре внутренние напряжения. Таким образом, в высыхающих гидрофильных материалах с гелевыми структурами, в том числе и в эмульсионных слоях, неизбежно возникают усадочные напряжения (рис. 2).

Развитие напряжений в процессе сушки объемных систем протекает по S-образным кривым и подчиняется общей закономерности, выраженной эмпирической формулой:

$$F_s = F_{s_{\text{max}}} e^{-q\tau}, \quad (4)$$

где τ — время сушки; q и $F_{s_{\text{max}}}$ — постоянные, отражающие особенности структуры сушеного материала и режима сушки, а также поверхностные свойства жидкой фазы-растворителя и ее взаимодействия с материалом [6].

Для жестких и очень тонких слоев при быстрой сушке кривые, отражающие развитие усадочных напряжений, приобретают более простой вид и могут быть выражены уравнением гиперболы:

$$F_s = F_{s_{\text{max}}} \left[1 - \frac{1}{(\tau - 1)^n} \right]. \quad (5)$$

Метод исследования

Для физико-химических исследований желатиновых и эмульсионных пленок использовали динамометрический контрактор [7] и динамометр Поляни, при помощи которых определяли величины: F_s —

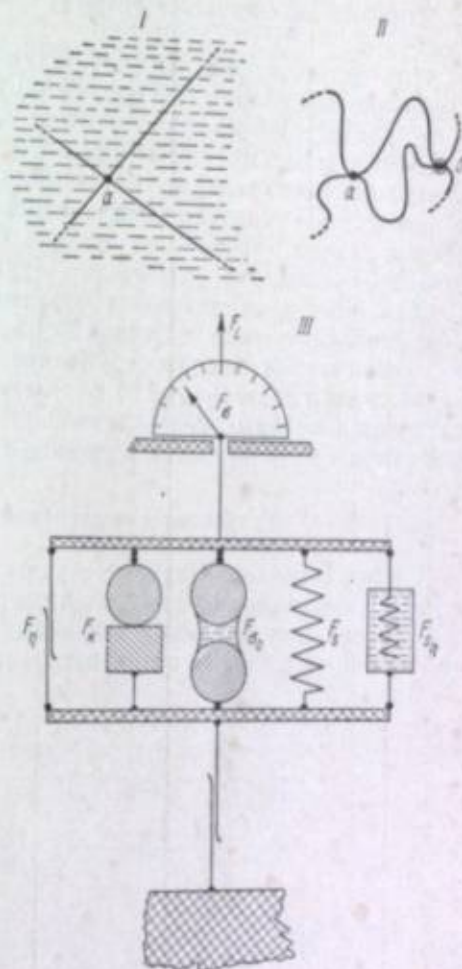


Рис. 2. Схема возникновения структурообразующих связей.

I (а) — первичная связь между элементами структуры в водной среде; II — в сухом геле сильно деформированные элементы образуют вторичные связи (б); III — схема совместного действия сил капиллярной контракции (F_s) с другими силами, возникающими в структуре при высыхании.

усадочные напряжения; Δl — усадка; E — модуль упругости; P — предел прочности; P_e — предел упругости. Кроме того, измеряли температуру деформации и прочность набухшего слоя. В приборе Полляни эмульсионные или желатиновые сухие пленки подвергались деформации растяжения до состояния разрыва с пружинами, имеющими различную упругость.

При исследованиях на контрактометре воздушно-сухие эмульсионные (желатиновые) пленки (без подложки) увлажнялись в атмосфере насыщенного пара определенное время — для релаксации усадочных напряжений это делали для того, чтобы при поступающем высушивании можно было определить максимальные усадочные напряжения. При подготовке образцов к определению усадочных напряжений нужно учитывать, что слой триацетатной основы требует значительно большего времени для максимального набухания; это, естественно, отражается на величине F_e .

Для опытов использовали отделенные от подложки желатиновые и эмульсионные пленки толщиной 25 ± 5 и 50 ± 5 мкм и соответствующий слой на триацетатной подложке. Желатина дубилась формальдегидом, ацетатом хрома и растворами 1, 3, 5-гексагидро-1, 3, 5-триазина (соединение I), количества которых составляли 0,001, 0,005, 0,01, 0,03 моль/л. Пленки сушились в двух режимах в течение 10 и 90 мин.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 3 показана (сравнительно) кинетика развития усадочных напряжений в контрольных и задубленных пленках. На тех же образцах после достижения максимальных усадочных напряжений производили определенные усадки при снятии с них нагрузок, противодействовавших в приборе силам капиллярной контракции и поддерживавших усадочные напряжения в структурах в процессе высыхания. После такого снижения F_e до нуля образцы растягивали до исходной, а затем и до несколько большей длины. Затем

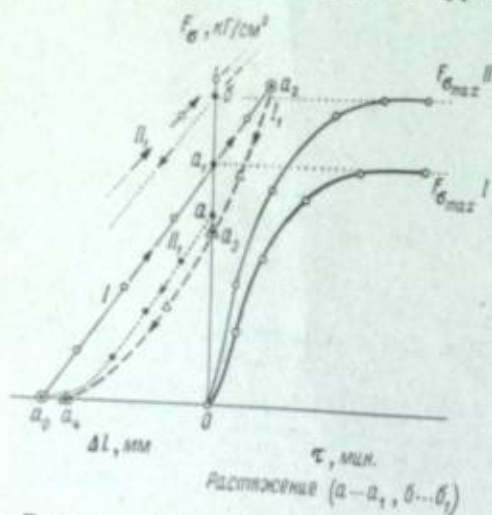


Рис. 3. Кинетика развития усадочных напряжений в контрольных (I) и задубленных (II) формальдегидом, ацетатом хрома и ацетатом хрома совместно с этиленгликолем пленках.

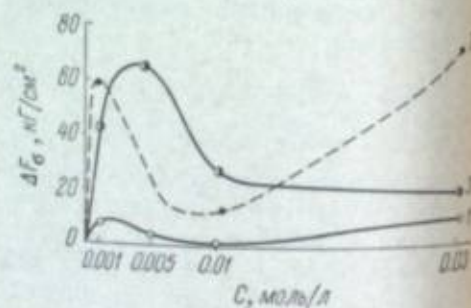


Рис. 4. Повышение усадочных напряжений при дублении формальдегидом. 1 — слой на основе; 2 — пленка желатинная 32–37 мкм (быстрая сушка); 3 — пленка желатинная 52–58 мкм (медленная сушка).

внешнюю нагрузку вновь снимали, как всегда, постепенно. В течение всех опытов тщательно измерялись деформации. Данные об изменении напряжений при усадке и растяжении представлены кривыми I₁ и II₁. Разнице в кинетике развития усадочных напряжений контрольного образца I и задубленного II отвечает определенный ход кривых в графи-

ках I₁ и II₁ для зависимости напряжений от деформаций. Особенности этих кривых деформаций должны отражать изменение межмолекулярных связей под влиянием дубителей, пластификаторов и т. д.

Изогнутость пунктирной ветки $a-a_0$ для контрольного образца свидетельствует об отклонении от закона Гука вследствие участия в исследованном молекулярно-механическом процессе определенной доли указанных вторичных связей. После снятия напряжений обратный процесс, отраженный ветвью (a_0-a_1) , оказывается прямолинейным. Ход ветви $(b-b_0)$ и (b_0-b_1) приближается к прямолинейному благодаря влиянию дубителя. Некоторая выпуклость ветви I₁, вероятно, обязана повышению сил внутреннего трения и возникновению немногочисленных дополнительных связей и уже деформированном состоянии при усадке.

Усадочные напряжения и усадка таких же желатиновых слоев на основе в общем резко понижены по сравнению со свободными пленками, что согласуется с данными работы [5]. Следует отметить заметно большее повышение жесткости задубленной пленки на основе в сравнении с желатиной.

Желатиновые пленки, изготовленные при быстрой сушке (10 мин.), в большинстве случаев имели несколько меньшие усадочные напряжения, чем образцы, высушенные медленно (90 мин.). Связано это, по-видимому, с тем, что в быстро высушенных пленках развивались значительно большие напряжения [2], которые сохраняются в структуре до момента испытания и снижают механическую прочность материала.

Добавка этиленгликоля в желатиновые пленки не снижает структурообразования и развития вторичных связей, а несколько активизирует эти процессы. В то же время следует заметить, что хромовый дубитель эти пленках этой же серии с этиленгликолем вызывает снижение напряжений вместо обычного повышения при дублении, что говорит о своеобразии совместного влияния этиленгликоля и ацетата хрома.

Дубление формальдегидом вызывает повышение усадочных напряжений в высыхающих желатиновых гелевых пленках [3, 5]. Следовательно, эффект изменения усадочных напряжений под влиянием дубления может быть и положительным, и отрицательным в зависимости от того, по какую сторону от максимума на указанной кривой (рис. 4) ведут опыт. На этих кривых обнаружен достаточно хорошо выраженный минимум около 0,01 моль/л для эмульсионных пленки (3) и слоистых систем (1), полученных при быстрой и медленной сушке.

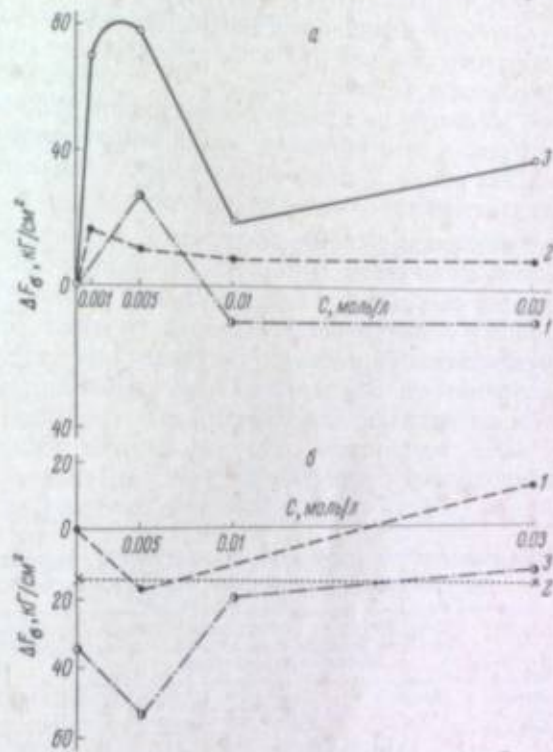


Рис. 5. Повышение усадочных напряжений. Дубление: а — ацетатом хрома (1); 2 — быстрая сушка; 3 — слой на подложке. б — ацетат хрома в присутствии этиленгликоля (1); этиленгликоль (2); результат совместного действия ацетата хрома и этиленгликоля (3).

Наибольшее повышение $F_{c, \max}$ наблюдалось в образцах, содержащих 0.005 моль/л формальдегида. Как величина $F_{c, \max}$, так и значения ΔF для образцов пленок на основе (I) всегда были в два раза с лишним меньше, чем у желатиновых фоллий. Это относится ко всем образцам с различными дубителями и согласуется с высказанным выше представлением о механизме скручивания пленок при высыхании. Пленки толщиной около 50 мкм показали максимальное повышение под влиянием формальдегида при концентрации 0.005 моль/л.

Данные о влиянии хромового дубления (рис. 5, а) показывают, что быстрая сушка (кривая 2) снижает способность этих пленок развивать усадочные напряжения для образцов быстрой сушки (см. кривую 1), для образцов близкой толщины и такого же дубления, но высушенных при медленном режиме.

Минимум на кривой 1 зависимости $\Delta F_c = f(C)$ совпадает с минимумом на рис. 4 для образцов, задубленных формальдегидом.

На рис. 5, б показаны данные о совместном влиянии ацетата хрома и этиленгликоля. Значения величины $\Delta F_{c, \max}$ для кривой 1 рассчитывались относительно данных, полученных для образцов, содержащих этиленгликоль. Если те же данные для образцов с хромовым дубителем и с этиленгликолем сравнить с данными для пленок чистой желатины, тогда вся кривая 3 оказывается значительно ниже оси абсцисс. Отсюда очевидны существенные преимущества совместного применения ацетата хрома с этиленгликолем. Две точки на пунктирной линии (рис. 5, б) отражают данные тех же величин для желатиновых слоев на основе.

Все результаты, полученные при исследовании пленок желатины, задубленной соединением I (рис. 6), свидетельствуют о значительном отличии свойств этого дубителя от других (см. рис. 4 и 5). Уже при малых

Влияние свойств дубителей, их количества, продолжительности сушки и дубления на температуру сползания и прочность набухшего эмульсионного слоя

Количество дубителя, моль/л	Температура сползания слоев в зависимости от продолжительности дубления (сутки) и сушки (мин.)						Прочность набухшего эмульсионного слоя при разной продолжительности дубления (сутки) и скорости сушки (мин.)					
	10 суток		30 суток		90 суток		10 суток		30 суток		90 суток	
	10 мин.	90 мин.	10 мин.	90 мин.	10 мин.	90 мин.	10 мин.	90 мин.	10 мин.	90 мин.	10 мин.	90 мин.
Формальдегид (20—30 мкм)												
0	31	—	31	30	31	30	100	—	100	100	100	100
0.001	30	—	32	34	33	33	250	—	270	180	320	170
0.005	46	—	54	72	56	80	500	—	560	550	670	550
0.01	90	—	92	84	90	87	1050	—	1000	700	1100	700
0.03	100	—	100	96	100	100	1200	—	1250	1150	1200	1100
Соединение I (30—35 мкм)												
0	—	30	32	31	33	33	—	160	220	150	300	140
0.001	—	31	—	39	—	35	—	170	—	180	—	170
0.005	—	32	—	100	—	100	—	230	—	570	—	530
0.01	—	34	—	100	—	100	—	250	—	900	—	1100
0.03	—	100	100	100	100	100	—	1000	1000	1400	1400	1400
Ацетат хрома (30—32 мкм)												
0	31	31	32	31	33	32	100	130	200	120	200	120
0.001	—	31	—	31	—	32	—	150	—	140	—	140
0.005	—	35	—	33	—	37	—	180	—	200	—	250
0.01	—	39	—	40	—	45	—	250	—	280	—	320
0.03	50	54	98	70	100	83	370	300	800	400	850	450

концентрациях соединении I существенно понижает усадочные напряжения.

После 3-х месяцев старения пленок величина $\Delta F_{c, \max}$ несколько уменьшается, но построенная по этим данным кривая 2, поднимаясь над кривой 1, вся остается еще в области отрицательных значений. При этом обнаруживается своеобразный ее ход с характерными участками повышения и понижения величины ΔF_c на желатиновых пленках и на основе. На быстро высушенных образцах соединении I вызывает повышение усадочных напряжений (кривая 4), что связано, по-видимому, со строением дубителя.

В таблице приведены температуры сползания и данные о прочности набухших желатиновых слоев исследуемых пленок. Зависимость от концентрации дубителя, степени задубленности и кинетики дубления имеет обычный характер. Заметное влияние на эти свойства оказывает скорость сушки пленок. При малых количествах дубителя температура сползания

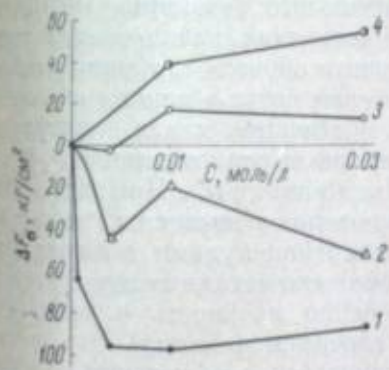


Рис. 6. Влияние соединения I на усадочные напряжения.

1 — пленка 21—25 мкм при медленной сушке; 2 — после ее 3-х месячного хранения; 3 — слой на основе; 4 — пленка при быстрой сушке.

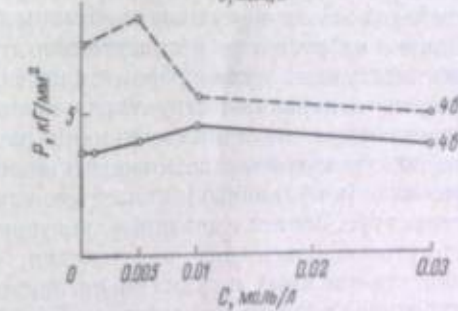
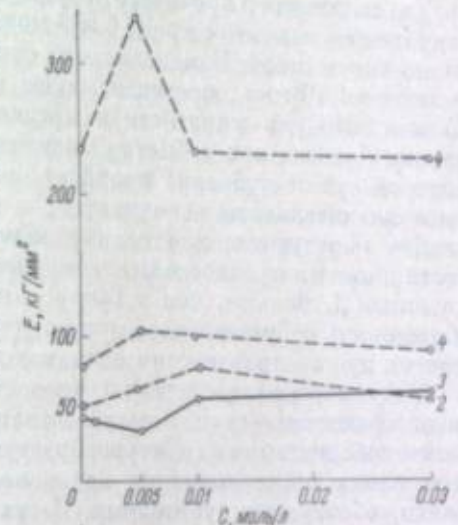


Рис. 7. Физико-механические свойства медленно высушенной желатиновой пленки, задубленной формальдегидом.

Толщина пленки: 20 мкм — ; 50 мкм — .

Модуль упругости после старения пленки (70 суток) — 2, 3, 4; предел прочности (равный пределу упругости) (после 70 суток) — 4б. Цифры 2, 3, 4 соответствуют диаметру, на котором произведена деформация.

зависания и прочность набухшего слоя, высушенного в течение 90 мин., больше, чем у пленки, высушенной за 10 мин.; при больших же количествах дубителя, наоборот, у пленок, высушенных быстро, температура сползания и прочность набухшего слоя выше, чем у медленно высушенных. Такое явление имело место и при определении других свойств задубленных пленок. На рис. 7 представлены данные, показывающие влияние количества формальдегида на модуль упругости и предел прочности и упругости. Пленки толщиной 20 мкм на всех динамометрах показали высокие значения модуля упругости и предела прочности, т. е. при одинаковой продолжительности сушки в тонких пленках дубление—структурообразование прошло глубже, чем в более толстых. У желатиновых пленок толщиной

50 мкм минимальное значение модуля упругости и предела прочности наблюдается при 0.005 моль/л, а максимальное — при 0.01 моль/л. Такое смещение максимумов обусловлено ранее рассмотренными причинами.

Модуль упругости и предел прочности желатиновых быстро высушенных пленок, задубленных формальдегидом, меньше, чем у медленно высушенных пленок. При кратковременной сушке пленок в большей степени повышаются температура сползания и прочность набухшего слоя. Температура сползания и прочность набухшего слоя быстро высушенной пленки, задубленной ацетатом хрома (0.03 моль/л), несколько выше, чем для медленно высушенной. Изменение этих свойств при хранении у пленки, высушенной за 10 мин., протекает более интенсивно, чем у высушенных за 90 мин. Модуль упругости и предел прочности медленно высушенной пленки больше, чем у быстро высушенной. Можно предполагать, что при быстрой сушке дубление проходит более глубоко (что сказывается особенно значительно на величинах T_{sp} и прочности набухшего слоя), но медленнее образуются собственные межмолекулярные связи. Модуль упругости и предел прочности медленно высушенных пленок, задубленных соединением I, больше, чем у быстро высушенных; температура сползания и прочность набухшего слоя при концентрации 0,03 моль/л при обеих скоростях сушки практически одинаковы.

Механические свойства и теплоустойчивость (температура сползания) водонасыщенных гелей чистой желатины определяются только первичными собственными структурообразующими связями. К ним в задубленных слоях присоединяются как дополнительные первичные мостиковые связи, образуемые дубителями. В сухом состоянии физико-механические свойства желатиновых слоев обязаны главным образом вторичным связям. Однако их развитию в присутствии дубителей могут в некоторой степени препятствовать уже образовавшиеся мостичные связи, придающие жесткость первичной структуре и повышающие ее сопротивление F_s против сжимающего действия сил капиллярной контракции F_{cs} . При этом, естественно, уменьшается возможность возникновения новых контактов и вторичных (когезионных) связей между макромолекулами в высыхающей структуре. Все исследованные дубители повышают механическую прочность, упругость, усадочные напряжения, особенно прочность и теплоустойчивость влажных и сухих желатиновых слоев (см. таблицу). Это действие дубителей зависит от свойств дубящей группы и от положения ее в молекуле.

В области $C=0.005$ моль/л механические свойства пленок показывают некоторый максимум, а в области $C=0.1$ моль/л эти же свойства проходят через минимальные значения. Это может быть объяснено тем, что при небольших количествах дубителя происходит образование межмолекулярных мостичных связей, упрочняющих структуру. При дальнейшем увеличении количества дубителя значительная часть уже расходуется на образование внутримолекулярных связей, что сопровождается частичной глобулизацией, уменьшением числа межмолекулярных связей, созданием эффекта псевдопластификации.

Изменения физико-механических свойств пленок с дальнейшим повышением концентрации дубителей определяются соотношениями скоростей указанных двух процессов, т. е. образования меж- и внутримолекулярных мостичных связей.

Строение молекул и свойства функциональных групп дубителя существенно влияют на свойства структуры системы. Активный формальдегид, образуя короткие и прочные связи посредством метиновых мостиков, значительно увеличивает усадочные напряжения и усадку, вызывает большое повышение прочности набухающего желатинового слоя. Ацетат хрома, образующий многочисленные координационные мостичные связи,

дает меньшее повышение прочности набухшей желатиновой пленки и меньше увеличивает температуру сползания слоя. Усадочные напряжения и усадка, возникающая в пленках, задубленных ацетатом хрома, равнозначны с величинами, полученными при дублении эквивалентными количествами формальдегида. Это обусловлено тем, что хотя ацетат хрома образует в таких условиях и большое число мостичных связей, но они обладают меньшей прочностью, чем связи, образованные формальдегидом.

Соединение I является одновременно дубителем и пластификатором: с одной стороны, действие этого дубителя вызывает большое повышение температуры сползания желатинового слоя и его прочности в набухом состоянии, а с другой — снижение усадочных напряжений в желатиновых пленках при их высыхании. Со временем степень дубления возрастает, а пластифицирующее действие поэтому уменьшается. Это обусловлено тем, что дубитель образует с желатиной мостичные связи через сравнительно хорошо подвижные в молекуле акрилоильные группы.

Для всех трех исследованных дубителей при медленной сушке модуль упругости, предела прочности и упругости больше, чем у пленок, полученных при быстрой сушке.

Как показано выше (см. таблицу), при малых количествах дубителя температура сползания и прочность желатинового слоя в набухом состоянии, высушенного за 90 мин., больше, чем у слоя, высушенного за 10 мин. Соотношение этих величин становится обратным при увеличении количества дубителя. Естественно, что при малых количествах дубителя за большее время сушки степень задубленности и количество вторичных связей возрастают. В присутствии же больших количеств дубителя даже при скоростной сушке процесс дубления проходит достаточно глубоко, с большим опережением развития собственных структурообразующих связей, которому, таким образом, создаются препятствия (стерические, как указано выше, и блокирование активных участков макромолекул).

При хранении быстро высушенные пленки с малым количеством дубителя достигают той же степени дубления, что и после длительной сушки, для соединения I T_{sp} и прочности набухшего слоя, связанные с разницей скоростей сушки, сглаживаются.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. С. Аведиков, М. С. Остриков, Г. Д. Дибров, ДАН СССР, 1965, 163, 1185.
- [2] М. С. Остриков, С. И. Пахомов, Н. П. Сидельникова, Изв. АН БССР, сер. физико-техн. наук, 1960, 4, 119.
- [3] М. С. Остриков и др. Коллоид. ж., 1960, 22, 433.
- [4] М. С. Остриков и др., там же, 1964, 26, 600; 1965, 27, 77.
- [5] М. С. Остриков, С. М. Леви, Т. П. Духинина, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 259.
- [6] М. С. Остриков, Н. Д. Виткевич, О. Д. Свирская, Коллоид. ж., 1961, 23, 122.
- [7] М. С. Остриков, Л. Н. Маковеев. Регистр в Госреестре СССР № 54530 (Разработка методики исследований и конструирование прибора для определения усадочных напряжений динамометрического контактометра), 1965.

К ВОПРОСУ О ДУБЛЕНИИ
ФОТОБУМАЖНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

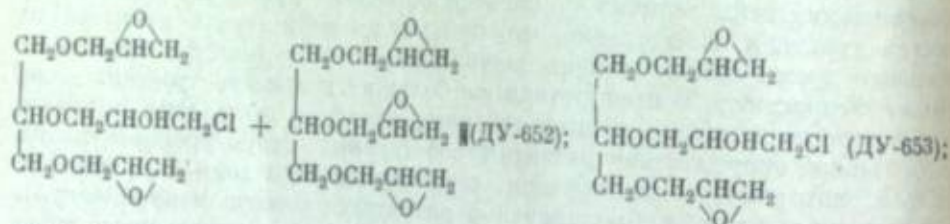
В течение ряда лет в Центральной научно-исследовательской лаборатории фотобумаг совместно с НИОПИК ведутся работы по синтезу и исследованию новых дубящих веществ для фотографической промышленности.

Фотографические эмульсии, применяемые для приготовления фотобумаг, относятся в основном к двум типам: аммиачным промывным с $pH=6-7$ (типа «Унибром») и к беспромывным с $pH=4-5$ (типа «Бромпортрет»). Дубление эмульсий, относящихся к последнему типу, сильно затруднено низким значением pH и наличием электролитов, блокирующих активные группы желатины.

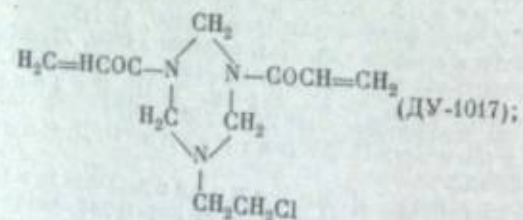
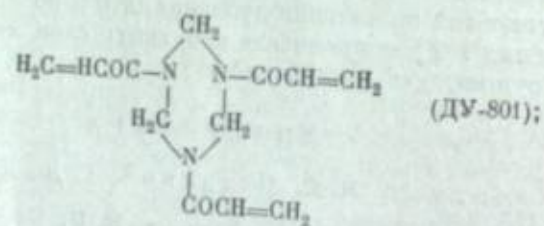
Важно отметить также, что в отличие от фото- и кинопленок большинство фотобумаг в настоящее время поливаются на однослойных машинах, что ограничивает применение диффузионного способа дубления.

В работе были исследованы дубители, относящиеся к трем классам соединений:

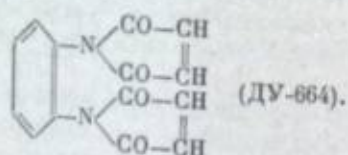
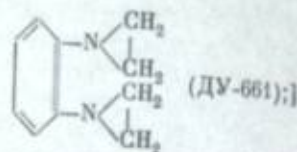
эпоксипроизводные —



триазиновые —



маленимидные —



Изучали дубители на типовых производственных эмульсиях «Унибром» и «Бромпортрет». Для этого эмульсионные слои фотобумаги, задубленные

исследуемыми дубителями, подвергались старению при относительной влажности 45—65% и 20—22° С. В течение месяца измеряли $T_{сн}$ фотографического слоя.

Из рис. 1 и 2 следует, что из эпоксипроизводных дубитель ДУ-653 обладает меньшим дубящим действием, чем ДУ-652, но и тот другой позволяет достичь высокого значения $T_{сн}$ слоя для обоих типов эмульсии и

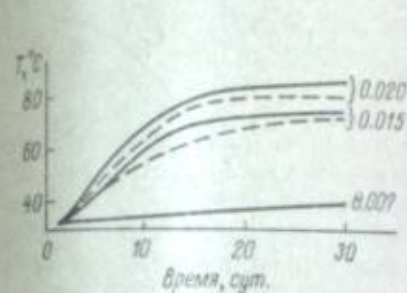


Рис. 1. Кинетика дубления дубителем ДУ-653.

Эмульсии: аммиачная —; кислая ——. Количества дубителя (в моль/кг) приведены на кривых.

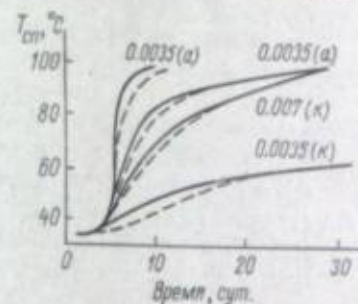


Рис. 2. Кинетика дубления дубителем ДУ-653.

Температуры сползания: до фотографической обработки —, после ——. Количества кислой (к) и аммиачной (а) эмульсий (в моль/кг) приведены на кривых.

дает возможность к моменту выпуска бумаги (через 5—7 дней после полива) обеспечить $T_{сн}$ слоя не ниже 50° С, что соответствует требованиям ТУ на фотобумагу.

У дубителя ДУ-653 отмечен существенный недостаток: при термостабилизации эмульсии с дубителем ее вязкость непрерывно растет (рис. 3).

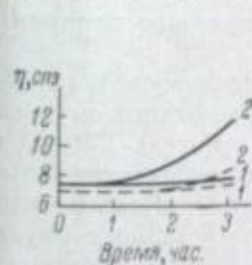


Рис. 3. Кинетика изменения вязкости эмульсии при введении 0.007 моль/кг дубителей ДУ-652 (1) и ДУ-653 (2).

Эмульсии: аммиачная —; кислая ——. Количества дубителя (в моль/кг) приведены на кривых.

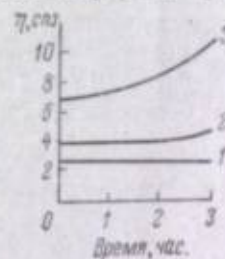


Рис. 4. Кинетика изменения вязкости слоев фотобумаги при введении 0.007 моль/кг ДУ-653.

1 — защитный слой (2.6% желатина); 2 — верхний эмульсионный слой (3% желатина); 3 — аммиачная эмульсия.

Так как подавляющее большинство фотобумаг поливается в настоящее время без защитного слоя и дубители вводят в эмульсию, пришлось отказаться от использования ДУ-653 для дубления черно-белых бумаг, так как концентрация желатины в предназначенных для них эмульсиях в защитном желатиновом растворе очень невелика и соответственно ниже и градиент изменения вязкости (рис. 4).

Для дубления бумаги «Фотоцвет» ДУ-653 вводят в верхний эмульсионный и верхний желатиновый слои.

Как было показано выше (см. рис. 3), дубитель ДУ-652, технология получения которого разрабатывается НИОПИК, практически не оказывает влияния на вязкость фотобумажных эмульсий.

Эффект раздубливания эмульсионных слоев фотобумаг в результате фотообработки наблюдается для этого дубителя только в первые 5—7 суток

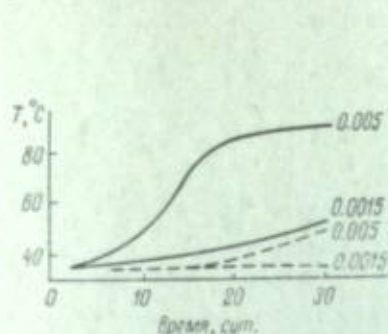


Рис. 5. Кинетика изменения вязкости эмульсии при введении дубителя ДУ-801.

Эмульсии: аммиачная —; кислая —. Количество дубителя (в моль/кг) приведено на кривых.

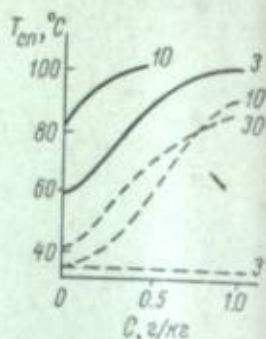


Рис. 6. Зависимость температуры сползания эмульсионного слоя, задублинного дубителем ДУ-801 (0,005 моль/кг), от концентрации флороглюцина и времени (в сутках) после полива (приведено на кривых).

Эмульсии: аммиачная —; безаммиачная —.

естественного старения, а затем ее влияние практически не сказывается (рис. 2). Раздубливание меньше сказывается на аммиачных эмульсиях и больше — на кислых беспромывных.

Оба эпоксидных дубителя не оказывают заметного влияния на изменение чувствительности и контраста.

Вероятно, дубитель ДУ-652 можно будет использовать как универсальный для кислых беспромывных и аммиачных промывных эмульсий, а также заменить им дубитель ДУ-653 для дублирования цветофотографических бумаг.

Триазиновые дубители оказались для дублирования фотобумажных эмульсий менее эффективными, чем эпоксидные. Так как действие дубителей типа ДУ-801 и ДУ-1017 практически оказалось равноценным, мы приводим данные только для ДУ-801 (рис. 5).

Из приведенных данных видно, что применение триазиновых дубителей для фотобумажных эмульсий нецелесообразно, особенно для кислых беспромывных. Была изучена возможность применения активаторов дублирования, таких как этиленгликоль и флороглюцин (рис. 6).

Активация этиленгликолем не дала значительного эффекта, а флороглюцином — показала заметный результат, но при большой концентрации, особенно для кислых эмульсий. Но так как флороглюцин до сих пор остается очень дефицитным и дорогим продуктом, то от применения триазиновых производных пока отказались. При переводе промышленности на двухслойный полив черно-белых бумаг будет изучена возможность для использования и триазиновых дубителей.

Маленимидные производные ДУ-661 и ДУ-664 обладают очень низкой растворимостью и сильно разбавляют эмульсию, что является их недостатком. Их действие также было изучено на кислых и аммиачных эмульсиях «Бромпортрет» и «Унибром» (рис. 7).

Из приведенных данных видно, что эти дубители также обладают недостаточной эффективностью. При естественном старении в течение 5—7 суток не достигается $T_{сп} = 50^\circ\text{C}$, что требуется по техническим условиям на фотобумагу. Кислые эмульсии задубливаются ими в очень слабой степени. Поэтому изученные соединения для дублирования фотобумаг не могут быть использованы.

Следует отметить, что приведенные данные по кинетике изменения свойств фотографического слоя в процессе дублирования относятся к относительно короткому промежутку времени (1 месяц), но процесс дублирования в процессе термостатного старения, получены еще не полностью и поэтому в настоящем сообщении не приведены. Однако предварительные результаты позволяют сделать предположение, что процесс последующего раздубливания фотографических слоев исследованными дубителями, за исключением ДУ-652, продолжается весьма долго.

И. М. ФРИДМАН

О ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ И МЕХАНИЗМЕ РАЗРУШЕНИЯ КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ, КАК ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ*

Фотографические материалы, изготовленные на гибких подложках, представляют собой [1—4] полимерные пленочные системы, состоящие из слоев, различных как по физико-механическим свойствам, так и по толщине.

В основе их лежат гидрофобные, главным образом эфирно-целлюлозные (в последние годы полиэфирные) подложки, а в качестве материала гидрофильных слоев используют в основном желатину.

Различные физико-механические свойства указанных полимерных слоев, участвующих в формировании фотографических материалов, велико и в обычных условиях, но в наибольшей степени проявляется с изменением температурно-влажностных условий [4—8].

Изменение физико-механических свойств пленочных систем в условиях повышенной температуры и пониженной относительной влажности (ведущее к возрастанию хрупкости) служит причиной быстрого их разрушения при эксплуатации.

Хрупкость кинофотопленочных полимерных систем (используемых в неблагоприятных температурно-влажностных условиях) стала особенно проявляться при широком распространении триацетатной (ТАЦ) и поливинилпирролидонной (ПВДФ) основы для изготовления фотографических материалов с желатиновым эмульсионным слоем [5—11].

Изучение физико-механических свойств и механизма разрушения на примере двухслойных систем ТАЦ—желатина и ПВДФ—желатина, моделирующих основные кинофотоматериалы, представляло не только практический, но и теоретический интерес, поскольку должно было

* В работе участвовали Г. Н. Белорусец, Л. Н. Лобанова, М. Г. Мазырин, И. Ф. Мотенева.

вскрыть некоторые общие закономерности поведения таких пленочных систем и возможные пути их улучшения.

Какова же роль отдельных слоев в формировании физико-механических свойств этих пленочных систем?

На рис. 1 показана ударная прочность рассматриваемых систем при неизменной толщине основы* и изменяющейся толщине желатинового слоя.

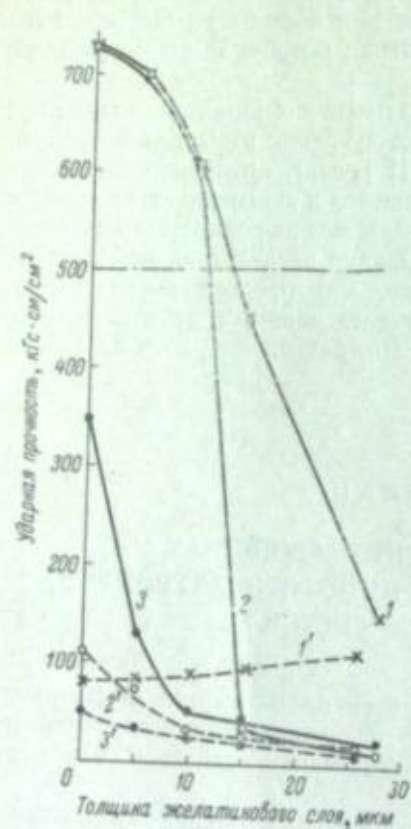


Рис. 1. Ударная прочность пленочных систем в зависимости от толщины желатинового слоя (толщина основы 75 мкм).

Образцы: 1, 2, 3 — ПЭТФ—желатина; 1', 2', 3' — ТАЦ—желатина. 1, 1' — 20° С; 2, 2' — 70° С; 3, 3' — 50° С.

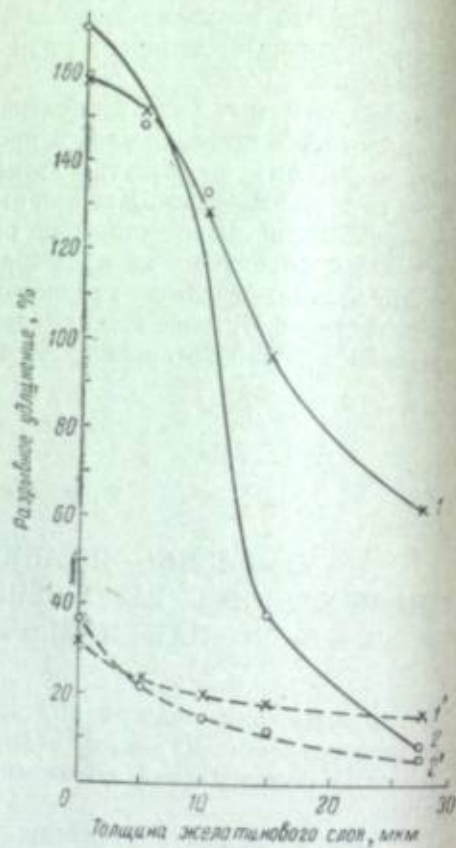


Рис. 2. Разрывное удлинение пленочных систем в зависимости от толщины желатинового слоя (при толщине основы 75 мкм).

Образцы: 1, 2 — ПЭТФ—желатина; 1', 2' — ТАЦ—желатина. 1, 1' — 20° С; 2, 2' — 70° С.

С повышением толщины желатинового слоя чрезвычайно резко падает ударная прочность системы ПЭТФ—желатина, которая для толщины 15 мкм снижается до уровня прочности в системе ТАЦ—желатина при температуре 70° С.

Зависимость разрывного удлинения этих же пленочных систем от толщины желатинового слоя показана на рис. 2.

Таким образом, прочностные характеристики рассматриваемых пленочных систем существенно зависят от состояния и толщины желатинового слоя, что наблюдалось и для аналогичных желатиново-эфирцеллюлозных систем с нитроцеллюлозной и диацетатцеллюлозной основой [1—10].

* Основы получены в производственных условиях.

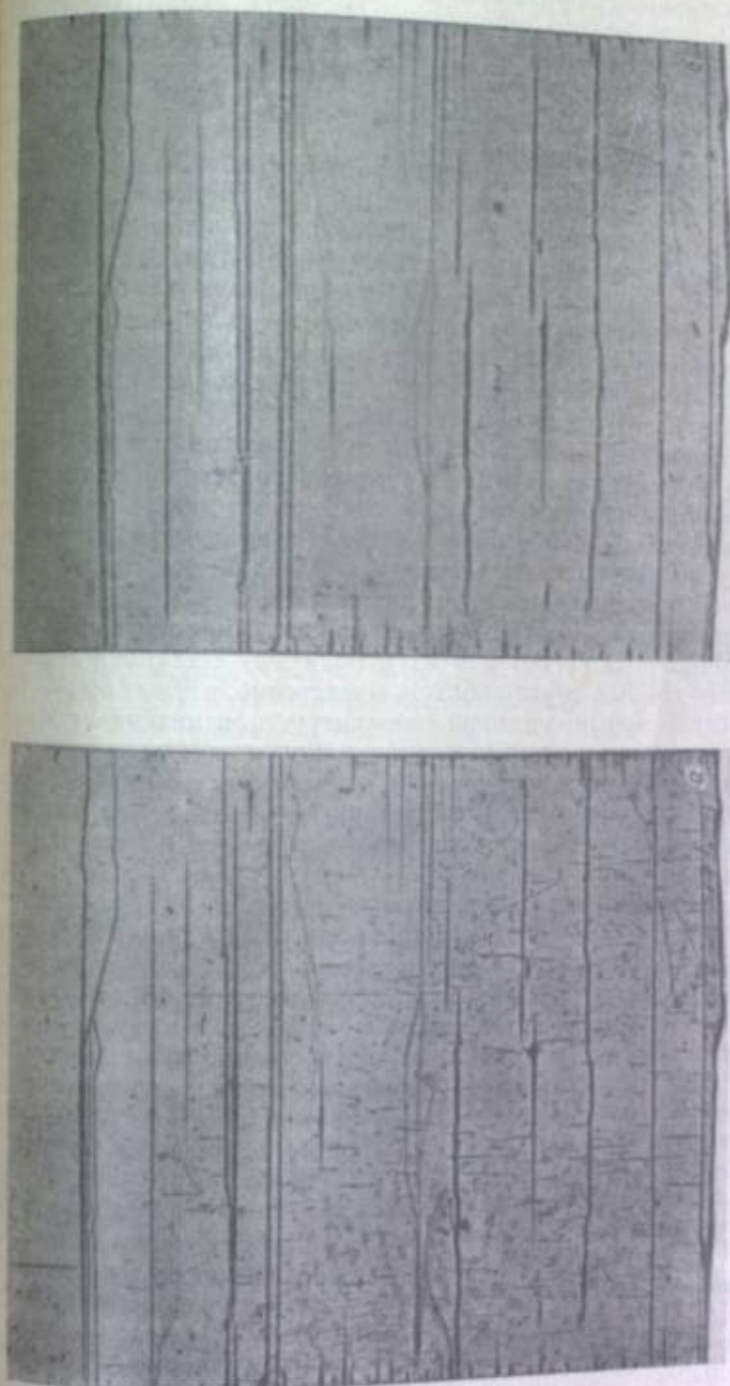


Рис. 3. а — пленочная система ТАЦ—желатина после растрескивания на динамометре до разрыва (70° С, вид со стороны желатинового слоя); б — та же ТАЦ-основа после удаления желатинового слоя (трещины обнаружены после снятия желатинового слоя).

С увеличением толщины основы от 75 до 135 мкм в пленочной системе, например ТАЦ—желатина, хрупкость проявляется в условиях повышенной температуры при большей толщине желатинового слоя.

Исследование механизма разрушения таких двухслойных пленочных систем, сформированных из гидрофильных и гидрофобных слоев различной толщины, под действием деформирующей силы, особенно в условиях повышенной температуры (столь характерной при использовании многих современных кинофотоматериалов), представляло несомненный интерес.

С помощью скоростной киносъемки был изучен процесс растяжения до разрыва модельных пленочных систем (при динамометрических испытаниях и на КОПРЕ). Это позволило не только увидеть картину образования, постепенного накопления и развития трещин, возникающих (особенно в условиях повышенной температуры) на желатиновом слое в направлении, перпендикулярном к направлению оси растяжения, но и проследить их развитие до наступления скачкообразного разрыва образцов [11].

С увеличением толщины желатинового слоя (при комнатной температуре) резко уменьшается время от начала испытания до разрыва образца, что говорит о возрастающей скорости хрупкого разрушения с увеличением толщины желатин в пленочной системе.

Весьма любопытным оказался механизм разрушения таких желатиновых систем под влиянием хрупкого желатинового слоя. Если с испытанных модельных образцов смыть желатину, то на поверхности основы под желатиновым слоем обнаруживаются в тех же местах, что и на желатине, поперечные трещины, тем больше по глубине, чем толще был желатиновый слой в испытанной пленочной системе.

Становится очевидным, что основными причинами разрушения таких полимерных пленочных систем при их нагружении являются возникновение и развитие трещин, образующихся, естественно, прежде всего в более хрупком (особенно при повышенной температуре или низкой влажности) желатиновом слое. При растяжении (деформации) последнего происходит концентрирование больших напряжений в зонах растрескивания желатин, что влечет за собой появление трещин в этих же зонах на поверхности основы, находящейся под желатиновым слоем и, как правило, достаточно прочно с ним связанной.

В момент появления первой трещины на желатине несущее нагрузку сечение уменьшается (в месте разрыва желатин), а напряжение в месте появления трещины на желатиновом слое резко возрастает, в результате чего на основе появляются микро- или макротрещины, в зависимости от толщины желатинового слоя. Развитие и скорость нарастания микро- или макротрещин и определяют характер хрупкого разрушения таких полимерных пленочных систем. Это подтверждается и ранее проведенным исследованием [12], показавшим, что прочность пленочной системы резко снижается при нарушении ее поверхностной сплошности. На рис. 3 показана пленочная система ТАЦ (135 мкм)—желатина (10 мкм), подвергшаяся растяжению до разрыва на динамометре (при 70° С) до и после удаления желатинового слоя. Установленный механизм хрупкого разрушения испытанных пленочных систем находится в соответствии с современными представлениями о разрушении полимеров в стеклообразном состоянии [12—17].

Были проведены также исследования по направленному изменению свойств отдельных слоев пленочной системы в целях установления их влияния на свойства системы.

Испытания пленочных систем, например ТАЦ—желатина, с различной пластифицированной основой (трифенилфосфатом и трименохлорэтилфосфатом) показали, что даже резкое повышение концентрации пластификатора от 0 до 25% в ТАЦ-основе не оказывает практически никакого влия-

ния на понижение хрупкости такой пленочной системы в условиях повышенной температуры (70° С).

При обычной температуре и влажности хотя и наблюдается рост ударной прочности такой пленочной системы, однако это обуславливается тем, что желатиновый слой пластифицируется за счет содержащейся в нем влаги.

Пластичность самой ТАЦ-основы при 20 и 70° С с ростом концентрации пластификатора естественно повышается (рис. 4).

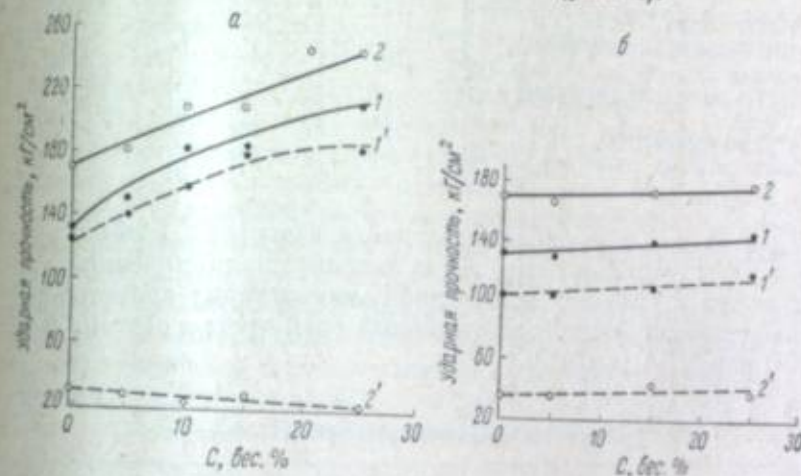


Рис. 4. Зависимость ударной прочности ТАЦ-основы и системы ТАЦ (135 мкм)—желатина (20 мкм) от концентрации в основе трифенилфосфата (а) и трименохлорэтилфосфата (б).

Образцы: 1, 2—ТАЦ-основа; 1', 2'—ТАЦ-основа—желатина. 1, 1'—20° С; 2, 2'—70° С.

Замена в указанной пленочной системе желатинового слоя (частично или полностью) на гидрофильный же, но термопластичный слой из поливинилового спирта (ПВС) показала, что использование термопластичных полимеров в сочетании с ТАЦ-основой различной степени пластификации ведет к росту ударной прочности таких пленочных систем как при обычной, так и при повышенной температуре.

Данные табл. 1 подтверждают, что пластичный слой из ПВС уже не ведет к хрупкому разрушению такой полимерной пленочной системы, так это имеет место в случае неластифицированного желатинового слоя. Те же результаты были получены и для случаев замены в пленочной системе ПЭТФ—желатина желатин на поливинилацеталь (ПВА; табл. 2) или на модифицированную желатину.

При частичной замене желатин полимерными пластификаторами или пластификации ее другими средствами также удается устранить влияние желатинового слоя, которое ведет к росту хрупкости пленочной системы.

Таблица 1

Механические свойства двухслойных образцов со слоем ПВС

Образец	Толщина, мм		Ударная прочность, кг-см/см²	
	основ	ПВС-слой	20° С	70° С
ТАЦ-основа с 5% трифенилфосфата	106—110	20	100	129
	110—114	20	122	170
	119—121	20	176	208

Таблица 2
Механические свойства двухслойных образцов с различными гидрофильными слоями

Образец	Толщина, мм		Ударная прочность, кг·см/см ²
	основы	слой	
ПЭТФ-основа	77	0	900
ПЭТФ-основа—желатиновый слой	70	10	407
ПЭТФ-основа—желатиновый слой	74	8	525
ПЭТФ-основа—ПВА	77	11	855

Одним из новых путей направленного изменения свойств рассматриваемых пленочных систем (с целью устранения повышенной хрупкости таких систем в условиях повышенной температуры) является нанесение на непластифицированный желатиновый слой третьего слоя, состоящего из ПВС или ПВА (табл. 3).

Таблица 3
Механические свойства трехслойных образцов

Образец	Толщина, мм			Ударная прочность, кг·см/см ² (70° С)	Примечание
	основы	желатинный	ПВС		
ТАЦ-основа	130	0	0	135	—
ТАЦ-основа—желатина	130	20	0	33	На пленке трещины
ТАЦ-основа—желатина—ПВС	130	20	3—4	38	То же
То же	130	20	6	66	Трещины нет
То же	130	20	16	118	То же
ТАЦ-основа	131	0	0	121.0	—
ТАЦ-основа—желатина	131	6	0	78.0	На пленке трещины
ТАЦ-основа—желатина—ПВС	131	6	8	114.0	Трещины нет
ТАЦ-основа	139	0	0	145	—
ТАЦ-основа—желатиновый фотослой	139	12	0	46.5	На пленке трещины
ТАЦ-основа—желатиновый фотослой—ПВС	139	12	10	111.0	То же

Как следует из приведенных в табл. 3 данных, нанесение термопластичного покрытия по хрупкому желатиновому слою может резко повышать ударную прочность таких пленочных систем. Экспериментально было установлено, что нанесение поверх желатинового слоя даже тонкого, но хрупкого полимерного покрытия ведет в свою очередь к естественному снижению ударной прочности таких трехслойных пленочных систем, что говорит о направленном изменении свойств пленочных систем.

Резюмируя необходимо отметить следующее.

1. Формирование пленочных систем из различных по своим физико-механическим свойствам слоев не может проводиться без учета их взаимного влияния на физико-механические свойства пленочной системы в целом независимо от того, используются ли полимерные слои в качестве подложки, носителя фотографического изображения (эмульсионного слоя)

или для вспомогательных (противодеформирующих, противоореальных или защитных) покрытий.

Разительным примером несогласованности свойств слоев (из кинопленочных материалов) может служить особенно система ПЭТФ—желатина. Эта полиэфирная основа, обладая высокой прочностью, большой деформацией при разрыве и высокой ударной прочностью, резко снижает прочностные показатели при соединении в пленочную систему, одним или двумя слоями которой являются желатиновые напластифицированные слои.

2. Нарушение поверхностной сплошности подложки (основы) под действием разрушающегося при совместной деформации хрупкого (желатинового) слоя и зависимость скорости разрушения от его толщины вскрывают механизм хрупкого разрушения пленочных систем ТАЦ—желатина и ПЭТФ—желатина и позволяют наметить пути снижения их хрупкости.

3. При формировании пленочных систем для обеспечения их наибольшей технической прочности свойства отдельных слоев, входящих в систему, должны быть согласованы настолько, чтобы исключить в рабочем интервале температурно-влажностных условий и скоростей деформации их хрупкое разрушение. Этого можно достигнуть в случае испытанных пленочных систем пластификацией желатины различными средствами (ее модификацией, частичной заменой полимерными или низкомолекулярными пластификаторами), нанесением термопластичных слоев поверх желатины, препятствующих быстрому трещинообразованию на ее поверхности, и, наконец, практически возможным уменьшением толщины желатинового слоя в пленочной системе.

4. При согласованности свойств формирующих кинофотоматериалы полимерных слоев в рабочем интервале температурно-влажностных условий техническая прочность пленочных систем может не отличаться от свойств наиболее прочного слоя системы или даже превосходить ее.

ЛИТЕРАТУРА

- И. М. Фридман. Автореф. канд. дисс. НИКФИ. М., 1944.
- И. М. Фридман. Продление жизни кинофильмов. Госкиноиздат, М., 1944.
- П. В. Козлов, И. М. Фридман. Тр. НИКФИ, 1947, вып. 6.
- В. П. Козлов. Физико-химия эфирцеллюлозных пленок. Госкиноиздат, М., 1948, 368—391.
- И. М. Фридман, сб. «Цветная кинематография», Изд. «Искусство», М., 1955, 306.
- И. М. Фридман, Г. И. Белорусец, М. Г. Мазырин, Тр. НИКФИ, 1962, вып. 50.
- Ф. С. Шерман, Б. Н. Коростилев, И. М. Фридман, Техн. кино и телевид., 1957, 2.
- И. М. Фридман, С. М. Леви, Тр. НИКФИ, 1958, 26, вып. 3.
- И. М. Фридман. Эксплуатация фильмокопий. Изд. «Искусство», М., 1959.
- Г. В. Авилов, В. К. Подгородецкий. Исследование свойств эфирцеллюлозной основы и кинопленки при разных температурах.
- И. М. Фридман, Ж. Ф. Мотенева, Г. И. Белорусец, Тр. НИКФИ, 1968, 55.
- Ж. Ф. Мотенева. Тр. НИКФИ, 1962, 50.
- П. В. Козлов, Р. Б. Зуева, Тр. НИКФИ, 1958, 27, вып. 4.
- В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд. «Химия», М., 1967.
- В. Е. Гуль. Прочность полимеров. Изд. «Химия», М., 1964.
- В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев. Структура и механические свойства полимеров. Изд. «Высшая школа», М., 1966.
- С. А. Павлов и др. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи и меха. Изд. «Лесная индустрия», М., 1966.

IV. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ И ОПТИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ И ПРИ ОСАЖДЕНИИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

А. В. БОРНИ, М. В. МИШАКОВА, Т. М. МОШКИНА,
В. М. ГОРОХОВСКИЙ

О СЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕМ И ВУАЛИРУЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Известно [1], что полиэтиленгликоли (ПЭГ) при введении в галогенидо-серебряную фотографическую эмульсию или в слой, находящиеся с ней в контакте, или в проявитель обладают сенсibiliзирующим и одновременно вуалирующим действием.

До настоящего времени нет ясного представления о причинах сенсibiliзирующего и вуалирующего действия ПЭГ. В последние годы работы в этом направлении проводятся более интенсивно. Необходимо отметить работы Вуда по изучению адсорбции ПЭГ на кристаллах галогенида серебра [2], по изучению действия ПЭГ на процессы проявления [3]; работы Хилсона по изучению адсорбции ПЭГ физико-химическими методами [4]; работы Шеберстова и Чураевой [5-7].

Предположения этих авторов о механизме действия ПЭГ подчас противоречивы и требуют дальнейшего изучения этого вопроса.

В нашей работе по изучению действия ПЭГ и их различных производных в фотографическом процессе было обращено внимание на выяснение следующих вопросов:

- 1) вызывается ли повышение плотности вуали галогенидосеребряных эмульсий собственно ПЭГ или примесями в них?
- 2) является ли фотографический эффект, вызываемый ПЭГ, свойством полиэтиленоксидных эфирных групп в молекуле ПЭГ?
- 3) можно ли ожидать аналогичного действия от соединений с другими полимерными цепями?
- 4) каковы возможные причины сенсibiliзирующего и вуалирующего действия ПЭГ?

Для ответов на эти вопросы были проведены сравнительные фотографические исследования различных образцов ПЭГ и их производных. Исследуемые ПЭГ вводили в аммиачную бромидосеребряную эмульсию средней чувствительности, сенсibiliзированную роданидом золота и красителем 5,5'-дизамещенным-9-этилтнакарбоназином, применяемым в оптимальной концентрации.

Концентрация ПЭГ в эмульсии составляла $2.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что соответствует оптимальной его концентрации. Испытания образцов проводили по стандартной сенситометрической методике. Сенситограммы проявляли в метолгидрохиноновом проявителе постоянного состава при 20°C .

На рис. 1-6 приведены значения некоторых параметров, вычисленные в процентах по отношению к контрольному образцу, не содержащему ПЭГ.

Нами проведены фотографические исследования различных по чистоте образцов ПЭГ: химически однородного индивидуального ПЭГ-90, Carbo-90-4000, очищенного производственного образца ПЭГ-100* и производственного образца ПЭГ-100. Полученные данные показали, что все образцы дают одинаковый прирост светочувствительности, но отличаются вуалирующим действием.

Как следует из данных рис. 1, производственный образец ПЭГ-100 обладает большим вуалирующим действием по сравнению с другими образцами

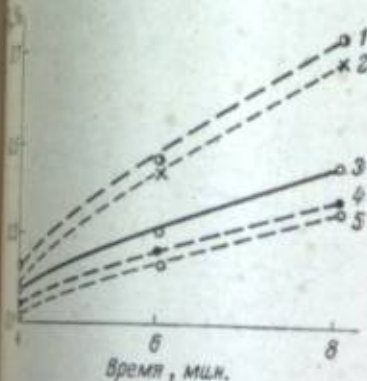


Рис. 1. Зависимости плотности вуали и продолжительности проявленных слоев, содержащих:

1 — производственный ПЭГ-100; 2 — Carbo-90-4000; 3 — 90-членный индивидуальный ПЭГ; 4 — Pluronic L-64; 5 — без ПЭГ.

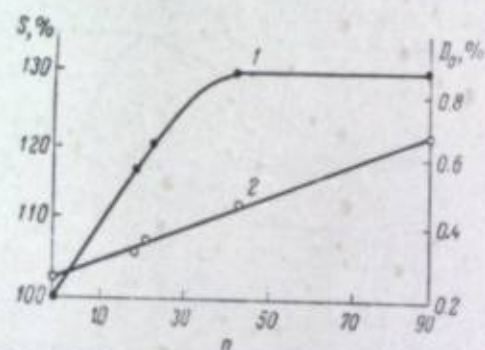
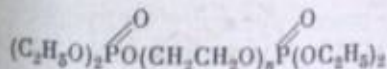
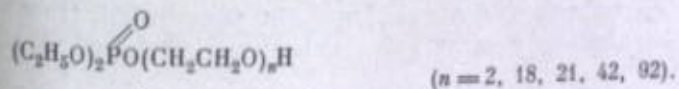
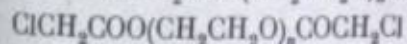
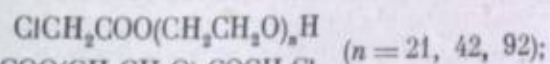
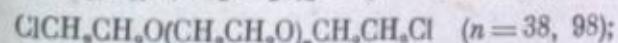
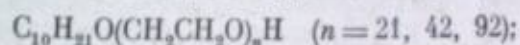


Рис. 2. Зависимости светочувствительности (1) и плотности вуали (2) фотослоев от числа этиленоксидных групп в молекуле ди-(диэтилфосфатов) ПЭГ.

ПЭГ. Очевидно, повышенная плотность вуали вызывается содержащимися в нем примесями. Однако химически однородный индивидуальный ПЭГ-90 также дает значительное увеличение плотности вуали по сравнению с контрольным образцом. Следовательно, вуалирующее действие, вызываемое ПЭГ, является их свойством.

Далее, проведены фотографические исследования производных ПЭГ, содержащих различные концевые группы следующих общих формул:



Из полученных данных следует, что концевые группы исследуемых производных ПЭГ не оказывают существенного влияния на сенсibiliзирующее и вуалирующее действие фотографических эмульсий. В данном

* Очистка производственного образца ПЭГ-100 проводилась с применением 30%-й водородной перекиси и адсорбентов.

IV. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ И ОПТИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ И ПРИ ОСАЖДЕНИИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

А. В. БОРИН, М. В. МИШАКОВА, Т. М. МОШКИНА,
В. М. ГОРОХОВСКИЙ

О СЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕМ И ВУАЛИРУЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Известно [1], что полиэтиленгликоли (ПЭГ) при введении в галогенидо-серебряную фотографическую эмульсию или в слои, находящиеся с ней в контакте, или в проявитель обладают сенсibiliзирующим и одновременно вуалирующим действием.

До настоящего времени нет ясного представления о причинах сенсibiliзирующего и вуалирующего действия ПЭГ. В последние годы работы в этом направлении проводятся более интенсивно. Необходимо отметить работы Вуда по изучению адсорбции ПЭГ на кристаллах галогенида серебра [2], по изучению действия ПЭГ на процессы проявления [3]; работы Хилсона по изучению адсорбции ПЭГ физико-химическими методами [4]; работы Шеберстова и Чураевой [5-7].

Предположения этих авторов о механизме действия ПЭГ подчас противоречивы и требуют дальнейшего изучения этого вопроса.

В нашей работе по изучению действия ПЭГ и их различных производных в фотографическом процессе было обращено внимание на выяснение следующих вопросов:

- 1) вызывается ли повышение плотности вуали галогенидосеребряных эмульсий собственно ПЭГ или примесями в них?
- 2) является ли фотографический эффект, вызываемый ПЭГ, свойством полиэтиленоксидных эфирных групп в молекуле ПЭГ?
- 3) можно ли ожидать аналогичного действия от соединений с другими полимерными цепями?
- 4) каковы возможные причины сенсibiliзирующего и вуалирующего действия ПЭГ?

Для ответов на эти вопросы были проведены сравнительные фотографические исследования различных образцов ПЭГ и их производных. Исследуемые ПЭГ вводили в аммиачную бромидосеребряную эмульсию средней чувствительности, сенсibiliзованную роданидом золота и красителем 5,5'-дизамещенным-9-этилтиакарбодиазанином, применяемым в оптимальной концентрации.

Концентрация ПЭГ в эмульсии составляла $2.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что соответствует оптимальной его концентрации. Испытания образцов проводили по стандартной сенситометрической методике. Сенситограммы проявляли в метолгидрохиноновом проявителе постоянного состава при 20°C .

На рис. 1-6 приведены значения некоторых параметров, вычисленные в процентах по отношению к контрольному образцу, не содержащему ПЭГ.

Нами проведены фотографические исследования различных по чистоте образцов ПЭГ: химически однородного индивидуального ПЭГ-90, Carbowax-4000, очищенного производственного образца ПЭГ-100* и производственного образца ПЭГ-100. Полученные данные показали, что все образцы дают одинаковый прирост светочувствительности, но отличаются по вуалирующему действию.

Как следует из данных рис. 1, производственный образец ПЭГ-100 обладает большим вуалирующим действием по сравнению с другими образцами

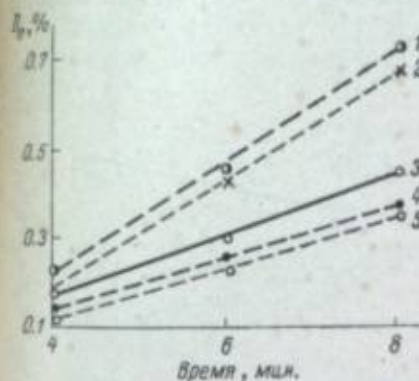


Рис. 1. Зависимости плотности вуали от продолжительности проявленных слоев, содержащих:

1 — производственный ПЭГ-100; 2 — Carbowax-4000; 3 — 90-членный индивидуальный ПЭГ; 4 — Pluronic L-64; 5 — без ПЭГ.

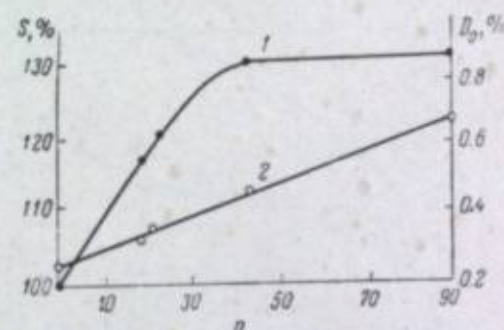
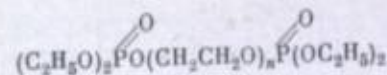
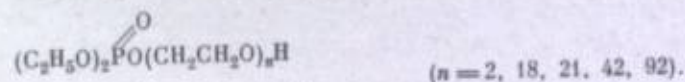
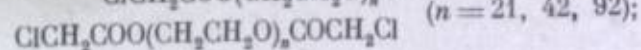
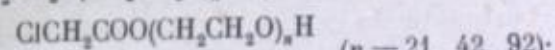
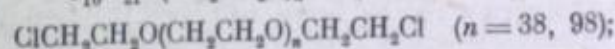
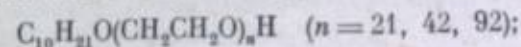


Рис. 2. Зависимости светочувствительности (I) и плотности вуали (2) фотослоев от числа этиленоксидных групп в молекуле ди-(диэтилфосфатов) ПЭГ.

ПЭГ. Очевидно, повышенная плотность вуали вызывается содержащимися в нем примесями. Однако химически однородный индивидуальный ПЭГ-90 также дает значительное увеличение плотности вуали по сравнению с контрольным образцом. Следовательно, вуалирующее действие, вызываемое ПЭГ, является их свойством.

Далее, проведены фотографические исследования производных ПЭГ, содержащие различные концевые группы следующих общих формул:



Из полученных данных следует, что концевые группы исследуемых производных ПЭГ не оказывают существенного влияния на сенсibiliзирующее и вуалирующее действие фотографических эмульсий. В данном

* Очистка производственного образца ПЭГ-100 проводилась с применением 30%-й перекиси водорода и адсорбентов.

случае также наблюдается ранее установленная зависимость сенсibilизирующего и вуалирующего действия ПЭГ от величины их молекулярного веса и числа этиленоксидных групп в молекуле ПЭГ (рис. 2).

Таким образом, как следует из наших данных, фотографический эффект, вызываемый ПЭГ, является свойством полиэтиленоксидных группировок, и концевые группы производных ПЭГ, описанных выше, не оказывают влияния на фотографические свойства галогенидсеребряных эмульсий.

Из патентных данных известно [8], что введение в галогенидсеребряную фотографическую эмульсию производных фенилтиокарбаминовой кислоты приводит к повышению светочувствительности эмульсии.

Можно было предположить, что введение в молекулу ПЭГ концевых фенилтиокарбаминных групп может усилить сенсibilизирующий эффект

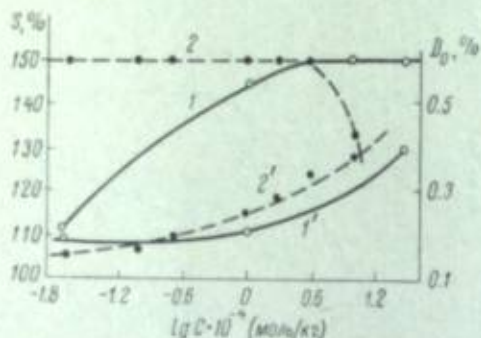


Рис. 3. Зависимости сенсibilизирующего и вуалирующего действия ПЭГ-100 и фенилтиокарбаминного эфира ПЭГ-100 от концентрации их в эмульсии.

1, 1' — светочувствительность и плотность вуали слоя, содержащего ПЭГ-100; 2, 2' — светочувствительность и плотность вуали слоя, содержащего фенилтиокарбамат ПЭГ-100.

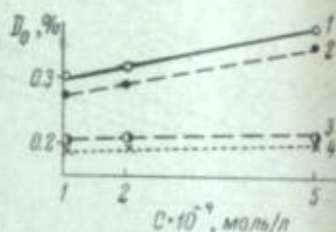
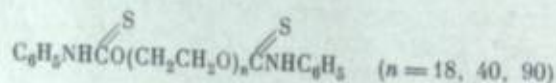


Рис. 4. Зависимости плотности вуали фотослоев от концентрации в эмульсии.

1 — ПЭГ-100 и Pluconic L-68 (2); L-64 (3); L-44 (4).

таких производных. Фотографические исследования фенилтиокарбаминных эфиров ПЭГ общей формулы



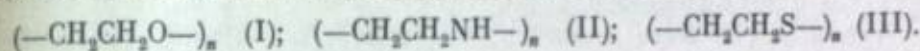
показали, что такие производные ПЭГ обладают большей фотографической активностью по сравнению с исходными ПЭГ соответствующего молекулярного веса. Как видно из рис. 3, исследуемое соединение обладает сенсibilизирующим действием, аналогичным действию ПЭГ-100, но оптимальная сенсibilизация при меньшей плотности вуали наступает для концентраций, во много раз меньших концентрации исходного ПЭГ-100.

Из приведенных данных следует, что введение в молекулу ПЭГ фотографически активных, например фенилтиокарбаминных, групп оказывает специфическое влияние на фотографический эффект ПЭГ. Но и в этом случае эффект обусловлен прежде всего химической природой полиэтиленоксидных групп.

Изменение химической природы этих групп может привести и к изменению фотографических свойств их. Фотографическое исследование сополимеров окиси этилена и окиси пропилена — Pluconic L-44, Pluconic L-64 и Pluconic L-68 — подтвердило высказанное предположение. Образцы исследуемых сополимеров отличались различным содержанием этиленоксидных и пропиленоксидных групп. Установлено, что их сенсibilизирующее действие аналогично сенсibilизирующему действию ПЭГ-100, но Pluconic L-44, имеющий 60% пропиленоксидных групп в молекуле со-

лимера, обладает меньшим вуалирующим действием по сравнению с Pluconic L-68 (имеет в своем составе только 20% пропиленоксидных групп) и по сравнению с ПЭГ-100 (рис. 4). При объяснении полученных результатов в этом случае следует учитывать не только изменение химической структуры, но и, по-видимому, влияние пространственных факторов на свойства таких полимеров.

Для подтверждения вывода, что фотографический эффект ПЭГ связан со свойствами полиэтиленоксидных групп, целесообразно было провести фотографические исследования N- и S-содержащих полимерных аналогов ПЭГ и сопоставить их фотографические свойства со свойствами ПЭГ:



Полиэтиленимины (II) обладают сильно выраженным вуалирующим действием. Так, полиэтиленимин молекулярного веса 1000 даже в очень

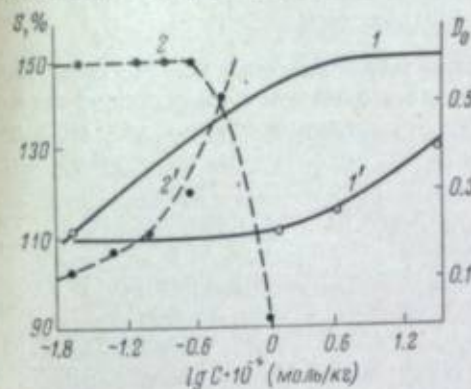


Рис. 5. Зависимости сенсibilизирующего и вуалирующего действия ПЭГ-100 и полиэтиленгликольэтилсульфата с $n=6$ от концентрации их в эмульсии.

1, 1' — светочувствительность и плотность вуали слоя, содержащего ПЭГ-100; 2, 2' — светочувствительность и плотность вуали слоя, содержащего ПЭГ-этилсульфид.

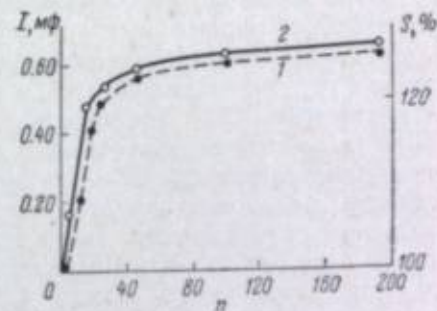
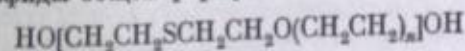


Рис. 6. Зависимость высоты пика десорбции (1) и светочувствительности (2) от числа этиленоксидных групп в молекуле ПЭГ.

малых концентрациях (10^{-5} — 10^{-6} моль/л) дает значительное увеличение плотности вуали.

Полиэтиленсульфиды (III) нерастворимы в воде и имеют очень неприятный запах. Поэтому для исследований были использованы полиэтиленгликольэтилсульфиды общей формулы:



При $n > 4$ такие полимеры растворимы в воде и имеют слабый запах. Результаты фотографических испытаний этих полимеров показали, что они также обладают вуалирующим действием (рис. 5). В концентрациях, аналогичных концентрации ПЭГ-100, исследуемый S-содержащий полимер обладает вуалирующим действием. Однако в меньших концентрациях этот полимер дает такое же увеличение светочувствительности, что и ПЭГ-100, но при меньшей плотности вуали (рис. 5). Приведенные результаты показывают, что фотографические свойства S- и N-содержащих полимерных аналогов ПЭГ резко отличаются от фотографических свойств O-содержащего ПЭГ.

Это можно объяснить, по-видимому, различной склонностью таких соединений к донорно-акцепторному взаимодействию. Полиэтиленгликоли и их эфиры, полипропиленгликоли и их аналоги способны образовывать

комплексы (типа оксониевых соединений) с различными акцепторами. Возможным акцептором, с которым эти соединения могут взаимодействовать в фотографическом процессе, является ион серебра. Наши опыты, проведенные с реактивом Толленса (реакция серебряного зеркала) и химически однородным индивидуальным ПЭГ-90 и очищенным образцом ПЭГ-100, свидетельствуют об их взаимодействии. Полученные экспериментальные данные позволяют высказать предположение, что причиной вуалирующего действия ПЭГ является донорно-акцепторное взаимодействие ПЭГ при их адсорбции на микрокристаллах галогенида серебра.

Вуд [3] при изучении адсорбции ПЭГ на кристаллах бромида серебра приходит к аналогичным выводам.

Хилсоном [4] было показано, что некоторые ПЭГ (Carbowax-300, Carbowax-600) обладают поверхностной активностью, что приводит к их адсорбции на ртутном капельном электроде. Им было высказано предположение, что адсорбция ПЭГ происходит на поверхности ртути ориентированным диполем $-\overset{+3}{\text{C}}\text{H}_2\overset{-2}{\text{C}}\text{H}_2\text{O}-$.

Нами была изучена адсорбция химически однородных индивидуальных ПЭГ различного молекулярного веса методом многоимпульсной осциллографической полярографии на ртутном капельном электроде. Было показано [9], что осциллополярограммы имеют характерные пики десорбции, свойственные ПАВ. Увеличение числа этиленоксидных групп в молекуле ПЭГ соответствует возрастанию адсорбции ПЭГ на поверхности ртути, но до определенного числа этиленоксидных групп. ПЭГ с $n > 42$, по-видимому, полностью заполняют двойной электрический слой на ртутной капле, и с увеличением числа этиленоксидных групп до $n=186$ высоты пиков десорбции не изменяются (рис. 6). Следовательно, существует определенная зависимость между адсорбцией и величиной молекулярного веса полиэтиленгликолей. Сопоставление на рис. 6 зависимости адсорбционных характеристик и сенсibilизирующего действия от молекулярного веса ПЭГ показывает их аналогию. Как адсорбция, так и светочувствительность растут с увеличением молекулярного веса, однако до определенного предела [10]. Эти результаты дают основание предполагать зависимость сенсibilизирующего действия ПЭГ от их адсорбции на центрах скрытого изображения (допуская близость энергии адсорбции ПЭГ на ртути и на серебре).

Согласно полученным данным, ПЭГ, подобно катионным ПАВ, сильнее адсорбируется на отрицательно заряженной поверхности, что свидетельствует о дипольной ориентации молекул ПЭГ при их адсорбции. Наши данные находятся в соответствии с данными, полученными Хилсоном [4].

Таким образом, на основании полученных результатов можно высказать предположение о возможных причинах сенсibilизирующего и вуалирующего действия ПЭГ, включающих представления о донорно-акцепторном взаимодействии ПЭГ с ионами серебра на поверхности микрокристаллов галогенида серебра и об адсорбции ПЭГ на центрах скрытого изображения.

Авторы выражают благодарность Г. П. Крупнову за синтез фенилтиокарбаминных эфиров ПЭГ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н. В. Макаров и др., Усп. научн. фотогр., 1966, 11, 85.
- [2] Н. W. Wood, J. Phot. Sci., 1964, 12, 5.
- [3] Н. W. Wood, там же, 1965, 13, 39.
- [4] P. J. Nilson, там же, 1963, 11, 225.
- [5] А. М. Чураева, А. И. Рыбникова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1961, 6, 139.
- [6] А. М. Чураева, В. И. Шеберстов, там же, 1963, 8, 212.

- [7] А. М. Чураева, В. И. Шеберстов, О. В. Попова, там же, 1964, 9, 122.
- [8] Пат. США 2937090.
- [9] В. М. Гороховский, А. М. Галимова, Т. М. Мошкина, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1966, 11, 139.
- [10] А. В. Борин и др., там же, 1963, 8, 210.

В. О. ИВАНОВ, Г. П. ЛИЗУНОВА, В. В. ТИТОВА

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ СМАЧИВАЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ОПТИЧЕСКУЮ СЕНСИБИЛИЗАЦИЮ И СОХРАНЯЕМОСТЬ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОТОВОГО СЛОЯ

В технологии производства современных кинофотоматериалов широкое применение нашли смачивающие вещества, вводимые в эмульсию для улучшения растекания ее на поверхности движущейся подложки при поливе. Смачивающие вещества, будучи поверхностно-активными добавками, не могут не оказывать влияния на эффективность оптической сенсibilизации. Однако в научно-технической литературе на этот счет имеются противоречивые сведения. С одной стороны, фототехнологам широко известны факты подавления оптической сенсibilизации анионоактивными смачивающими веществами, содержащими в качестве полярной группы сульфогруппу [1]. С другой стороны, многие из смачивающих веществ, и в том числе натриевая соль диэтилгексилового эфира сульфоянтарной кислоты, запатентованы рядом авторов как активаторы оптической сенсibilизации [2, 3].

В данной работе приводятся результаты исследования смачивающих веществ, рекомендованных к применению как при кюветном, так и экструзионном способах нанесения слоев:

- 1) Na-Соль дибутил-нафталин-1-сульфокислоты (СВ-101);
- 2) Na-Соль ди- α -этилгексилового эфира сульфоянтарной кислоты (СВ-102);
- 3) динатриевая соль алкениллантарных кислот (СВ-103);
- 4) полигликолевый эфир изооктилфенола (СВ-105);
- 5) дикалиевая соль диэфира смеси октаглицеридов алкиллантарных кислот (СВ-133);
- 6) динатриевая соль диэтилового эфира m - γ -децилоксипропил- n (сульфосукциноил) аспарагиновой кислоты (СВ-1147).

В работе использовали бромодосеребряную аммиачную эмульсию средней чувствительности, сенсibilизированную одним из следующих красителей.

- I. 3,3'-Диэтил-5,5'-диметилтиодиазол(1,3,4)-карбоцианиниодид;
- II. 3,3'-Диметил-4,5,4',5'-дibenзо-9-этилтиакарбоцианинхлорид;
- III. 5,5'-Дизамещенный-9-этилтиакарбоцианиниодид;
- IV. 3,3',9-Триэтил-5,5'-дифенилоксакарбоцианиннитрат.

В зависимости от способности к полимеризации на поверхности твердой фазы указанные сенсibilизаторы условно можно разделить на две группы: если мезоэтилтиакарбоцианины II, III обладают склонностью к образованию фотохимически активных J -полимеров [4-7], то тиодиазолакарбоцианин, наоборот, является слабо полимеризующимся красителем [8, 9].

В первой части данной работы было рассмотрено поведение водно-желатиновых растворов указанных карбоцианиновых красителей в присутствии смачивающих веществ.

Методика эксперимента и его проведение

Изучение поведения водно-желатиновых растворов исследуемых красителей в присутствии смачивающих веществ проводили по следующей методике. Для окрашивания 0.1% желатиновых растворов применялись 0.1% спиртовые растворы исследуемых красителей, причем количество выбирали в зависимости от конечной молярной концентрации красителя, которую предполагалось установить в растворе.

Смачивающее вещество в виде водного раствора заданной концентрации и величине $pH=6.8 \pm 0.1$ вводили вслед за раствором красителя. После спектрофотометрического исследования, проводившегося с помощью саморегистрирующего спектрофотометра СФ-10, раствор красителя заливали в сосуд с притертой пробкой и помещали в затемненную комнату. Уровень раствора в сосуде помечали специальной меткой. В случае убыли раствора недостаток компенсировали добавкой наиболее летучего компонента (в наших условиях — спирта). По истечении заданного срока хранения исследуемый раствор снова спектрофотометрировали, после чего вновь оставляли в темноте и т. д. Для исключения возможных ошибок каждый опыт производили не менее 2—3 раз, при этом результаты, носящие случайный характер, не учитывали. Спектры поглощения сенсibilизированных фотослоев были получены также на СФ-10 с отражательной пластинкой из напыленной окиси магния по общепринятой методике.

Водные растворы смачивающих веществ вводили в расплавленные при $40^\circ C$ эмульсии после раствора сенсibilизатора. Смачивающий раствор добавляли спустя 20 мин. после выстаивания сенсibilизированной эмульсии. После полуторачасового выстаивания эмульсию поливали на две подсловерованные пленки (из расчета 5 мл на площадь $9 \times 12 \text{ см}^2$), что позволяло получать для каждого случая два параллельных значения характеристик слоя. Высушенные в струе проточного воздуха пленки подвергли испытанию.

Спектрально-сенситометрические испытания фотослоев проводили с помощью спектросенситометра ИСП-73 по общепринятой методике [10] с той лишь разницей, что в качестве фотометра применяли микрофотометр МФ-2, на котором определяли оптическую плотность при освещении сенситограмм направленным пучком света. Общую и эффективную светочувствительность слоев находили по общепринятой методике [11]. Проявление вели в метолгидрохиноновом проявителе УА-2 в течение 8 мин. в термостатированной кювете.

Результаты спектрофотометрических исследований водно-желатиновых растворов красителей I—III приведены на рис. 1. Из рис. 1 следует, что характер изменения спектров поглощения и образование различных полимолекулярных состояний красителей II и III в растворе обуславливается при прочих равных условиях типом введенного смачивающего вещества. Например, при введении в водно-желатиновый раствор красителя II (рис. 1, б) некоторых анионоактивных смачивающих веществ (СВ-101, СВ-102) подавляется способность последнего к образованию J-полимеров. Наоборот, полигликолевый эфир алкилфенолов не оказывает какого-либо действия на спектр поглощения этого красителя в растворе.

Не менее специфично действие смачивающих веществ на спектры поглощения водно-желатиновых растворов красителя III (рис. 1, в). Здесь, например, при введении СВ-1147 возникает ярко выраженная

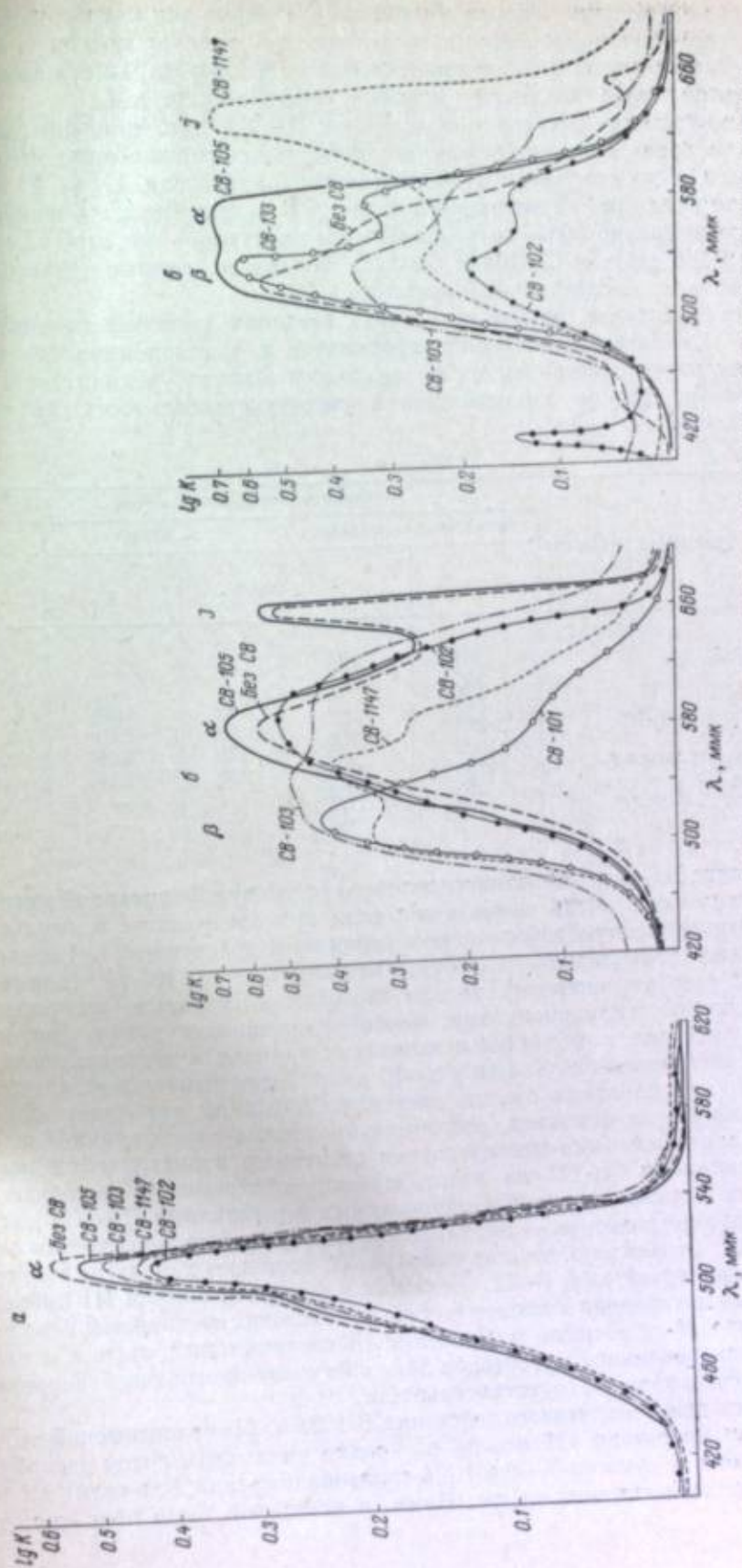


Рис. 1. Кривые поглощения красителей I (а), II (б) и III (в) в водно-желатиновом растворе в присутствии смачивающих веществ. Исходные концентрации (в моль/л): красители — $3.2 \cdot 10^{-4}$ (I) и $4 \cdot 10^{-5}$ (II, III); смачивающих веществ — $2 \cdot 10^{-3}$.

J-полоса поглощения, которая обычно нехарактерна для водных и слабых желатиновых растворов данного красителя. Как следует из рис. 1, а, поверхностно-активные добавки практически не меняют характера спектров поглощения плохо полимеризующегося сенсibilизатора I.

Обесцвечивание растворов красителей II—III при хранении значительно ускоряется в присутствии анионоактивных смачивающих веществ. Так, если у контрольного водного раствора красителя II за 10 суток хранения снижение интенсивности окраски в максимуме поглощения составляло примерно 50%, то у аналогичных растворов красителя, содержащих 0.002 моль/л СВ-101 и СВ-102, за этот же период наблюдалось почти полное обесцвечивание раствора.

Опыты показали, что в результате введения раствора смачивателя СВ-105 в оптически сенсibilизированную и несенсibilизированную эмульсии перед нанесением их на подложку заметно увеличивается как собственная, так и дополнительная светочувствительность эмульсий (см. таблицу).

Добавки, введенные в эмульсию	Фотографические показатели				D _{0.85} , %
	за серым светофильтром		за КС-14		
	S _{0.85} , %	τ	S _{0.85} , %	τ	
Без добавок	300	2.1	—	—	0.04
СВ-105	355	1.9	—	—	0.05
Краситель II	520	2.05	80	1.97	0.11
Краситель II+СВ-105	610	2.2	98	1.90	0.15
Краситель III	1000	2.15	175	2.05	0.13
Краситель III+СВ-105	1150	2.0	190	1.97	0.16
Краситель IV	250	1.87	—	—	0.17
Краситель IV+СВ-105	325	2.11	—	—	0.16

Влияние Na-соли ди-α-этилгексилового эфира сульфоянтарной кислоты на фотоэмульсию очень специфично: если при введении ее в эмульсию, сенсibilизированную дибензокарбоцианиновым красителем, наблюдается повышение эффективной светочувствительности за КС-14 (примерно в 1.5—2 раза от контроля), то при введении в эмульсию, содержащую дизамещенный этилкарбоцианин, наоборот, возникает резкое депрессирующее действие, приводящее в некоторых случаях к падению дополнительной светочувствительности в 8—10 раз и более от исходной. С другой стороны, как показали опыты, введение СВ-102 не оказывает какого-либо влияния на фотослой, сенсibilизированные красителями I и IV.

В дальнейшем было проведено как спектросенситометрическое исследование влияния СВ-102 на распределение спектральной светочувствительности эмульсий, сенсibilизированных красителями I—III, так и спектрофотометрическое — на характер спектрального поглощения этих слоев (рис. 2). Найдено, что введение СВ-102 не меняет характера спектров поглощения красителей I—II, тогда как в случае красителя III происходит резкое подавление в данном случае фотохимически активной J-полосы и усиление M- и H-полос поглощения. В соответствии с этим для слоя, сенсibilизированного красителем III, наступает изменение и характера кривых спектральной чувствительности.

Степень депрессирующего действия СВ-102 на эффект оптической сенсibilизации красителя III можно несколько уменьшить путем адсорбции ионов брома и 5-метил-7-окси-1,3,4-триазинодицилина (ста-соли) на поверхности эмульсионных зерен. Нами, в частности, было показано, что

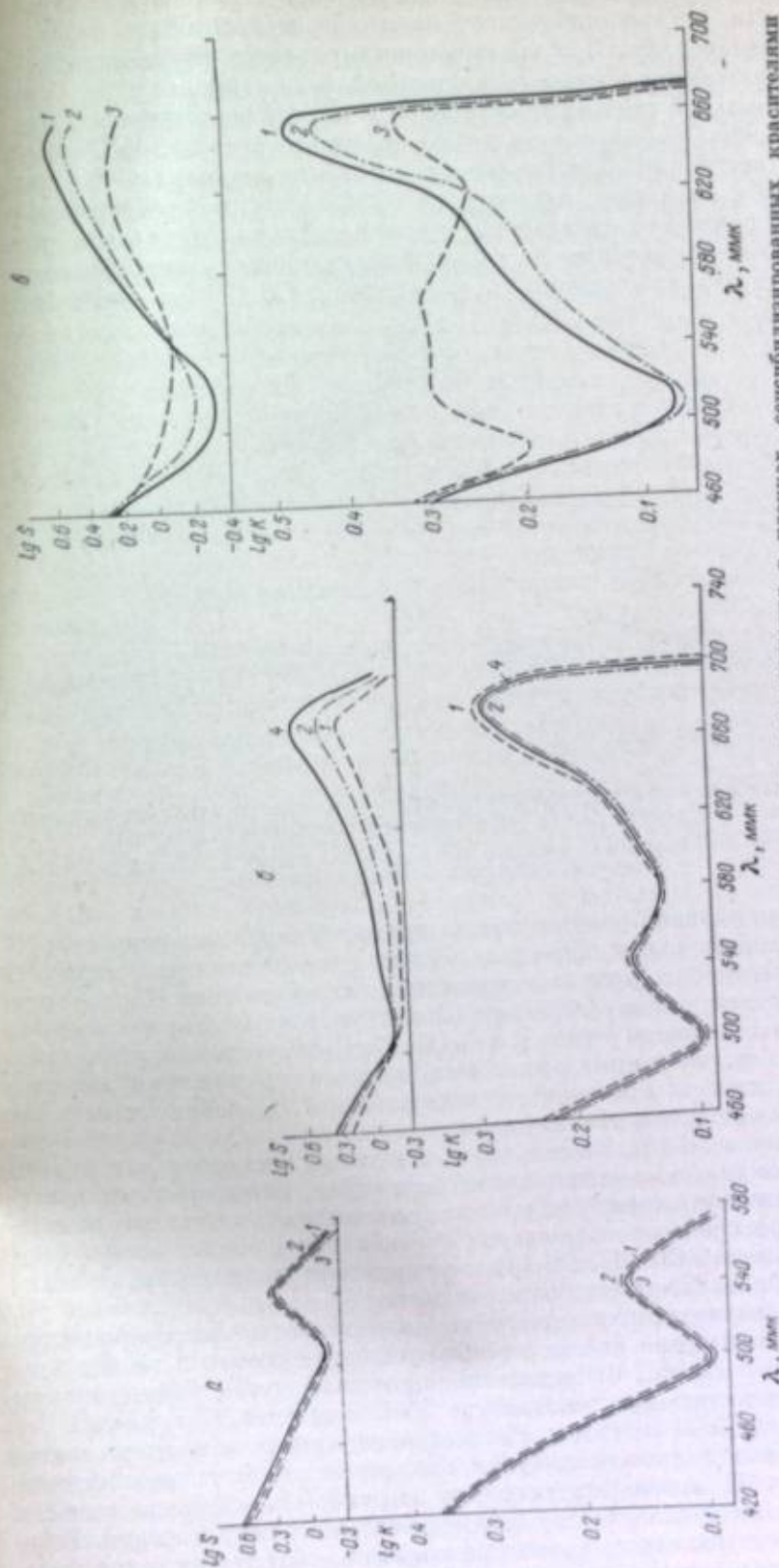


Рис. 2. Кривые распределения спектральной светочувствительности и поглощения в пленках, сенсibilизированных красителями I (а), II (б) и III (в), в присутствии СВ-102. 1 — контрольный опыт, без СВ-102. Концентрация (в моль/л) СВ-102: 2 — 1·10⁻⁴; 3 — 3·10⁻⁴; 4 — 2·10⁻³; 5 — 2·10⁻².

предварительное введение в эмульсию раствора ста-соли в количестве $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, не приостанавливая процесса дезагрегации в целом, несколько замедляет его. При выстаивании эмульсии перед поливом эта разница в поведении красителя на твердой фазе стиралась, но во всех опытах у эмульсий стабилизированной и с низким значением pVg индукционный период, т. е. время до начала заметного разрушения J -полосы, был более длительным. Для увеличения адсорбции стабилизатора раствор его вводили в эмульсию, нагретую до $55^\circ C$. Спектрофотометрирование раствора, полученного центрифугированием сенсibilизированной эмульсии, показало, что, несмотря на сильную дезагрегацию, десорбции дисаэцированного этилтиакарбоданина под влиянием СВ-102 не происходит.

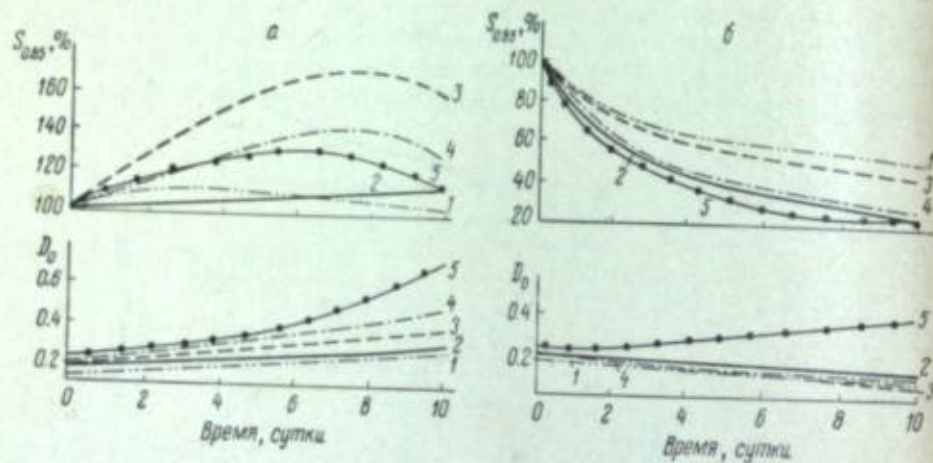


Рис. 3. Кривые изменения светочувствительности и плотности вуали при хранении пленки в термостате ($50^\circ C$) (а) и атмосфере кислорода (12 ат) (б). Исходная концентрация смачивающих веществ $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. 1 — СВ-101; 2 — без СВ; 3 — СВ-102; 4 — СВ-133; 5 — СВ-105.

Вследствие наличия нежелательных примесей натриевая соль сульфокислоты алкилнафталина снижает в той или иной степени эффективность оптической сенсibilизации всех исследованных красителей. По устойчивости к депрессирующему действию СВ-101 указанные сенсibilизаторы могут быть расположены в ряд: I, IV, III, II. Причем степень этого влияния зависит от величины pVg и наличия в эмульсии ста-соли. Так, заметное подавление оптической сенсibilизации красителя III наблюдается лишь при высоких значениях pVg эмульсии.

Так же, как и СВ-102, Na-соль сульфокислоты алкилнафталина, будучи введенная в эмульсию в оптимальном количестве, не десорбирует исследованные сенсibilизаторы; при этом не происходит значительного изменения характера спектров поглощения сенсibilизированных слоев. Смачивающие вещества СВ-103, СВ-133, как показали наши опыты, на оптическую сенсibilизацию влияния не оказывают.

Влияние смачивающих веществ на сохраняемость фотографических свойств было проверено как на сенсibilизированных, так и на несенсibilизированных слоях. Исследование проводили путем выдерживания образцов в термостате при температуре $50^\circ C$ в течение 10 суток и в атмосфере кислорода — 20 суток. Рассматривая кривые изменения светочувствительности и плотности вуали при термостатном и кислородном старении (рис. 3), можно отметить, что введение смачивающих веществ несколько усиливает склонность слоев к нормальному типу старения. Наибольший прирост плотности вуали при старении наблюдается в присутствии СВ-105, наименьший — СВ-101 и СВ-102.

Добавление некоторых смачивающих веществ к слабым желатиновым растворам карбоданиновых красителей, обладающих склонностью к образованию различных полимолекулярных состояний, приводит к возникновению новых полос поглощения, сдвинутых как в коротковолновую, так и в длинноволновую области спектра по отношению к их молекулярным полосам поглощения. Растворы слабо полимеризующихся красителей от добавления исследованных высокомолекулярных веществ характера спектров поглощения не меняют. Возникновение коротковолнового максимума у карбоданиновых красителей в присутствии некоторых анионоактивных смачивающих веществ может быть объяснено следующим образом: положительно заряженные ионы красителя адсорбируются на отрицательно заряженных концевых группах смачивающего вещества. Расстояние между соседними группами обычно $\sim 3-5 \text{ \AA}$, а так как вследствие взаимной нейтрализации зарядов электростатическое отталкивание отсутствует, происходит объединение электронных уровней расположенных рядом молекул красителя, удерживаемых вместе высокомолекулярной подложкой. Образуются частицы коллоидного типа. Возникновение далекого коротковолнового максимума ($\lambda = 420 \text{ мкм}$) у дисаэцированного этилтиакарбоданина в присутствии СВ-102 нами здесь не рассматривалось.

Борин [12] исследовал влияние октадецилполигликолевого эфира, являющегося также поверхностно-активным веществом, на фотографические свойства светочувствительных слоев и высказал предположение, что его сенсibilизирующее действие заключается в активации центров чувствительности. Однако, как показали работы Вуда [13], производные полиэтиленгликолей в гидрохиноновом проявителе вызывают не усиление, а торможение процесса проявления. В наших опытах добавление к эмульсии вещества СВ-105 вызвало аналогичное увеличение как собственной, так и дополнительной светочувствительности слоя. Примерно такой же прирост светочувствительности наблюдается и при введении СВ-105 непосредственно в метоловый проявитель. Можно предположить, что полигликолевый эфир алкилфенолов для рассмотренной системы AgHal—проявитель выступает как катализатор процесса восстановления.

Выше отмечалось, что добавление СВ-102 в эмульсию, сенсibilизированную красителем II, не меняя характера кривых спектрального поглощения слоя, значительно повышает эффективность оптической сенсibilизации. Авторами работ [14, 15] было показано, что повышение сенсibilизирующего действия некоторых красителей в присутствии таких ПАВ объясняется вытеснением с поверхности эмульсионных зерен ионов или соединений, затрудняющих передачу энергии от красителя решетке галогенида серебра, или ориентацией молекул красителя в адсорбционном слое, благоприятствующей процессу передачи энергии.

Повышение эффективности оптической сенсibilизации в нашем случае, видимо, достигается за счет вытеснения ионов брома с поверхности эмульсионных зерен. Косвенным подтверждением этому может служить наблюдаемое снижение прироста эффективной светочувствительности при увеличении pVg среды. Так, если при $pVg = 2.6$ прирост светочувствительности за КС-14 вследствие добавления Na-соли ди- α -этилгексилового эфира сульфоянтарной кислоты составлял 185% по сравнению с контрольным опытом, то при $pVg = 3.1$ и $pVg = 3.8$ он был 90 и 42%.

Как указывалось выше, при введении в эмульсию вещества СВ-101 снижение эффекта оптической сенсibilизации, как правило, не сопровождается значительным изменением характера спектров поглощения красителей. Последнее позволяет сделать предположение, что указанное ПАВ

затрудняет передачу поглощенной сенсibilизатором энергии решетке галогенного серебра.

Проведенная работа позволяет сделать следующие выводы.

1. Образование различных полимолекулярных состояний полимеризующихся карбоцианиновых красителей в растворе обуславливается, при прочих равных условиях, типом введенного смачивающего вещества. Характер спектра поглощения неполимеризующегося красителя в этих условиях изменяется незначительно.

2. Не существует единой картины влияния смачивающих веществ на оптическую сенсibilизацию. Однако снижение сенсibilизирующего действия красителей обуславливается преимущественно как перераспределением агрегатных соединений в адсорбционном слое, так и депрессирующим влиянием смачивающего вещества на передачу поглощенной сенсibilизатором энергии решетке галогенного серебра.

3. Высказано предположение о возможном механизме активирующего действия некоторых из рассмотренных смачивающих веществ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. Л. Зеликман, С. М. Леви. Основы синтеза и полива фотографических эмульсий. Изд. «Искусство», М., 1960, 302.
- [2] С. В. Натансон и др. Авт. свид. СССР № 104783.
- [3] С. В. Натансон и др. Авт. свид. СССР № 104282.
- [4] S. E. Sheppard, Rev. Mod. Phys., 1942, 14, 303.
- [5] С. В. Натансон, М. М. Костина, Тр. НИКФИ, 1960, 40, 50.
- [6] С. В. Натансон, Э. Ф. Клима, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1960, 5, 452; С. В. Натансон, ДАН СССР, 1956, 106, 497.
- [7] С. В. Натансон, Тр. НИКФИ, 1944, 7, вып. 34.
- [8] И. И. Левкоев, Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон, Тр. НИКФИ, 1957, 20, вып. 10, 55.
- [9] М. К. Гречко, С. В. Натансон, М. А. Альперович, сб. «Кинотехника», 1963, 4, 94.
- [10] ГОСТ 2818-45.
- [11] ГОСТ 10691-63.
- [12] А. В. Борин, Тр. НИКФИ, 1960, 37, 117.
- [13] H. W. Wood., J. Phot. Sci., 1961, 9, 84.
- [14] С. В. Натансон, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 362.
- [15] Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон, И. И. Левкоев, Усп. научн. фотогр., 1962, 8, 44.

Н. И. КИРИЛЛОВ, Н. В. ВАСИЛЬЕВА, В. Л. ЗЕЛИКМАН

МЕТОД КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ФОТОЭМУЛЬСИЙ ПУТЕМ ИХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ВЫМОРАЖИВАНИЯ И ОТТАИВАНИЯ

Описанные в литературе и практически используемые различные методы концентрирования твердой фазы фотоэмульсий (центрифугирование, сепарирование, седиментация, высаливание, коагуляция поверхностно-активными и комплексообразующими веществами и др.) [1], а также применение для этого комбинированных способов [2, 3] в ряде случаев не обеспечивают требуемых сенситометрических и гранулометрических свойств фотослоев. Это отражается на аппаратном оформлении технологического процесса, в особенности на условиях его непрерывного ведения. К этому следует добавить и нежелательное введение в эмульсии дополнительных и малоизученных компонентов.

В связи с вышеизложенным для концентрирования фотоэмульсий представляло интерес исследовать возможность применения синерезиса гелей желатины; последний изучали при изоэлектрической точке [4], и, как указывается [5, 6], это явление усиливается при понижении температуры.

Применительно к фотоэмульсиям было показано [7], что при 10°C за счет синерезиса удалялось 10—25% влаги, при этом на получаемые результаты оказывает влияние продолжительность процесса, концентрация желатины, рН эмульсии, степень ее промывки, измельчения и др. В другой работе [8] аналогичные факторы исследовали при 2°C ; при этом максимальное удаление влаги из исходной эмульсии достигало 21%, а при добавлении метанола — 30%. Существенно большее выделение влаги из эмульсии, а именно до 70%, происходит при $-1-2^{\circ}\text{C}$ с легким вымораживанием эмульсии [9].

В настоящей работе был исследован предложенный метод концентрирования фотоэмульсий путем их глубокого вымораживания при низких температурах и последующего оттаивания [10], когда количество удаляемой влаги составляет 90% и более.

Сущность исследуемого метода и условия проведения эксперимента

Исследуемый метод концентрирования твердой фазы фотоэмульсий заключается в том, что исходную эмульсию с небольшим содержанием желатины ($\sim 0.5-1.0\%$) на разных стадиях синтеза вначале замораживают. В наших опытах эмульсии (обычно после эмульсификации или первого созревания) вымораживали в кюветах в течение нескольких часов (часто с вечера до утра, т. е. в течение 10—15 час.) в испарительных камерах холодильников (примерно от -10 до $-20-30^{\circ}\text{C}$). В некоторых случаях эмульсии быстро замораживали (в течение 5—10 мин.) путем заливания тонким слоем (толщиной несколько миллиметров) в предварительно сильно охлажденные металлические или стеклянные кюветы.

Замороженную эмульсию подвергали затем оттаиванию при обычной комнатной температуре ($\sim 20^{\circ}\text{C}$) или несколько повышенной ($\sim 25-30^{\circ}\text{C}$) для ускорения процесса. Для того чтобы во время оттаивания эмульсия не поглощала (или поглощала в меньшей мере) воду, ее размещали небольшими кусками на стенках стеклянных или винилпластовых воронок. Продолжительность такого способа оттаивания эмульсий в разных опытах колебалась от 2—3 до 4—5 час.

В последующих экспериментах оттаивание замороженных эмульсий проводили также путем подачи на них в виде душа холодной воды ($\sim 3-5^{\circ}\text{C}$), при этом куски эмульсии помещали на натянутую марлю, с тем чтобы эмульсия не могла уноситься вместе с водой. Достоинством этого способа является его быстрота, поскольку оттаивание может заканчиваться примерно за 10—15 мин. (и меньше) при одновременной отмывке эмульсии от растворимых солей.

В некоторых опытах для большего концентрирования эмульсий циклы их замораживания и оттаивания повторяли.

Оттаявшие эмульсии подвергали последующему химическому созреванию и поливу, как это предусматривается тем или иным конкретным типом синтезируемых эмульсий. В проводимых опытах осуществляли обычный контроль процесса синтеза эмульсий, а именно определение рН, рВг, содержания серебра, вязкости и др. Микроскопическое исследование синтезированных «прозрачных» эмульсий проводилось с помощью электронного микроскопа, при этом была уточнена методика получения

требуемых препаратов, с тем чтобы во время определений не происходил нежелаемый рост микрокристаллов галогенидов серебра, размер которых соизмерим с размером коллоидных частиц.

Получение концентрированных «прозрачных» эмульсий

В последнее время наблюдается повышенный интерес к применению прозрачных фотографических эмульсий типа липшмановской. Получаемые с этими эмульсиями фотографические слои обладают весьма высокой разрешающей способностью (1000—2000 штр/мм и более). Обычно им присуща высокая контрастность при $S_{0.1-0.2} \approx 0.01-0.001$. Указанные эмульсии применяют в виде специальных фотоленок и пластинок для спектральных целей, для получения различных радиосеток, в голографии и для разных других целей.

Для полива современных «прозрачных» фотослоев оригинальная рецептура липшмановской эмульсии [11, 12] неприемлема, поскольку ее получают при эмульсификации из разбавленных растворов и она содержит небольшое количество серебра. Описанный способ получения «прозрачных» эмульсий для ядерной фотографии при специальных условиях эмульсификации из концентрированных растворов при избытке нитрата серебра [1, 13] является трудновоспроизводимым. Более целесообразно получать «прозрачные» эмульсии из разбавленных растворов с последующим концентрированием их подходящим методом. Добавление для этого в эмульсию поверхностно-активных, комплексообразующих или других веществ следует считать менее выгодным, поскольку процесс происходит при повышенных температурах (когда может происходить рост микрокристаллов и в эмульсию попадают нежелательные компоненты) по сравнению с исследуемым методом вымораживания—оттаивания. Этот процесс проводят при низких температурах, при которых дальнейший рост исключительно мелких исходных частиц становится минимально возможным.

В результате ряда предварительных опытов и изучения условий вымораживания для проводимого лабораторного исследования мы остановились на рецептуре исходных растворов для получения бромоводосеребряных «прозрачных» эмульсий ПЭ-1 и ПЭ-2 с избытком Br^- и Ag^+ -ионов при эмульсификации (табл. 1).

Таблица 1

Рецептура исходных растворов для синтеза прозрачных эмульсий с применением метода вымораживания—оттаивания

Раствор	Эмульсии	
	ПЭ-1 (избыток Br^-)	ПЭ-2 (избыток Ag^+)
Раствор I:		
желатина (20%-й раствор), мл	20	20
вода, мл	280	280
Раствор II:		
желатина (20%-й раствор), мл	20	20
бромид калия, г	2.88	2.28
иодид калия, г	0.28	0.28
гидралинсульфат (0.01%-й раствор), мл	30	30
вода, мл	270	570
Раствор III:		
нитрат серебра, г	4.0	4.0
вода, мл	80	80

Концентрация желатины (~0.8%) при эмульсификации подбиралась экспериментально, исходя из необходимости коллоидной устойчивости твердой фазы эмульсии. При вымораживании возникали характерные «прожилки» в случае недостаточной коллоидной защиты и достаточного концентрирования при вымораживании. В исследовании применяли высокоактивную медленную фотожелатину Казанского желатинового завода, характеризующуюся хорошей вязкостью гелей.

Приготовление прозрачных эмульсий проводили обычным образом — путем сливания исходных растворов в фарфоровом стакане и перемешивания вручную. Вначале при 30—31°С раствор III смешивали с раствором I, а затем полученную смесь при энергичном перемешивании при той же температуре быстро добавляли в раствор II. После эмульсификации эмульсию сразу переливали в кюветы и замораживали при —10—20°С; затем производили оттаивание. В результате в эмульсии содержалось примерно в 10 раз больше серебра, чем в исходной. При синтезе эмульсии ПЭ-2 к оттаявшему образцу добавляли соответствующее количество бромида калия для перевода избытка серебра в бромид (этим устранялась дихроичная вуаль при проявлении). В ряде опытов такую «перезарядку» эмульсии производили также перед ее замораживанием.

Химическую, золотую и оптическую сенсibilизацию оттаявших прозрачных эмульсий производили непосредственно перед их поливом. Оттаявшую эмульсию оставляли в холодильнике при умеренной температуре (~5°С) на несколько часов (для повышения прочности геля), после чего расплавляли при 30—32°С. Затем к ней добавляли 20-й раствор желатины (для достижения требуемой вязкости перед поливом). После этого для химической сенсibilизации к эмульсии добавляли разбавленный раствор тиосульфата натрия и выдерживали ее при 30—32°С в течение 5—10 мин. Далее производили золотую сенсibilизацию (с выдерживанием эмульсии в течение ~5 мин.), а затем — оптическую сенсibilизацию панхроматическим красителем. После введения обычных добавок (поверхностно-активные, дубящие, стабилизирующие компоненты и др.) проводили полив приготовленной таким образом эмульсии на стеклянные пластинки или пленку.

При сенситометрическом испытании получаемые фотослои экспонировали в сенситометре ГОСТ при обычных условиях, но с увеличенной продолжительностью (1 и 10 мин.). Проявляли сенситограммы при обычной температуре (20°С) в предварительно установленных фенидонгидрохиноновых проявителях: 3—6 мин. — в нормальном (фенидон — 0.5, гидрохинон — 7, сульфит натрия (безводный) — 40, сода (безводная) — 20, бромид калия — 3 г, вода — до 1 л) и 0.5—1 мин. — в быстро работающем (фенидон — 7, гидрохинон — 20, сульфит натрия (безводный) — 50, едкий натр — 20, бромид калия — 2.1-фенил-5-меркаптотетразол — 0.01 г, вода — до 1 л). После проявления сенситограммы ополаскивали 1%-м раствором уксусной кислоты, производили фиксирование в слабнокислом фиксирующем растворе, промывали и высушивали.

Нами установлено, что использование вымораживания—оттаивания для концентрирования прозрачных эмульсий дает хорошие результаты. Тот факт, что в исследуемом методе можно в равной мере проводить концентрирование прозрачных эмульсий при эмульсификации и с избытком бромидов, и с избытком нитрата серебра (что обычно применяют, когда необходимо создать условия для возможно малого роста микрокристаллов галогенидов серебра за счет уменьшения их растворимости в условиях применяемой среды), указывает в данном случае на его преимущества сравнительно с другими методами. При этом электронномикроскопическое исследование свидетельствует о возможности получения эмульсионных

микрористаллов достаточно небольших размеров; есть основания для предположения, что они могут быть получены еще меньшими.

Об относительном размере эмульсионных микрористаллов прозрачных эмульсий можно судить при исследовании полных или фотоэмульсионных или пластинок в проходящем и отраженном свете (на темном фоне). Прозрачные и практически бесцветные пленки в проходящем свете с еле заметной мутностью в отраженном свете характеризуются исключительно небольшими размерами эмульсионных микрористаллов (коллоидных частиц). Именно по этой причине такого типа образцы прозрачных пленок и обладают весьма высокой разрешающей способностью.

Ниже приведены примерные данные, характеризующие синтезированные прозрачные эмульсии и полные ими лабораторные образцы пленок.

Эмульсии

Содержание серебра (в пересчете на металлическое), г/л:	
при эмульсификации	2—2.5
после концентрирования	20—30
pH после оттаивания	6—6.5
pBr » »	2.5—3.3

Пленки

Содержание серебра (в пересчете на металлическое), г/м ²	1.5—3
Толщина эмульсионных слоев, мкм	8—15
Светочувствительность (общая) S _{0.2}	Сотые-тысячные доли (лк·сек.) ⁻¹
Коэффициент контрастности	1.5—3 и более
Максимальная оптическая плотность	2—3 и более
Вуаль	0.05—0.20

Эти данные показывают, что в исследуемом методе твердая фаза исходных прозрачных эмульсий концентрируется примерно в 10 раз, что является достаточным для достижения требуемых фотографических и физико-химических показателей фотослоев. При необходимости операции вымораживания и оттаивания могут быть повторены. Полученное значение pBr концентрированных эмульсий (~3) указывает на достаточное отмывание их во время оттаивания от растворимых компонентов.

При проявлении пленок, полных прозрачными эмульсиями, синтезированными с избытком нитрата серебра при эмульсификации, наблюдалась дихроичная вуаль, которая уменьшалась при повышении концентрации 1-фенил-5-меркаптотетразола в обоих применявшихся проявителях (см. выше). Для этих образцов пленок характерны также повышенная контрастность и более высокая максимальная плотность изображения, а также образование видимого почернения при экспонировании.

Опыты показали, что применение золотой сенсibilизации прозрачных эмульсий дает возможность значительно повысить их светочувствительность (в два-три раза и более). Однако необычно высокое повышение светочувствительности прозрачных эмульсий, превышавшее исходную светочувствительность на один-два порядка и более, наблюдалось при их оптической сенсibilизации пахроматическими красителями. Подобные же результаты были получены и в проведенных опытах с оригинальными эмульсиями типа липмановской (без их концентрирования).

Нельзя не отметить значительное влияние на проявление прозрачных пленок состава применяемого проявителя. Так, быстро работающий фенидогидрохиноновый проявитель (см. выше) дает существенно большую светочувствительность по сравнению с нормально работающим. Практически интересные результаты были получены при физическом проявлении (после фиксирования) полученных «прозрачных» пленок.

Применение исследуемого метода для концентрирования обычных мелкозернистых негативных эмульсий

Метод вымораживания—оттаивания фотоэмульсий интересно было применить для концентрирования твердой фазы обычной мелкозернистой безаммиачной негативной эмульсии, для которой твердую фазу после 1-го созревания выделяют центрифугированием. Мы провели ряд опытов с эмульсиями, содержащими после 1-го созревания 0.5—1% желатин. Как и ранее, эмульсии замораживали при $-(10-20)^{\circ}\text{C}$ в кюветах; толщина слоя 2—4 см. Оттаивали замороженные образцы в воронках после предварительного измельчения их на куски размером ~5 см. После подобной обработки исходной эмульсии, содержащей ~0.5% желатин, концентрации последней увеличивалась примерно в ~10 раз; а при концентрации желатин ~1% — примерно в 5 раз или несколько больше. Такое концентрирование данного типа эмульсии при переходе ее ко второму созреванию практически является достаточным.

В сравнительном исследовании мы использовали безаммиачную мелкозернистую негативную эмульсию, содержащую после 10-го созревания ~0.5% желатин; средний размер эмульсионных микрористаллов ~0.2 мкм². Взятую пробу эмульсии делили на две части, в одной из которых твердую фазу концентрировали центрифугированием, с последующей промывкой на роторе центрифуги, диспергированием, химическим созреванием и т. д. Концентрирование другой части достигалось путем последовательного вымораживания и оттаивания; затем полученную концентрированную эмульсию подвергали химическому созреванию и т. д., а также поливу на стеклянные пластинки или пленку в тех же условиях, что и первую часть. Следует отметить, что во втором случае эмульсию

Таблица 2

Сравнительная физико-химическая и гранулометрическая характеристика мелкозернистой негативной безаммиачной эмульсии, синтезированной обычным образом (с центрифугированием) и с применением метода вымораживания—оттаивания

№ опыта	Метод перехода от первого созревания ко второму	Объем эмульсии, л			Готовая эмульсия					
		после 1-го созревания	после концентрирования	во 2-м созревании	pH	pBr	адентропроводность ($\times 10^6$), см ⁻¹ ·см ⁻¹	размеры зерен		
								средний (d), мкм	дисперсия (s), мкм	коэффициент вариации, %
1	Центрифугирование с промывкой на роторе	1.4	Осадок AgHal	0.3	5.7	3.28	2150	0.22	0.19	86
2	Вымораживание—оттаивание с однократной промывкой декантацией	1.2	0.12	0.25	6.0	3.48	4255	0.19	0.17	88
3	Центрифугирование с промывкой на роторе	2.8	Осадок AgHal	0.6	5.85	3.45	2050	0.20	0.18	90
4	Вымораживание—оттаивание с двукратной промывкой декантацией	2.8	0.28	0.6	6.0	3.38	1888	0.23	0.19	83

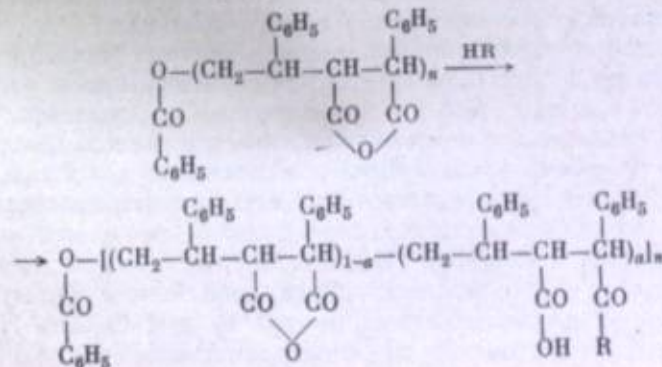
- [1] В. Л. Зеликман, С. М. Леви. Основы синтеза и полива фотографических эмульсий. Изд. «Искусство», М., 1960, 159.
- [2] В. Л. Зеликман, В. А. Дмитриева, А. К. Спиридонов. Авт. свид. СССР № 139192; Бюлл. изобр., 1961, № 12.
- [3] В. Л. Зеликман, В. А. Дмитриева. Авт. свид. СССР № 110670; Бюлл. изобр., 1957, № 24.
- [4] M. Kunitz, J. Gen. Physio., 1928, 12, 289.
- [5] Н. П. Песков, Е. М. Александрова-Прейс. Курс коллоидной химии. М., 1948, 228, 329.
- [6] S. V. Averbusch, Zn. Fiz. Khim., 1939, 13, 675.
- [7] И. А. Новиков, Н. Н. Сомов, Б. Б. Цирлиа, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1967, 12, 390.
- [8] E. V. Gutoff, Phot. Sci. Eng., 1965, 9, 184.
- [9] Пат. ФРГ 1103760.
- [10] Н. И. Кириллов, Н. В. Васильева, В. Л. Зеликман. Авт. свид. СССР № 193921; Бюлл. изобр., 1967, № 7.
- [11] H. E. Ives, Z. wiss. Phot., 1908, 6, 373.
- [12] Е. А. Кириллов. Тонкая структура в спектре поглощения фотохимически окрашенного галлоидного серебра. Изд. АН СССР, М., 1954.
- [13] Н. А. Перфилов и др., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1960, 5, 262.

Г. Н. ЛАШИН

ПРИМЕНЕНИЕ СТИРОМАЛЯ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ

В производстве кинофотоматериалов в последнее время все более значительное место начинают занимать синтетические полимеры, а также продукты совместной полимеризации эквимольных количеств стирола и малеинового ангидрида и их различных производных (для краткости назовем их «стиромалеями»). Эти полимеры предлагают в патентной литературе для фотографических эмульсионных слоев (в качестве частичных заменителей фотожелатин [1], загустителей фотохимической эмульсии [2, 3], полимерных недиффундирующих восстановителей [4] и т. д. и различных вспомогательных слоев — защитных [5], противореольных [6, 7] и подслоев [8]).

Стиромали занимают особое место среди других полимеров вследствие того, что цепочки их макромолекул состоят из правильно чередующихся [9, 10], резко гидрофобных остатков стирола и малеинового ангидрида, степень гидрофильности которых можно изменять в широких пределах посредством химического превращения:



после вымораживания и оттаивания промывали один-два раза декантацией для того, чтобы довести в ней содержание остаточных солей (по показаниям рВг и электропроводности) до нормальных значений.

Приведенные в табл. 2 данные указывают на то, что в обоих сравниваемых методах перехода от первого созревания ко второму получаются практически одинаковые результаты. Повышенную электропроводность эмульсии в опыте 2 можно объяснить недостаточной промывкой, что было учтено в последующих опытах (опыт 4). Степень концентрирования эмульсии, получаемой в методе вымораживания—оттаивания, является вполне достаточной для последующего синтеза эмульсии, поскольку требуемый объем ее во втором созревании примерно в два раза больше, чем после концентрирования. При этом агрегирования эмульсионных микрокристаллов не происходит.

Данные табл. 3 относятся к поливу исследуемых эмульсий на стеклянные пластинки с проведением золотой сенсibilизации и без нее; контрольное проявление сенситограмм проводили обычным образом в метолгидрохиноновом проявителе УП-2.

Таблица 3

Сенситометрическая характеристика оптически несенсибилизированной мелкодисперсной негативной безаммиачной эмульсии, синтезированной обычным образом (с центрифугированием) и с применением метода вымораживания—оттаивания

№ опыта	Метод перехода от первого созревания ко второму	Добавлено раствора роданистого золота, мл/л эмульсии	S _{0,1} , %	γ	D ₀
1	Центрифугирование	0	60	2.20	0.11
2	Вымораживание—оттаивание	1.5	125	2.50	0.12
		0	60	1.82	0.10
3	Центрифугирование	1.5	100	1.67	0.08
		0	38	2.20	0.07
4	Вымораживание—оттаивание	1.5	47	1.90	0.07
		0	45	1.83	0.11
		1.5	100	1.92	0.13

Подобные же результаты были получены и в случае применения оптической сенсibilизации (панхроматическими красителями) сравниваемых эмульсий с поливом их как на стеклянные пластинки, так и на пленку.

Таким образом, можно сделать вывод, что исследуемый метод концентрирования твердой фазы фотоэмульсий путем их вымораживания—оттаивания позволяет получать фотослои с практически такими же сенситометрическими, гранулометрическими и физико-химическими показателями, что и при обычном синтезе этой же эмульсии. Для практического применения исследованного метода наиболее целесообразным представляется быстрое вымораживание тонких слоев эмульсий при низких температурах с последующим их быстрым оттаиванием под душем холодной воды, когда одновременно происходит и достаточная промывка. Важные в данном случае вопросы аппаратного оформления технологического процесса здесь не затрагиваются. Однако полученные результаты указывают на возможность его достаточно простого аппаратного оформления как для условий обычного периодического, так и непрерывного ведения процесса.

где R — OH, OA, OA₁, NHP и т. д. (A и A₁ — алкильная и арильная группы); a — доля прореагировавших ангидридных групп. Нам представлялось целесообразным изучить поведение полимеров этого класса в таких системах, как водный раствор фотографической желатины или расплав желатиновой эмульсии и промежуточная прослойка — подслои; последний предназначен для прочного скрепления гидрофильного фотослоя с резко гидрофобной триацетатцеллюлозной подложкой. Кроме того, изменение коэффициента полимеризации стиромалеи еще в большей мере расширяет возможность направленного выбора их образцов с наиболее подходящими свойствами для того или иного применения в производстве кинофотоматериалов.

Синтез стиромалеи

Наиболее удобным способом получения стиромалеи является сополимеризация эквимольных количеств стирола и малеинового ангидрида в среде ароматических углеводородов, в которых исходные мономеры растворимы, а образующийся сополимер осаждается [2, 6, 9, 11].

Мы синтезировали стиромалеи в бензоле или ксилоле при различных концентрациях мономеров и инициатора и различных температурах [12]. Полученные образцы имели величину характеристической вязкости в пределах 0.13—0.84 дл/г (ацетон, 25°С).

Синтез кислых эфиров и ариламидов стиромалеи описан нами ранее [13—16].

Так как все кислые эфиры и ариламиды синтезировались в растворе при непрерывном механическом перемешивании, то следовало ожидать усредненного, равновероятного превращения ангидридных групп. Действительно, разделение производных стиромалеи путем дробного осаждения этиловым эфиром из ацетоновых растворов показало, что все выделенные фракции и исходный образец практически одинаковы по химическому составу.

Синтезы проводились в мягких условиях при кипячении ацетоновых или ацетонитрильных растворов, поэтому деструкции сополимера не происходило, что подтверждено нами параллельно проведенными опытами с контролем величины характеристической вязкости сополимера.

Исследование стиромалеи в общем водном растворе с фотожелатиной в условиях, близких к эмульсионным

Исследование проводилось в слабощелочной водной среде при pH=8, суммарной концентрации 40 г/л и 41°С по методике, описанной ранее [13, 15].

Смеси растворов стиромалеи и желатины были прозрачны. Вязкость смесей растворов формировалась быстро, в момент смешения, и во всех опытах была неаддитивна. Последнее свидетельствует о каком-то взаимодействии стиромалеи с фотожелатиной в этих условиях.

Если бы происходило образование ковалентных связей между макромолекулами стиромалеи и желатины, то вязкость смеси растворов возрастала бы во времени, чего на самом деле не наблюдается. Мы предположили, что связь между ними обуславливается солеобразованием между кислотными группами сополимера и основными группами желатины. Это предположение подтверждается близким совпадением составов смесей, отвечающих стехиометрическому солеобразованию и максимальной величине неаддитивной вязкости [15], а также тем, что при замене большей части аминогрупп фотожелатины на гидроксильные группы (мы это делали дезаминированием желатины по методу ван Слайка [17]) неаддитивная вязкость смеси растворов резко понижается (рис. 1).

Повышение вязкости смеси растворов вследствие солеобразования возможно лишь в случае возникновения между макромолекулами сополимера и желатины устойчивых, фиксированных солевых связей за счет гидрофобности прилегающих участков макроцепи. Действительно, например, смеси растворов 3',5'-дикарбоксанилина 4-ацетиламинобензойлуксусной кислоты и фотожелатины в этих условиях имеют строго аддитивную вязкость (рис. 2), тогда как с повышением гидрофобности этого кислотного вещества (например, при замене NH₂-остатка на C₁₇H₃₃) возникает заметная неаддитивность вязкости (рис. 2).

Аналогичная закономерность наблюдается при смешении растворов одного и того же образца стиромалеи и низкомолекулярных алифатических аминов, отличающихся степенью гидрофобности: в случае этиламина смесь растворов прозрачна вследствие образования водорастворимой этиламинной соли сополимера, в случае же октиламина происходит обильное осаждение нерастворимой октиламинной соли сополимера. Следует отметить, что молекула октиламина в смысле гидрофобности является близкой моделью фрагмента макромолекулы желатины, несущего аминогруппу. Все это говорит о том, что при смешении растворов

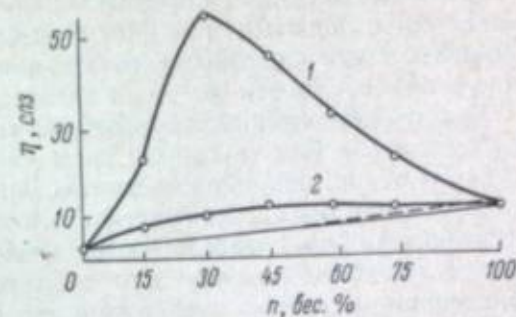


Рис. 1. Влияние дезаминирования желатины на ее взаимодействие с кислым анилидом стиромалеи.

1 — обычная желатина, 2 — дезаминированная желатина. n — содержание стиромалеи в смеси сополимера и желатины.

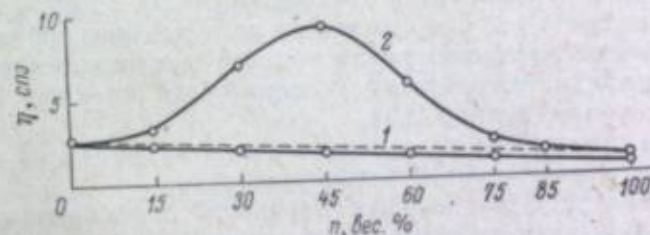


Рис. 2. Влияние степени гидрофобности органической кислоты на ее способность вступать во взаимодействие с желатиной.

1 — 3',5'-дикарбоксанилид 4-ацетиламинобензойлуксусной кислоты; 2 — 3',5'-дикарбоксанилид 4-стеароиламинобензойлуксусной кислоты.

между макромолекулами стиромалеи и желатины возникают парциально нерастворимые солевые сегменты, имеющие тенденцию (и тем большую, чем выше гидрофобность заместителя R в стиромалеях [13]) выделиться из водного раствора в отдельную фазу и образующие узлы межмолекулярного связывания.

Исследование возможности подслаивания триацетатцеллюлозных киноплёнок стиромалеями

В настоящее время в производстве кинофотоматериалов для подслаивания триацетатцеллюлозных киноплёнок применяют фотожелатину, которая имеет следующие основные недостатки: 1) степень мутности желатиновых коацерватов и качество подслаивания заметно колеблются в зави-

симости от типа и партий фотожелатины; 2) приготовление желатинового коацервата в ацетон-спирто-водной среде вызывает необходимость вводить в подслои значительные количества фталевой кислоты (69—70% от веса желатины).

Известны попытки скрепить желатиновый фотослой с триацетатцеллюлозной подложкой за счет химических связей путем поверхностной прививки к ней виниловых мономеров [18], однако такое подслаивание по эффективности уступает желатиновому подслою.

Нам представлялось целесообразным исследовать класс стиромальных полимеров. Их молекулы, как уже указывалось, резко дифильны, и поэтому от них можно ожидать способности прочно скреплять гидрофильный эмульсионный слой с гидрофобной триацетатцеллюлозной подложкой.

Стиромали легко растворяются в ацетоне. В нем растворяется и триацетатцеллюлоза, поэтому для понижения растворяющей способности в ацетоновые растворы необходимо вводить нерастворители триацетатцеллюлозы, такие как метанол, бензол, вода и т. д. Нами были опробованы ацетон-метанольные, ацетон-бензольные и ацетон-метанольно-водные растворы стиромалей.

Испытание стиромальных подслоев в лабораторных условиях проводилось следующим образом. Навеску сополимера растворяли в ацетоне при комнатной температуре. Раствор фильтровали и при перемешивании к нему добавляли метанол или бензол (в случае тройной смеси воду добавляли в последнюю очередь). Раствор заливали в кювету, сделанную из триацетатцеллюлозной пленки, и через 2—3 сек. сливали обратно. Кювету сушили 4 мин. в шкафу при 70°С и затем охлаждали на воздухе при комнатной температуре. Расплавленную фотоэмульсию (38°С) заливали в подслоенную кювету и тотчас сливали обратно. По окончании сливания расплава кювету быстро переворачивали на 180° для выравнивания эмульсионного слоя, затем слой выдерживали 6 мин. в горизонтальном положении при 4±1°С и сушили на воздухе при комнатной температуре. Прочность скрепления эмульсионного слоя с подложкой оценивали шириной участков, на которых эмульсионный слой отделялся от подложки при «косом» разрыве пленки [19].

Наилучшее скрепление эмульсионного слоя с подложкой достигалось в тройном ацетон-метанольно-водном растворе.

Как известно [20], наибольшая прочность скрепления полимерного адгезива с полимерным субстратом наблюдается при некоторой средней, оптимальной величине молекулярного веса адгезивного полимера. Нами были опробованы стиромали с характеристическими вязкостями 0.145, 0.36, 0.49, 0.70 и 0.84 дл/г (ацетон, 25°С, при концентрациях растворов 2, 3, 4, 5 и 8 г/л). В результате найдено, что оптимальная характеристическая вязкость стиромали лежит в пределах 0.49—0.70 дл/г, а оптимальная концентрация раствора стиромального подслоя составляет 4 г/л.

После этого с целью сравнения было проведено подслаивание триацетатцеллюлозной подложки стиромальным и желатиновым подслоями на производственной отливочной машине при скорости полива и режиме его сушки, подобранных для желатиновых подслоев. При этом установлено, что стиромальный подслой обеспечивает скрепление эмульсионного слоя с подложкой такое же прочное, как и лучшие производственные образцы желатинового подслоя (в обоих случаях при «косом» разрыве кинопленки практически не наблюдается отделения эмульсионного слоя от подложки), и что кинопленки со стиромальным подслоем обладают лучшей плоскостностью.

Прямым измерением практически невозможно определить толщину наносимых подслоев. Последние были нами вычислены исходя из концентрации раствора, его расхода, удельного веса нелетучих компонент

и величины покрываемой площади подложки. Оказалось, что стиромальный подслой (0.16 мкм) втрое тоньше желатинового (0.50 мкм).

Представлялось также целесообразным выяснить, не снижают ли эффективность стиромальных подслоев те пластификаторы триацетатцеллюлозы (трифенилфосфат и дибутилфталат), которые могут частично вымываться из подложки при ее набухании в растворе в процессе подслаивания. То, что пластификаторы подложки могут частично вымываться в процессе подслаивания, нами доказано путем обработки поверхности триацетатцеллюлозной подложки ацетон-метанольно-водной смесью (48, 32 и 16 объемн. %) и последующей отгонкой летучих веществ. В остатке получен трифенилфосфат и его раствор в дибутилфталате.

Оказалось, что введение в подслой дибутилфталата или трифенилфосфата в количестве 25 вес. % практически не отражается на эффективности стиромального подслоя и резко снижает прочность скрепления фотослоя с подложкой в случае желатинового подслоя.

Представлялось также интересным проверить, не смогут ли дибутилфталат и трифенилфосфат, введенные в стиромальный подслой в количестве 25 вес. %, настолько размягчить подслой, чтобы последний потерял свою способность [21] передавать хрупкое разрушение эмульсионного слоя гибкой подложке. В действительности же оказалось, что подслои и без них выдерживают практически то же число двойных изгибов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Франц. пат. 764394.
- [2] Англ. пат. 676459.
- [3] Пат. США 2996405.
- [4] Пат. США 2816028.
- [5] Франц. пат. 1099431; Пат. США 2875053.
- [6] Бельг. пат. 552915.
- [7] Англ. пат. 825141; Пат. ФРГ 1035472.
- [8] Пат. ФРГ 1040898; Бельг. пат. 573005.
- [9] T. Alfrey, E. Lavin, J. Am. Chem. Soc., 1945, 67, 2044.
- [10] E. R. Garrett, R. L. Guile, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 4533; J. Drougas, A. Temnick, R. L. Guile, J. Polym. Sci., 1963, A1, 1609; J. D. Terry и др., J. Coll. Sci., 1951, 6, 429.
- [11] R. B. Seymour, F. F. Garris, J. Brannum, Ind. Eng. Chem., 1949, 41, 1509; Пат. США 2286062; 2430313; 2490489; 2843488.
- [12] Г. Н. Лапшин, Высокомолекул. соед., сб. «Карбоциклические полимеры», Изд. АН СССР, М., 1963, 7.
- [13] Г. Н. Лапшин, Высокомолекул. соед., сб. «Химические свойства и модификация полимеров», Изд. АН СССР, М., 1964, 179.
- [14] Г. Н. Лапшин, С. И. Дикин, М. А. Альперович, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 304.
- [15] Г. Н. Лапшин, там же, 1964, 9, 128.
- [16] Г. Н. Лапшин, Высокомолекул. соед., сб. «Амидирование сополимера стирол-малеинового ангидрида с ароматическими аминами», Изд. «Наука», М., 1968, 000.
- [17] А. Н. Михайлов, Химия дубящих веществ и процессов дубления. Изд. Гизлегпром, М., 1953, 73; Губен-Вейль, Методы органической химии. Т. II. Методы анализа. Изд. «Химия», М., 1963, стр. 687.
- [18] С. К. Кудрина. Автореф. канд. дисс. Л., 1966.
- [19] Нем. пат. 697157.
- [20] С. С. Воюцкий, Высокомолекул. соед., 1959, 1, 230.
- [21] И. М. Фридман. Продление жизни кинофильма. Госкиноиздат, М., 1944; Л. В. Розенталь и др., Техн. кино и телевид., 1959, № 12, 12.

РЕФЕРАТЫ

УДК 772.96

Высокомолекулярные соединения и запись информации на термопластических пленках. В. И. Шеберстов, В. И. Успенский, А. И. Бабчин, М. С. Бородин, Ф. З. Джабаров, Ч. А. Максимов. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград, отд., Л., 1972, стр. 3—15.

В статье рассмотрены основные физико-химические аспекты процесса регистрации информации на термопластических пленках. Дана схема записи информации на термопластических пленках и изложены специфические требования к полимерам, используемым в составе термопластических пленок; описаны полимеры приемного слоя этих пленок. Приведено аналитическое выражение характеристической кривой термопластических пленок и обоснована зависимость пороговой величины элементной чувствительности термопластических пленок от предельного напряжения сдвига полимера. В заключительной части статьи описаны принципы записи информации на фототермопластических пленках и приведен состав приемного слоя этих пленок. Табл. — 2, илл. — 5, библи. — 48.

УДК 772.96

Исследование адгезии термопластических слоев к металлизированной поверхности. Г. В. Авдолов, В. В. Лаврентьев, И. А. Малахова, К. С. Успенская, И. В. Козлов. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград, отд., Л., 1972, стр. 16—17.

Сконструировано приспособление, позволяющее исследовать адгезию термопластического слоя и проводящему слою в трехслойной термопластической пленке. Испытан на адгезию прочность ряд полимеров и полимерных композиций, предложенных в качестве носителей термопластической записи. С целью улучшения адгезионных свойств проведены химическая и структурная модификация полистирола. Химическая модификация осуществлялась введением в структурную модификацию эфирных групп при синтезе, структурная — пластификацией полистирола фенолтрибутоксисилоном и м-терфенолом. Показано, что как химической, так и структурной модификацией можно добиться увеличения адгезии полистирола в два раза. Илл. — 3, библи. — 4.

УДК 772.714.3

Физико-химические принципы фотографического процесса на везикулярных пленках и высокомолекулярные соединения для них. И. И. Левков, В. Д. Майборода, В. И. Нагорный, В. И. Успенский, В. И. Шеберстов. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград, отд., Л., 1972, стр. 18—26.

На основании опубликованных литературных данных изложены физико-химические принципы фотографического процесса на везикулярных пленках и дан краткий обзор полимеров, рекомендованных для применения в светочувствительном слое этих пленок. Табл. — 1, илл. — 4, библи. — 41.

УДК 772.714.3

Полимерные композиции, дающие везикулярные изображения. К. С. Лялик, З. А. Говорова, К. А. Ковалева, Ю. Л. Сорри. В сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград, отд., Л., 1972, стр. 28—29.

В качестве пленкообразующего вещества в работе применен поливинилловый спирт. Пленки на его основе эластичны, дают хорошие по градации, с небольшими плотностями, изображения. В качестве светочувствительной компоненты в работе применен нафтохинондиазид-1,2,5-сульфонсодержащая натрия, который устраняет побочную реакцию взаимодействия включен дубитель — глиоксаль. Термическое сшивание светочувствительного слоя было улучшено введением мочевино-формальдегидной смолы. Сенситометрические испытания материала проводили на установке с ультрафиолетовым источником света. Оптические плотности измерялись на микрофотометре МФ-4. В результате исследования установлено влияние различных количеств глиоксала, нафтохинондиазида и мочевиноформальдегидной смолы на фотографические свойства везикулярного изображения и определены оптимальные количества. Табл. — 6.

216

УДК 772.9

Выбор основного полимера для толстых полимерных светочувствительных слоев. К. А. Ковалева, Ю. Л. Сорри. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград, отд., Л., 1972, стр. 29—31.

Предложен способ изготовления толстых светочувствительных слоев с применением в качестве основного полимера сополимера метил- α -метакрилата и метакриловой кислоты. Показано, что сополимер метакриловой кислоты с метил- α -метакрилатом с молярным соотношением 30 : 70 является хорошим кандидатом для толстых светочувствительных слоев. Табл. — 2, библи. — 2.

УДК 772.9

Изменение светочувствительности поливинилпирролидона. К. С. Лялик, К. А. Ковалева, Т. П. Каабан. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград, отд., Л., 1972, стр. 31—34.

В статье предложено изменить регламент синтеза поливинилпирролидона (ПВП) и при сохранении высокого качества светочувствительного полимера сократить время синтеза с 18 до 4 час. Исследование влияния степени этерификации ПВП на его светочувствительность показало, что последние для ПВП с замещением 53 мол.%, незначительно выше, чем у ПВП с замещением 97 мол.%. Растворяются эти замещенные продукты только в пиридине, а это лишает возможность использовать незначительное увеличение светочувствительности на практике. Качество ПВП во многом зависит от свойств поливинилового спирта (ПВС), применяемого при синтезе светочувствительного полимера. Найден, что с увеличением молекулярного веса ПВС растет его светочувствительность. Сделано предположение, что на свойства ПВП влияет еще и стереорегулярность. Табл. — 2, илл. — 3, библи. — 7.

УДК 772.9

Исследование спектральных свойств сенсibilизированного поливинилпирролидона. К. С. Лялик, Г. Л. Гаева. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград, отд., Л., 1972, стр. 34—40.

Для увеличения чувствительности поливинилпирролидона (ПВП) и для сдвига его поглощения в более длинноволновую часть спектра в слой ПВП вводили различные красители. Было исследовано 12 красителей в качестве сенсibilизаторов ПВП. Определяли общую светочувствительность и спектральную чувствительность ПВП с введенными в него красителями в максимуме собственной чувствительности ПВП и в максимуме сенсibilизации. Установлено, что лучшими из испытанных веществ являются метон Михлера и 2-бензоилметил-3-метил-5-нафтолвазолин. Максимум сенсibilизации ПВП совпадает с максимумом поглощения красителя в УФ-области спектра. В области сенсibilизации наблюдается значительный рост коэффициента контрастности $\gamma_1 = 1.5$ по сравнению с $\gamma_1 = 0.1$ — 0.5 в области собственной чувствительности ПВП. Отмечено, что лучше из испытанных сенсibilизаторов имеют в молекуле метонную группу. Табл. — 1, илл. — 3, библи. — 4.

УДК 772.11

Исследование фотографического процесса на светочувствительных слоях из «хромированного» поливинилового спирта. В. А. Вейденбах, Г. Г. Малыгина. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград, отд., Л., 1972, стр. 40—44.

Рассмотрены вопросы об ионном равновесии хромово-кислотной системы и влияния бихромата аммония на ионность водных растворов поливинилового спирта различного происхождения в зависимости от pH. Приведены результаты исследования темнового и фотохимического дубления светочувствительных слоев из «хромированного» поливинилового спирта в зависимости от pH в интервале 2.0—10.0. Обнаружено, что химизм темнового и фотохимического дубления различен. Первый процесс протекает в области pH < 7 и зависит от влажности раствора ПВС. Фотохимическое же дубление не зависит от сорта ПВС, протекает преимущественно в щелочной области и определяется ионным равновесием, которое устанавливается в зависимости от pH природой катиона, хромово-кислотной соли. Илл. — 4, библи. — 19.

УДК 772.664

О некоторых особенностях приемных слоев блендфильма, содержащих бифункциональные полимеры (фиксаторы). С. А. Бонгард, М. И. Вилицкий, А. И. Евдокимов-Скопинский, И. С. Свасокуцкий. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград, отд., Л., 1972, стр. 45—51.

Исследована резкость отрисовки с окрашенной желатиновой рельефной матрицы-миры, имеющей до 90 штрихов, на задубленных желатиновых слоях, содержащих следующие препятствующие диффузии кислотных красителей вещества: хлористый лон-4-винилбензилтриэтиламмоний (I), сополимеры хлористого 4-винилбензилтриэтиламмония (BT) и акриловой кислоты (A) (II) или ее метилового эфира (MA) (III) с различным соотношением BT и A (или MA), а также сополимер BT с 4-метилстиролом (IV). Параллельно исследована относительная прочность закрепления красителей (ОПЗ) в указанных слоях. ОПЗ в слое, сданным «вторичной матрицей», характеризовалась отношением оптических плотностей ее до и после контактирования. Заметное уменьшение резкости отмечено лишь в случае слоев с II, содержащих 40%, и выше звеньев A. Слои с III и IV не дают падения резкости. ОПЗ равномерно убывает по мере увеличения содержания в II и III A или MA, но в случае II — гораздо сильнее. Сравнительные испытания с IV показали, что падение ОПЗ в случае III связано с одной стороны, с увеличением расстояния между аммониевыми группировками, а с другой — с наличием в слое элементарных групп, препятствующих подходу анионов красителей. В случае II падение ОПЗ связано главным образом с непосредственным взаимодействием между карбоксильными и аммониевыми группами, как внутри-, так и межмолекулярным, и образованием бетаиноподобных связей. Табл. — 6, библи. — 3.

217

Влияние некоторых гидроксидов и азотсодержащих низкомолекулярных веществ на структурную вязкость растворов ацетатов целлюлозы. Р. В. Зуева, О. М. Сучкова, А. В. Кошлов, Е. К. Подгородцев. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград. отд., Л., 1972, стр. 104—109.

Для гетерогенных частично омыленных триацетатов целлюлозы показано, что введение низкомолекулярных веществ резко снижает вязкость растворов его в метилхлориде. В полностью этерифицированном триацетате целлюлозы снижение вязкости практически не происходит. Снижение вязкости обусловлено межмолекулярным взаимодействием функциональных групп полимера. В случае частично омыленных триацетатов целлюлозы, осуществляемого ОН-группами в гетерогенных частично омыленных целлюлозах, активное воздействие низкомолекулярных веществ (метанола, бутанола, дигидроксиацетата, метилацетата, ацетона, пиридина и хлороформа) связано, по-видимому, с разрушением водородных связей в локальных скоплениях ОН-групп в цепях молекул полимера. У гомогенных частично омыленных триацетатов целлюлозы количество низкомолекулярных веществ, необходимое для снижения вязкости растворов, соответствует молальному соотношению вещества и ОН-групп ацетата целлюлозы. Такое введение гомогенного ацетата целлюлозы при растворении связано с более равномерным распределением ОН-групп по молекулярным цепям полимера, обусловленным технологией его изготовления. Показано, что наибольший эффект снижения вязкости растворов гетерогенных частично омыленных триацетатов целлюлозы достигается при введении метанола и хлористой соли четвертичного аммониевого основания — триэтилбензиламмонийхлорида. Взаимодействие последнего вещества с активными группами ацетатов целлюлозы обусловлено, по-видимому, атакой азота в катионах этой соли и связано с иным механизмом его действия. Табл. — 2, илл. — 1, библ. — 6.

УДК 771.523.2

Состояние и форма макромолекул ацетатов целлюлозы в разбавленных растворах. И. П. Закурдаева, Е. К. Подгородцев, М. И. Шахмароков. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград. отд., Л., 1972, стр. 109—117.

Изложено исследование разбавленных растворов ацетатов целлюлозы (АЦ) различной степени этерификации в метилхлориде и его смеси с метанолом методами вискозиметрии и светорассеяния. Показано, что при увеличении содержания метанола и растворяющей смеси зависимость характеристик вязкости от концентрации спирта проходит через минимум в области ~4 объема.%, что для клубков макромолекул при указанной радиуса инерции макромолекул АЦ. Уменьшение размеров клубков объясняется разрушением внутримолекулярных водородных связей в чистом метилхлориде ОН-групп не полностью этерифицированного АЦ молекулами метанола, в результате чего скелетная жесткость макромолекулы снижается. При увеличении концентрации метанола в растворяющей смеси происходит все более полная сольватация и размеры клубков макромолекул увеличиваются за счет набухания. При концентрациях спирта выше 24—30 объема.%, макромолекулы АЦ свертываются, так как метанол начинает играть роль осадителя. На основании литературных данных и теоретических представлений, развитых в результате исследования разбавленных растворов АЦ, сделаны некоторые предварительные технологические рекомендации. Табл. — 4, илл. — 5, библ. — 22.

УДК 771.533.2

Влияние смеси пластификаторов, обладающих различным механизмом действия, на деформацию триацетата целлюлозы в широком интервале температур. В. Г. Тимофеева, Е. К. Подгородцев, П. В. Кошлов, Г. Л. Азовцева. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград. отд., Л., 1972, стр. 117—121.

В работе исследована деформация уксуснокислого эфира целлюлозы в широком интервале температур, пластифицированного смесью низкомолекулярных веществ, различно относящихся к полимеру (вызывающих разбухание, набухание и несомещение с ним). Показаны особенности таких систем в отличие от систем полимер—пластификатор. Небольшое количество несовместимого с полимером пластификатора в смеси с более активными пластификаторами, взятыми в постепенной увеличивающейся концентрации, меняет T_g системы по сравнению с той, что получается при самостоятельном действии более активных пластификаторов. В начальной стадии концентраций, когда структурный пластификатор способен при малых концентрациях значительно снизить T_g системы, проявляет только его действие. При повышении концентрации добавок проявляется действие молекулярного пластификатора и пластификатора, совмещающего в себе оба механизма действия, но их активность по сравнению с самостоятельным их действием заторможена благодаря наличию в системе структурного пластификатора. Табл. — 1, илл. — 2, библ. — 2.

УДК 771.513

Место желатин среди полимерных веществ. В. А. Кругли, П. В. Кошлов, А. И. Ундасов. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград. отд., Л., 1972, стр. 122—129.

В работе рассмотрены свойства желатина как полимерного вещества. Показано, что она является полимолекулярной системой и обладает свойствами полимера с достаточно разветвленной структурой и организацией. Наряду со свойствами, присущими всем полимерным соединениям, желатин обладает специфическими особенностями, обусловленными природой и условиями получения этого биополимера. Кроме того, установлено, что желатин является жесткоцепным полимером, температура стеклования которого находится в области 170—185° С, что согласуется с данными, полученными другими способами в ранее опубликованных работах. Показаны особенности в динамике, получении желатина и сделаны выводы о роли этих особенностей в химической устойчивости желатина, формировании структурных форм, что нельзя не учитывать при переработке и использовании желатина как полимерного материала. Илл. — 2, библ. — 35.

УДК 771.513

Фотографическая желатина. Е. А. Зимкин. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград. отд., Л., 1972, стр. 130—136.

В обзоре рассмотрены строение коллагена, превращение его в желатину, строение и свойства последней как компонента фотографической эмульсии. Библ. — 72.

УДК 771.513

Об адсорбции желатин на амальгамных микрокристаллах бромида серебра. Е. А. Зимкин, Н. Ф. Ключевич. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград. отд., Л., 1972, стр. 136—138.

На амальгамных микрокристаллах AgBr (ЭМ) после удаления с них адсорбированной желатиной (ЖТ) нагреванием при 100° С в 10%-м H_2SO_4 с 0.1 моль/л KBr в течение 6 час. и обработкой 1% раствором пепсина и трипсина при pH 3.3 и 7.8 в течение 2 час. при 20—22° С остается преимущественно аспаргиновая кислота. Нагревание при 100° С в 10%-м растворе NaOH в течение 6 час. удалит ЖТ полностью, что подтверждает предположение об адсорбции ЖТ на ЭМ кислотными группами. По данным о строении полипептидных цепей ЖТ вычислены длина звена (сегмента) между точками адсорбции цепи (60 Å) и толщина адсорбционного слоя ЖТ на ЭМ (не менее 20—30 Å). Высказано предположение о возможной конформации цепей ЖТ на поверхности AgBr, придающей последней неполярный характер, что должно понимать стабильность суспензий AgBr в разбавленных растворах. Библ. — 12.

УДК 771.531.021

Устойчивость дисперсий бромида серебра в присутствии желатин и других поверхностно-активных веществ. Т. К. Степанова, С. М. Левин, И. П. Сапог, Л. И. Иванец, Ю. М. Глазман. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград. отд., Л., 1972, стр. 139—144.

Исследовано влияние ряда ионогенных и неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на стабильность эмульсий AgBr. Найдено, что анионные ПАВ вызывают коагуляцию отрицательных эмульсий AgBr независимо от содержания в них избытка ионов брома — вследствие преобладания коагулирующего действия противоионов над стабилизирующим влиянием поверхностно-активных анионов. Те же ПАВ повышают устойчивость эмульсий AgBr, сенсibilизированных желатиной. Выявлено, что поливинилпирролидон (а также смешанные полимеры оксиды этилена и пропилена) при доп. отношении и действии на них электролитов с противоионами разной валентности, механизмы стабилизации, обусловленной в этом случае силами неэлектрического происхождения, окончательно не установлен; он, по-видимому, связан как с гидрофиллизацией поверхности частиц дисперсной фазы так и с энтропийным взаимодействием адсорбированных макромолекул. Показано, что ионогенные ПАВ могут выполнять двойственную функцию — осадителя и стабилизатора эмульсий AgBr. Это определяет целесообразность их использования для осадения и стабилизации фотоэмульсий. Табл. — 5, илл. — 1, библ. — 10.

УДК 771.531.021

Физико-химическая механика желатиновых эмульсионных фотографических слоев. С. М. Левин. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград. отд., Л., 1972, стр. 144—153.

В работе рассмотрены физико-химические свойства желатиновых эмульсионных слоев и процессы их дублирования и пластификации в связи с различными конформационными состояниями молекул желатин в зависимости от температуры. При охлаждении, студении и сушке желатин в ней возникает высокоорганизованная, прочная, но рыхлая структура, которая при набухании легко разрушается. Существенное увеличение прочности и теплоустойчивости, а также уменьшение набухаемости имеет место при дублировании; одновременно с этим существенно увеличивается хрупкость слоя. В связи с тем что количество дубителя, который может быть введено в слой, ограничивается его влиянием на фотохимические свойства эмульсии, степень задубливаемости ограничена. При дублировании на фотохимическими мостичными связями образуются и внутримолекулярные связи; первые из них дублируются в слое. Наиболее рационально осуществлять дублирование в зависимости от концентрации образования студия, когда молекулы желатина развертываются в цепочку, при которой большинство реакционноспособных групп наиболее доступно для взаимодействия с дубителем. Пластифицирование желатиновых эмульсионных слоев наиболее доступно для взаимодействия с дубителем. Пластифицирование слоев дублирования и пластификации эмульсионного слоя следует оба вещества вводить в эмульсионный слой одновременно, а дубитель — во вспомогательный слой для диффузионного дублирования эмульсионного слоя. При сочетании одновременного дублирования и пластификации возрастает и существенно улучшить физико-химические свойства как пленки (многослойной системы), большое практическое значение и должна быть использована в нашей практике. С целью улучшения физико-химических свойств пленки-многослойной системы следует дублировать и пластифицировать эмульсионный слой. Табл. — 12, илл. — 3, библ. — 45.

УДК 771.531.021

Физико-химия нанесения желатиновых фотографических эмульсионных слоев на подложку. С. М. Левин, С. Н. Кочиева, А. Д. Коленова, С. В. Руденко, А. И. Рыбин. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград. отд., Л., 1972, стр. 153—158.

Изучены адсорбционные, смачивающие и антикометные свойства некоторых N-сульфосукцинил-ных производных аспаргиновой кислоты и оксидирированных изооктилфенолов. Определены статические и динамические поверхностные натяжения растворов этих веществ, мембранное натяжение в границе с изололом, критические концентрации антикометного действия и работы смачивания. Установлено, что по совокупности всех вышеуказанных свойств наиболее соответствуют требованиям фотохимических эмульсий динатриевая соль дитиолового эфира N-децилосипропил-7-сульфосукцинил аспаргиновой кислоты и декаэтилглицеролевый эфир изооктилфенола. Табл. — 4, илл. — 3, библ. — 16.

Применение стиромали и его производных при изготовлении кинофотоматериалов. Г. И. Ланин и и. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XVI. Изд-во «Наука», Ленинград. отд., Л., 1972, стр. 211—215.

Сополимер стирол-малеиновый ангидрид и его производные (стиромали), обладающие дифильными свойствами, изучены в гидрофильно-гидрофобных системах применительно к кинофотоматериалам, а именно в общем водном растворе с фотографической желатиной, в условиях, близких к эмульсионным, и в подслое, прослоив между гидрофильным фотослоем и гидрофобной триацетатцеллюлозной подложкой. Показано, что в условиях, близких к эмульсионным, стиромали совместимы с фотографической желатиной. Доказано, что взаимодействие стиромали с желатиной в этих условиях обуславливается образованием между макромолекулами стиромали (за счет их кислотных групп) и желатины (за счет ее основных групп) нерастворимых солевых сегментов, имеющих тенденцию к выделению из водного раствора в отдельную фазу, образующих узлы межмолекулярного сшивания. Проведено исследование по выявлению возможности подслаивания триацетатцеллюлозных киноплёнок стиромалими, молекулы которых резко дифильны. Установлено, что стиромальный подслое обеспечивает сцепление фотослоя с триацетатцеллюлозной подложкой такое же прочное, как и лучшие производственные образцы желатинового подслоя, и что киноплёнки со стиромальным подслоем обладают лучшей плоскостностью. Доказано, что пластификаторы триацетатцеллюлозной подложки (дибутилфталат и трифенилфосфат) могут частично вымываться в процессе подслаивания. Введение в подслое дибутилфталата или трифенилфосфата в количестве 25 вес.%, практически не отражается на эффективности стиромального подслоя и резко снижает прочность сцепления фотослоя с подложкой в случае желатинового подслоя. Выяснено, что стиромальный подслое, содержащий 25 вес.%, дибутилфталата или трифенилфосфата, не теряет при этом своего свойства передавать хрупкое разрушение фотослоя гибкой подложке. Изл. — 2, библи. — 21.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

I. Высокомолекулярные соединения в фотографических процессах без галогенидов серебра

В. И. Шеберстов, В. И. Успенский, А. И. Бабчин, М. С. Бородкина, Ф. З. Джабаров, Ч. А. Максимова. Высокомолекулярные соединения и запись информации на термопластических пленках	3
Г. В. Авиллов, В. В. Лаврентьев, И. А. Малахова, К. С. Успенская, П. В. Козлов. Исследование адгезии термопластических слоев к металлизированной поверхности	16
И. И. Левкоев, В. Д. Майборода, В. И. Нагорный, В. И. Успенский, В. И. Шеберстов. Физико-химические принципы фотографического процесса на везикулярных пленках и высокомолекулярные соединения для них	18
К. С. Ляликов, Э. А. Говоркова, К. А. Ковалева, Ю. Л. Сорри. Полимерные композиции, дающие везикулярные изображения	26
К. А. Ковалева. Подбор основного полимера для толстых полимерных светочувствительных слоев	29
К. С. Ляликов, К. А. Ковалева, Т. П. Казбан. Исследование светочувствительности поливинилцианамата	31
К. С. Ляликов, Г. Л. Гаева. Исследование спектральных свойств сенсibilизированного поливинилцианамата	34
В. А. Вейденбах, Г. Г. Малыгина. Исследование фотографического процесса на светочувствительных слоях из «хромированного» поливинилового спирта	40
С. А. Бонгард, М. И. Виноцкая, А. Н. Евдокимов-Скопникский, Н. С. Спасокукоцкий. О некоторых особенностях приемных слоев blankфильма, содержащих бифункциональные полимеры (фиксаторы)	45
С. А. Бонгард, Н. В. Пругло, Н. С. Спасокукоцкий. Преимущества применения полимерных оснований в качестве фиксаторов в гидротипии	51

II. Высокомолекулярные соединения для основы и вспомогательных слоев фотографических материалов

Е. К. Подгорецкий. Пути технического развития производства основы кинофотоматериалов	59
П. В. Козлов, А. Н. Перевелкин. Влияние химического строения на структуру и механические свойства поликарбонатных пленок и возможность их использования для подложки кинофотоматериалов	64

	Стр.
Р. А. Сорокина, Б. Н. Коростылев, Т. М. Мошкина, В. А. Андрианов. Способы повышения адгезии фотографических слоев к полиэтилентерефталатным пленкам	78
Б. Н. Коростылев, Р. А. Сорокина, В. В. Иванова. Исследование релаксационных процессов в полиэтилентерефталатных пленках	83
Т. Б. Коротаяева, П. В. Козлов, В. А. Холлер. Исследование кристаллизации полиэтилентерефталата	87
А. М. Болотовская, Г. П. Крупнов, Л. А. Костюкова, И. Я. Ковшова, Л. С. Шмелева. Исследование антистатических свойств лаковых покрытий на основе четвертичных солей поливинилпирридинол	92
Г. И. Брагинский, Э. Л. Аким, А. М. Сталевич, В. П. Романенко, О. С. Хасиева. Исследование возможности применения ацетилированной оксигидроксицеллюлозы в качестве пленкообразующего вещества для основы кинофотопленок	96
Л. А. Семенова, Т. М. Мошкина, Г. П. Крупнов. Пластификации триацетатцеллюлозных пленок эфирами β -кетокислот	101
Р. В. Зуева, О. М. Сучкова, П. В. Козлов, Е. К. Подгородецкий. Влияние некоторых гидроксил- и азотсодержащих низкомолекулярных веществ на структурную вязкость растворов ацетатов целлюлозы	104
Н. П. Закурдаева, Е. К. Подгородецкий, М. И. Шахпаронов. Состояние и форма макромолекул ацетатов целлюлозы в разбавленных растворах	109
В. Г. Тимофеева, Е. К. Подгородецкий, П. В. Козлов, Г. Л. Азовцева. Влияние смеси пластификаторов, обладающих различным механизмом действия, на деформацию триацетата целлюлозы в широком интервале температур	117

III. Фотографическая желатина и ее заменители.
Физическая химия желатиновых слоев.
Дубление эмульсионных слоев

В. А. Каргин, П. В. Козлов, А. И. Ундзенас. Место желатини среди полимерных веществ	122
Е. А. Зимкин. Фотографическая желатина	130
Е. А. Зимкин, В. Ф. Ключевич. Об адсорбции желатини на эмульсионных микрокристаллах бромида серебра	136
Т. К. Степанова, С. М. Леви, И. П. Сапов, Л. И. Иванец, Ю. М. Глазман. Устойчивость дисперсий бромида серебра в присутствии желатини и других поверхностно-активных веществ	139
С. М. Леви. Физико-химическая механика желатиновых эмульсионных фотографических слоев	144
С. М. Леви, С. Н. Кочнева, А. Д. Копенина, С. В. Руденко, А. И. Рыбникова, О. К. Смирнов. Физико-химия нанесения желатиновых фотографических эмульсионных слоев на подложку	153
В. Г. Сыромитников, В. Я. Починок, И. П. Федорова, И. А. Ольшевская. О взаимодействии полимеров с фотографической желатиной	158
В. И. Захаров, Н. Р. Новикова, Н. А. Перфилов, Е. В. Фадина. Ядерные фотографические эмульсии с полной заменой желатини на синтетические полимеры	161
Л. В. Розенталь, О. М. Сучкова, С. М. Леви, О. К. Смирнов, В. Б. Вайнер. Термомеханические исследования желатиновых слоев	167
Т. В. Рыжкова. Изучение взаимодействия дубящих веществ с желатиной методом потенциометрического титрования	171

	Стр.
М. С. Остриков, С. М. Леви, Т. П. Духинна, С. Н. Кочнева, Ю. Н. Обухов. Изменение физико-механических свойств задубленных эмульсионных слоев в процессе сушки	173
З. Я. Пассова, Я. З. Зайденберг. К вопросу о дублении фотобумажных эмульсий	182
И. М. Фридман. О физико-механических свойствах и механизме разрушения кинофотоматериалов как пленочных систем	185

IV. Высокомолекулярные соединения при химической и оптической сенсibilизации и при осаждении твердой фазы фотографических эмульсий

А. В. Борин, М. В. Мишакова, Т. М. Мошкина, В. М. Гороховский. О сенсibilизирующем и вуалирующем действии полиэтиленгликолей и их производных	192
В. О. Иванов, Г. П. Лизунова, В. В. Титова. Влияние некоторых смачивающих веществ на оптическую сенсibilизацию и сохрвляемость фотографических свойств готового слоя	197
Н. И. Кириллов, Н. В. Васильева, В. Л. Зеликман. Метод концентрирования твердой фазы фотоэмульсий путем их последовательного вымораживания и оттаивания	204
Г. Н. Лаишин. Применение стиромала и его производных при изготовлении кинофотоматериалов	211
Рефераты	216

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ
Том XVI

Высокомолекулярные соединения
в фотографических процессах

Утверждено к печати
Комиссией по химии фотографических процессов
АН СССР

Редактор издательства В. А. Станевич
Технический редактор Г. А. Смирнова
Корректоры Н. В. Лихарева и Т. Г. Эдельман

Сдано в набор 2/VI 1972 г. Подписано к печати 22/XI 1972 г.
Формат бумаги 70 × 108^{1/16}. Бумага № 2. Печ. л. 14.25—19.95 усл. печ. л.
Уч.-изд. л. 21.20. Изд. № 4193. Тип. зан. № 1150. М-10457.
Тираж 1000. Цена 2 р. 12 к.

Ленинградское отделение издательства «Наука»
199164, Ленинград, Менделеевская линия, д. 1

1-я тип. издательства «Наука»
199034, Ленинград, 9 линия, д. 12

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
76	10 сверху	не жесткость поли- мерной цепи, невозможность из полимера I	не жесткость поли- мерной цепи, а невозможность из полимера II
76	16 снизу		$dn/d\psi$
111	3 »	$dn/d\varphi$	
143	19, 20 сверху	сенсбилизированные полей	сенсбилизированные азолей
143	35 »		

Успехи научной фотографии, т. XVI

2 р. 12 к.