

7-137
10

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ
НАУЧНОЙ
ФОТОГРАФИИ

XVIII

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
КОМИССИЯ ПО ХИМИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

Том XVIII

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ
НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1977

772 11336 468772
У781 Успехи научной
фотографии. т. 23.
М., 1977 1-60

468772

Сборник посвящен развитию основных направлений в области фотографических процессов. Рассмотрены перспективы исследований в области продуктов тонкого органического синтеза для фотографических средств регистрации информации, развития фотографических процессов на бессеребряных приемных слоях и др. Обсуждены особенности модификации свойств фотографической желатины и многослойных пленочных систем, содержащих желатиновые слои.

Сборник предназначен для широкого круга специалистов, работающих в области химии фотографических процессов.

Редакционная коллегия:

члены-корреспонденты АН СССР К. В. ЧИБИСОВ и И. И. ЛЕВКОЕВ,
доктор технических наук профессор В. И. ШЕБЕРСТОВ
(ответственный редактор),
доктор технических наук профессор П. В. КОЗЛОВ,
доктор технических наук К. В. ВЕНДРОВСКИЙ,
кандидат физико-математических наук Т. Д. СЛАВНОВА
(ответственный секретарь),
кандидат технических наук С. А. НЕДУЖИЯ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник серии «Успехи научной фотографии» (том XVIII) посвящен перспективам развития основных научных направлений в области фотографических процессов. Статьи первой части сборника представляют собой переработанные и дополненные доклады, прочитанные на состоявшейся с 16 по 18 декабря 1974 г. в Москве Конференции по перспективам развития важнейших научных направлений в области химии фотографических процессов (конференция была созвана Комиссией по химии фотографических процессов АН СССР при участии Всесоюзного государственного научно-исследовательского и проектного института химико-фотографической промышленности и Всесоюзного научно-исследовательского кинофотоинститута).

Сборник открывается статьей члена-корреспондента АН СССР И. И. Левкоева и кандидата химических наук М. А. Альперовича, где рассмотрены перспективы развития исследований в области продуктов тонкого органического синтеза для фотографических средств регистрации информации. Значение материалов, изложенных в этой статье, обусловлено тем, что основные показатели кинофотослоев зависят от специальных веществ — продуктов тонкого органического синтеза, которые используются как при изготовлении светочувствительных слоев, так и при их химико-фотографической обработке.

Далее следуют пять статей, посвященных процессам записи изобразительной информации на бессеребряных приемных слоях. Большое внимание, уделенное в сборнике этим процессам, объективно соответствует основной направленности исследований в области современных фотографических процессов, поскольку внимание фотохимиков и других ученых, работающих в области теоретических и прикладных проблем фотографии, за последние годы все больше направлено в сторону поисков и разработки бессеребряных светочувствительных систем с целью использования их как средства регистрации фотографическими методами изобразительной информации.

В первой из этих статей (профессора В. И. Шеберстова) рассмотрены основные тенденции и перспективы развития фотографических процессов на бессеребряных приемных слоях. Как видно из представленных здесь материалов, интенсивное развитие в настоящее время процессов на бессеребряных слоях обусловлено не только (и не столько) стремлением к экономии драгоценного металла — серебра, но и рядом специфических достоинств этих новых процессов, в первую очередь их оперативностью, возможностью использования некоторых из них для отображения информации на экране в реальном масштабе времени, возможностями сильной миниатюризации изображений, использования этих процессов в научных исследованиях (в частности, для регистрации излучений далекой инфракрасной области спектра) и др.; широкое применение процессы на бессеребряных слоях нашли в репрографии.

Следующая статья (кандидата химических наук М. М. Орешина) посвящена состоянию исследований и перспективам развития диазотипии, процессу, находящему широкое применение при размножении технической и чертежно-графической документации, а также в ряде других областей; здесь указано, что дальнейшее развитие диазотипии связано с решением двух коренных проблем: с расширением спектральной чувствительности диазоматериалов и с повышением их интегральной чувствительности; возможные пути решения этих проблем обсуждаются в статье.



I. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ОСНОВНЫХ НАУЧНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ В ОБЛАСТИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

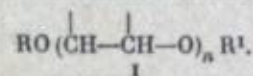
И. И. Левков, М. А. Альперович

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ПРОДУКТОВ ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СРЕДСТВ РЕГИСТРАЦИИ ИНФОРМАЦИИ

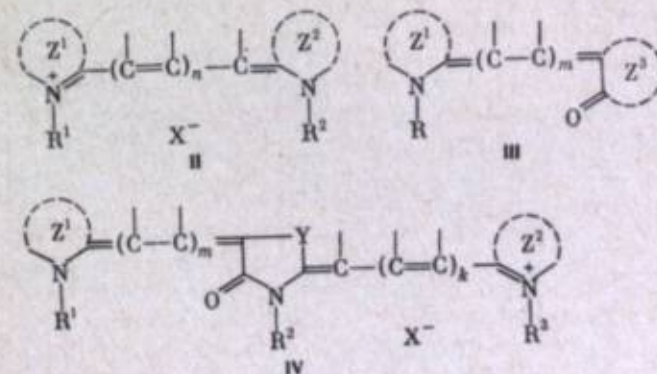
Продукты тонкого органического синтеза находят широкое применение для получения и обработки различных фотографических средств регистрации информации (ФСРИ). Без использования сложных органических соединений невозможно производство современных черно-белых и цветных галогеносеребряных кинофотоматериалов; на их превращениях основаны перспективные бессеребряные фотографические процессы.

Основные характеристики ФСРИ — величина и спектральное распределение чувствительности, разрешающая способность, сохраняемость, цвето-передача, физико-механические свойства, скорость обработки, резкость и стабильность получаемых изображений и другие — в большой и часто в решающей степени определяются строением и свойствами применяемых специальных органических веществ. Назначение этих веществ весьма многообразно. Так, при производстве и обработке современных галогеносеребряных фотографических материалов применяются органические вещества более 25 назначений [1]. Они принадлежат к самым различным классам органических соединений.

Чтобы повысить светочувствительность фотоэмульсий, используют химические сенсibilизаторы. К ним относятся замещенные тиомочевины [2], полиалкиленгликолевые эфиры и их производные (I) [3]:



Для очувствления фотоэмульсий к заданным частям спектра в них вводятся спектральные сенсibilизаторы — полиметиновые красители, в основном симметричные и несимметричные цианины (II), мероцианины (III) и родоцианины (IV) [4]:



Тенденция развития весьма перспективных, но технологически еще мало разработанных процессов с органическими фотохромными соединениями и с необратимыми светочувствительными регистрирующими средами посвящена статья кандидата химических наук В. А. Барачевского.

Процессы магнитной записи изображений, рассматриваемые в статье кандидата технических наук Ю. А. Василевского, играют все возрастающую роль как в телевидении, так и в собственно кинематографии; магнитная видеозапись широко применяется и в научных исследованиях, где особенно ценна возможность немедленного воспроизведения записи; однако наиболее широки перспективы применения магнитной видеозаписи в так называемом кассетном кино (индивидуальное применение кассет с видеозаписями художественных и хроникальных фильмов, спектаклей, учебных программ и т. п.).

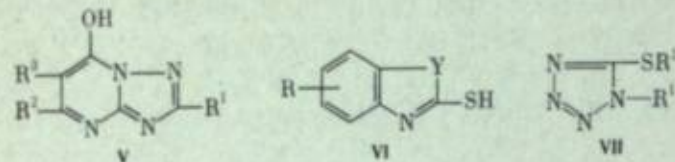
Научно-технические проблемы и перспективы гидротипной печати цветных фильмов, излагаемые в статье кандидата химических наук С. А. Бонгарда, представляют актуальный интерес в связи с намечаемым практически полным переходом советской кинематографии на производство и показ цветных фильмов и связанным с этим резким возрастанием их общего тиража, в силу чего возрастает перспективность широкого промышленного внедрения гидротипного способа печати цветных фильмов.

В заключительной части первого раздела сборника помещен обзор современного развития процессов химико-фотографической обработки кинофотоматериалов (профессора Н. И. Кириллова) и статья, обобщающая проблемы оценки резкостных свойств кинофотоматериалов (доктора технических наук К. В. Вендровского).

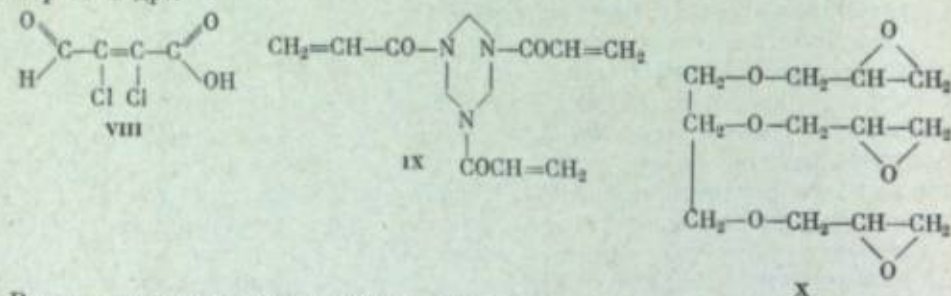
Второй раздел сборника, содержащий семь статей, посвящен важнейшей и непреходящей составной части светочувствительных галогеносеребряных слоев — желатине. Основное внимание здесь уделено процессам модификации свойств фотографической желатины. Это — особенности и перспективы применения методов физико-химической модификации желатины (кандидат химических наук Г. И. Бурдыгина и профессор П. В. Козлов); конструктивный метод модификации физико-механических свойств многослойных пленочных систем, содержащих желатиновые слои (кандидат технических наук И. М. Фридман, профессор П. В. Козлов и др.); влияние модифицирующих добавок на водные системы желатины (профессор В. Н. Измайлова и др.); привитые сополимеры желатины, их свойства и механизм реакции прививки (кандидаты химических наук Т. М. Мошкина, Е. А. Зимкин и др.). Помимо этого, в данном разделе сборника помещены статьи об инертной фотографической желатине, ее свойствах и применении (кандидат химических наук Е. А. Зимкин), о природе студнеобразного состояния желатины (профессор С. П. Папков) и о связи тонкой структуры желатины и коллагена (профессор А. Н. Михайлов). Материалы этого раздела сборника были доложены и обсуждены частично на заседаниях Семинара по структуре и свойствам коллагена и желатины, функционирующего в рамках Комиссии по химии фотографических процессов АН СССР, частично на конференции по синтезу и поливу галогеносеребряных фотографических эмульсий, состоявшейся в Казани в мае 1975 г., созданной Комиссией по химии фотографических процессов АН СССР, Казанским и Всесоюзным научно-исследовательскими и проектными институтами химико-фотографической промышленности и Казанским химическим заводом им. В. В. Куйбышева.

где Z^1 и Z^2 — остаток тиазола, тиазолина, бензтиазола, бензоксазола, бензселеназола, бензимидазола, пиридина, хинолина и др.; Z^3 — остаток роданина, тиогидантоина, оксазолидинтион(2)она(4), тионафтенона и др.; $Y = O, Se, S, NR$; $n = 0, 1-7$; $m = 0, 1-4$; $k = 0, 1, 2$.

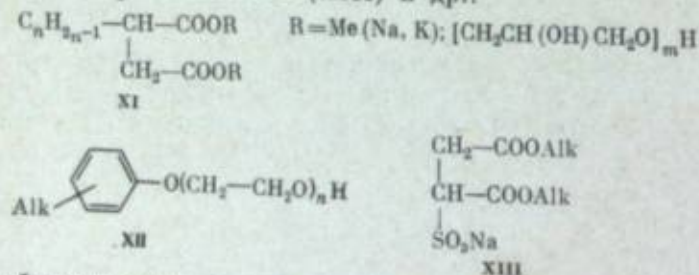
Процесс химического созревания фотоэмульсий прекращается с помощью стабилизаторов — в основном гетероциклических соединений, содержащих различные функциональные группы, а также других соединений, образующих труднорастворимые соли или комплексы с ионом серебра [5]. Наибольший практический интерес в качестве стабилизаторов фотоэмульсий и антивуалирующих веществ представляют полиазанидины (V), бензимидазолы и гетероциклические меркаптосоединения (VI и VII), а также их производные:



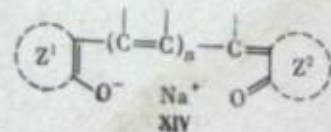
В фотоэмульсиях содержатся также дубители — полифункциональные соединения, способные образовывать мостиковые связи между молекулами желатинны [6]. К таким соединениям относятся альдегиды, например мукохлорная кислота (VIII), триакроилгексагидротриазин (IX) и его аналоги, некоторые соединения, содержащие этиленвинильные или эпокси группы, например X и др.:



Равномерное нанесение светочувствительных слоев на подложку обеспечивают специальные смачиватели [7] — анионные и неионогенные поверхностно-активные вещества, к которым принадлежат различные производные алкилдиалкиларных кислот (например, XI), алкилфеноксиполиглицерольные эфиры (XII) и их кислые эфиры с многоосновными кислотами, соли эфиров сульфоянтарной кислоты (XIII) и др.:



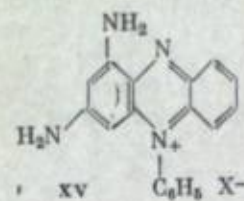
Чтобы устранить ореолы рассеяния и повысить резкость изображений, на обратную сторону кинофотоэмульсии (в вспомогательные и эмульсионные слои) вводятся противоореольные и фильтровые красители, например оксанины (XIV) [4], некоторые азокрасители и др.



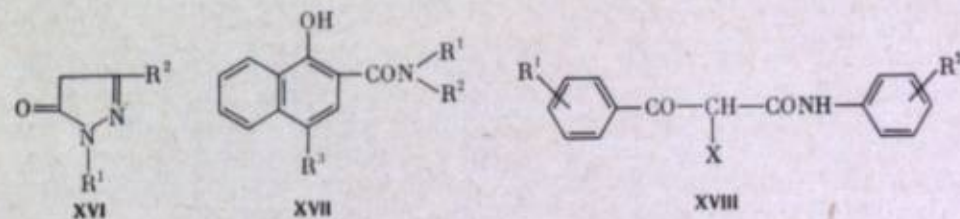
Z^1, Z^2 — остаток пиразолона-5, тиобарбитуровой кислоты, роданина и др.; $n = 0, 1, 2$.

Для повышения эластичности кинофотоматериалов, представляющих собой многослойные системы, в подложку, эмульсионные и промежуточные слои вводятся пластификаторы [7] — сложные эфиры неорганических и органических кислот, полиоксисоединения, замещенные амиды моно- и поликарбоновых кислот, различные латексы и др. Во многих случаях, кроме того, необходимы вещества, чтобы регулировать вязкость фотоэмульсий, увеличивать степень дисперсности восстановленного металлического серебра, повышать контрастность или предотвращать бронзирование получаемых изображений, а также придавать им определенные цветовые тона, например, синеватый или коричневатый.

Растворы для обработки кинофотоматериалов содержат проявляющие вещества и активаторы проявления (многоатомные фенолы, аминафенолы, диамины, различные гетероциклические соединения), антивуалирующие вещества (например, 5-нитробензимидазол или бензотриазол) [6], в некоторых случаях дубители и оптические отбеливатели (для фотобумаг), а иногда десенсибилизаторы (например, XV), позволяющие проводить процесс проявления при достаточно ярком освещении, и органические комплексоны, вызывающие быстрое фиксирование изображений.



Современные способы получения цветных изображений на многослойных материалах основаны на применении цветных компонент-соединений, содержащих активную метиленовую группу, которые при проявлении переходят в индоанилиновые и азометиновые красители [8]. При этом окраска образующихся красителей изображения определяется строением применяемых цветных компонент и проявляющих веществ. Для получения частичных пурпурных изображений обычно используются производные пиразолона-5 (XVI), голубых — замещенные амиды и анилиды 1,2-оксинафтойной кислоты (XVII), желтых — анилиды ацилуксусных кислот (например, XVIII):



Для улучшения цветопередачи, резкости изображений и сужения вуали в цветных кинофотоматериалах могут также применяться маскирующие компоненты, диспергаторы компонент и специальные недиффундирующие восстановители. В гидротипном методе получения цветных фильмов вместо указанных веществ используются специальные красители и их фиксаторы, а в недавно получившем практическое применение способе с обесцвечиванием красителей — еще и специфические катализаторы. Кроме того, в цветном диффузионном процессе используются проявляющие красители.

Большинство современных бессеребряных фотографических процессов основано на химических превращениях или изменении физических свойств (диэлектрической проницаемости, электропроводности и проч.) сложных

органических соединений под влиянием различных энергетических воздействий.

К каждой из приведенных выше групп органических веществ предъявляются многообразные специфические требования, которые удовлетворяются пока лишь частично. Вместе с тем все они обладают рядом общих особенностей, обусловленных спецификой сложных многокомпонентных систем, в которых используются эти соединения. Наиболее характерной особенностью продуктов тонкого органического синтеза для ФСРИ является то, что их строение оказывает чрезвычайно большое влияние на фотографические и физико-химические свойства, определяющие основные показатели кинофотоматериалов.

Так, в случае полиметиновых красителей, применяемых в качестве спектральных сенсibilизаторов, природа гетероциклических остатков, длина полиметиновой цепи, симметрия, степень компактности и плоскостности молекул, присутствие и характер заместителей оказывают определяющее влияние не только на сенсibilизирующее действие и его спектральное распределение, но и на побочные эффекты — склонность к вуалеобразованию и десенсibilизации.

Интересно, что в некоторых случаях даже незначительное усложнение заместителей в молекулах красителей, существенно не влияющее на их электронную структуру, или изменение их положения приводит к резкому изменению способности образовывать те или иные агрегатные состояния в адсорбционном слое на поверхности галогенидов серебра, а также к изменению и фотохимической активности этих соединений. Активность цветных компонент в реакции вторичного проявления и стабильность образующихся при этом красителей также сильно зависят от природы и положения присутствующих в них функциональных групп. Второй важной особенностью органических веществ для ФСРИ является сильное влияние их состава и степени чистоты на целевые свойства. Так, присутствие окрашенных примесей в цветных компонентах, смачивателях и других химикатах, вводимых в эмульсионные слои, приводит к пониженной чистоте фона получаемых изображений, что особенно резко выявляется в случае цветных фотобумаг.

Даже незначительное содержание восстанавливающих примесей в стабилизаторах, смачивателях, дубителях, пластификаторах и цветных компонентах, которые в ряде случаев трудно выявить классическими химическими методами, может приводить к вуалированию или снижению сохраняемости фотослоев. Присутствие в смачивателях гидрофобных примесей, например высших спиртов или углеводов, может уменьшать антикометное действие этих веществ.

Большое значение имеет высокая стабильность специальных органических веществ как при хранении, особенно в растворах, так и в фотослоях до и после фотографической обработки. Этому требованию пока еще в полной мере удовлетворяют некоторые применяемые спектральные сенсibilизаторы, главным образом для инфракрасной части спектра, цветные компоненты, смачиватели, дубители и некоторые другие химикаты.

Необходимость одновременного использования в кинофотоматериалах веществ различного назначения часто приводит к тому, что эти вещества взаимно влияют на выполняемые ими функции. Например, многие цветные компоненты и стабилизаторы, некоторые смачиватели и дезинфицирующие вещества значительно снижают, а иногда, наоборот, увеличивают эффективность ряда применяемых спектральных сенсibilизаторов. При этом если снижение сенсibilизирующего действия красителей, как было выяснено, связано в основном с их десорбцией с поверхности галогенидов серебра указанными соединениями, то причины активирующего действия цветных компонент и смачивателей еще окончательно не выяснены.

Большое влияние на фотографические и физико-химические свойства органических веществ оказывает состав и строение используемых фотоэмульсий:

форма и размер микрокристаллов, состав $AgHal$, pAg и pH системы. Указанные эмульсионные факторы особенно сильно влияют на процесс спектральной сенсibilизации.

Развитие науки и техники предъявляет все более высокие требования к кинофотоматериалам и другим средствам регистрации информации. Многие из тех специальных органических веществ, которые используются для получения этих материалов, уже не удовлетворяют предъявляемым требованиям, хотя их показатели значительно выше, чем у соединений, применявшихся 5—10 лет назад.

Вообще ассортимент продуктов тонкого органического синтеза для ФСРИ постоянно меняется; продолжительность полноценного использования вновь найденных соединений часто не превышает 5—7 лет. В связи с этим ведутся интенсивные поиски более совершенных органических веществ самого различного назначения как для галогеносеребряных, так и для бессеребряных светочувствительных систем. Изыскиваются оптимальные условия их применения и совершенствуются методы их синтеза.

Эти работы проводятся на основе изучения зависимостей между строением новых органических веществ и физико-химическими свойствами, которыми обусловлены их основные функции в условиях практического использования в светочувствительных материалах. При этом большое внимание уделяется получению максимально чистых индивидуальных веществ, так как лишь в этом случае удается обеспечить постоянство свойств фоторегистрирующих систем.

Ведутся исследования по повышению стабильности специальных органических веществ для ФСРИ: изменяются их структуры, определяющие этот показатель, а также изыскиваются оптимальные условия использования. Эти работы имеют своей целью получение соединений, свойства которых мало зависят от применяемой светочувствительной системы или от присутствия в ней других веществ.

В настоящее время уже найдено много ценных соединений различного назначения. Изучены физико-химические свойства веществ многих типов в зависимости от их строения, а для некоторых и процессы, определяющие их действие. Производство специальных органических соединений для средств регистрации информации тесно связано с многими другими отраслями химической промышленности, в первую очередь с анилинокрасочной, химико-фармацевтической, пластических масс и химических реактивов. Следует отметить, что этими отраслями не всегда учитываются более высокие специфические требования, предъявляемые химико-фотографической промышленностью к индивидуальности и чистоте многих веществ. Поэтому должны проводиться работы по повышению качества этих веществ, совершенствованию технологии их получения и очистки.

Таким образом, основными задачами науки и техники в области продуктов тонкого органического синтеза для фотографических средств регистрации информации на ближайший период являются следующие.

1. Изыскание веществ различного назначения для материалов, основанных на известных фотохимических процессах, в частности, для галогеносеребряных светочувствительных слоев, обладающих более совершенными свойствами.

Для успешного решения этой задачи необходимо:

а) выяснение механизмов действия или превращений этих веществ, что позволит вести их более направленный поиск и разработать оптимальные условия применения;

б) более глубокое изучение строения, энергетики и других свойств систем, в которых используются эти вещества, совершенствование методов их оценки;

в) изыскание путей синтеза этих соединений с применением в ряде случаев принципиально новых условий проведения химических процессов;

г) разработка новых и совершенствование существующих технологиче-

ских методов получения и анализа выпускаемых веществ с целью повышения их качества и стандартности.

2. Поиск органических соединений для создания новых систем, в особенности основанных на высокочувствительных процессах, в которых для регистрации информации необходимо воздействие лишь незначительной энергии, усиливаемой затем различными методами, и на процессах, протекающих на молекулярном уровне, что открывает перспективу создания светочувствительных систем с исключительно высокой разрешающей способностью. Для этого необходимо углубленное изучение фотоники (первичных — фотофизических и вторичных — фотохимических превращений) различных органических соединений, в первую очередь содержащих сопряженную систему связей.

Ниже рассматриваются задачи науки в области исследования некоторых важных групп продуктов тонкого органического синтеза для галогеносеребряных светочувствительных слоев.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СЕНСИБИЛИЗАТОРЫ

В области спектральной сенсibilизации фотоэмульсий достигнуты существенные успехи. Найдено значительное число эффективных сенсibilизаторов, очувствляющих AgHal как к видимой, так и к ближней инфракрасной части спектра [9]. Установлен ряд зависимостей между строением красителей и их фотографическими свойствами, выяснены основные физико-химические факторы, определяющие эффект спектральной сенсibilизации: адсорбция красителей на поверхности галогенидов серебра, образование ими в адсорбционном слое различных агрегатных состояний, спектральные характеристики и фотохимическая активность последних [10]. Изучено десенсибилизирующее и вуалирующее действие красителей в зависимости от их строения, а также ряд физико-химических свойств, важных для использования красителей в качестве спектральных сенсibilизаторов — окраска, основность, для некоторых из них — геометрическая конфигурация, полярографические характеристики, ИК-спектры, склонность к сольватации и др. Выяснено влияние на эффект спектральной сенсibilизации ряда эмульсионных факторов и дополнительно вводимых веществ (цветных компонент, стабилизаторов, смачивателей и др.). Вместе с тем, несмотря на наличие большого количества фактических данных, позволяющих более или менее успешно использовать спектральные сенсibilизаторы в разнообразных фотографических материалах, эффективность спектральной сенсibilизации даже в практически оптимальных случаях далека от теоретически возможной [11]. Остается еще много нерешенных проблем, относящихся к пониманию как собственно процесса сенсibilизации, следовательно, и возможности сознательного управления им, так и физики и химии основных явлений, определяющих этот процесс, в первую очередь связанных со строением красителей и свойствами микрокристаллов AgHal применяемых фотоэмульсий (характером, энергетикой, топографией примесных центров, положением локальных уровней около зоны проводимости AgHal и пр.).

Все еще дискутируется вопрос о механизме процесса спектральной сенсibilизации, который имеет не только теоретическое, но и существенное практическое значение.

Способность галогенидов серебра к сенсibilизации и степень ее интенсивности, очевидно, связаны с определенным комплексом физических и физико-химических свойств красителей, путем изменения которых представляется возможным создание наиболее мощных сенсibilизаторов.

Если принять теорию спектральной сенсibilизации с отдачей электрона красителем, то можно указать на ряд свойств сенсibilизаторов, подлежащих изучению и оптимизации: положение энергетических уровней, окислительно-восстановительные потенциалы, основность возбужденных молекул в адсорбированном состоянии и др. Если же спектральная сенсibilизация

происходит в результате передачи энергии возбужденным красителем локальным бром- или хлор-ионам, то предварительно необходимо выявить комплекс свойств, от которых зависит вероятность этого процесса.

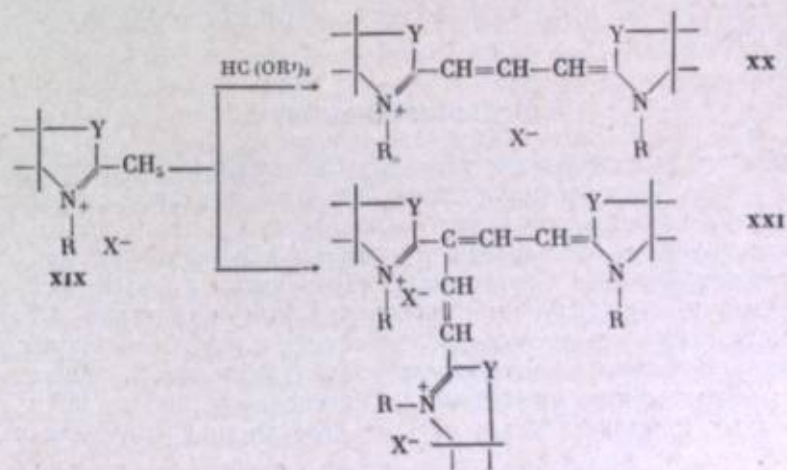
Необходимо также продолжить исследования полимолекулярных J- и H-состояний сенсibilизирующих красителей различного строения, характера межмолекулярных связей в них, геометрического расположения молекул в этих агрегатах, их спектральных и полупроводниковых свойств, причин их различной фотохимической активности. Одним из важнейших вопросов, требующих изучения, является десенсибилизирующее действие красителей, которое не позволяет применять их в достаточно больших концентрациях, обеспечивающих максимальный эффект сенсibilизации. Пока еще не ясно, как это явление связано с окислительно-восстановительными свойствами красителей и различными показателями фотографических эмульсий. Необходимо дальнейшее изыскание путей уменьшения десенсибилизирующего действия красителей (ср. [12]).

Применению ряда красителей в качестве спектральных сенсibilизаторов препятствует их вуалирующее действие, которое коррелируется с их способностью взаимодействовать с ионом серебра в растворе. Поэтому нужно изучать химизм этого процесса и изыскивать специальные вещества, устраняющие его, а также исследовать процессы активации спектральной сенсibilизации и их механизмы в зависимости от строения сенсibilизаторов и активирующих веществ.

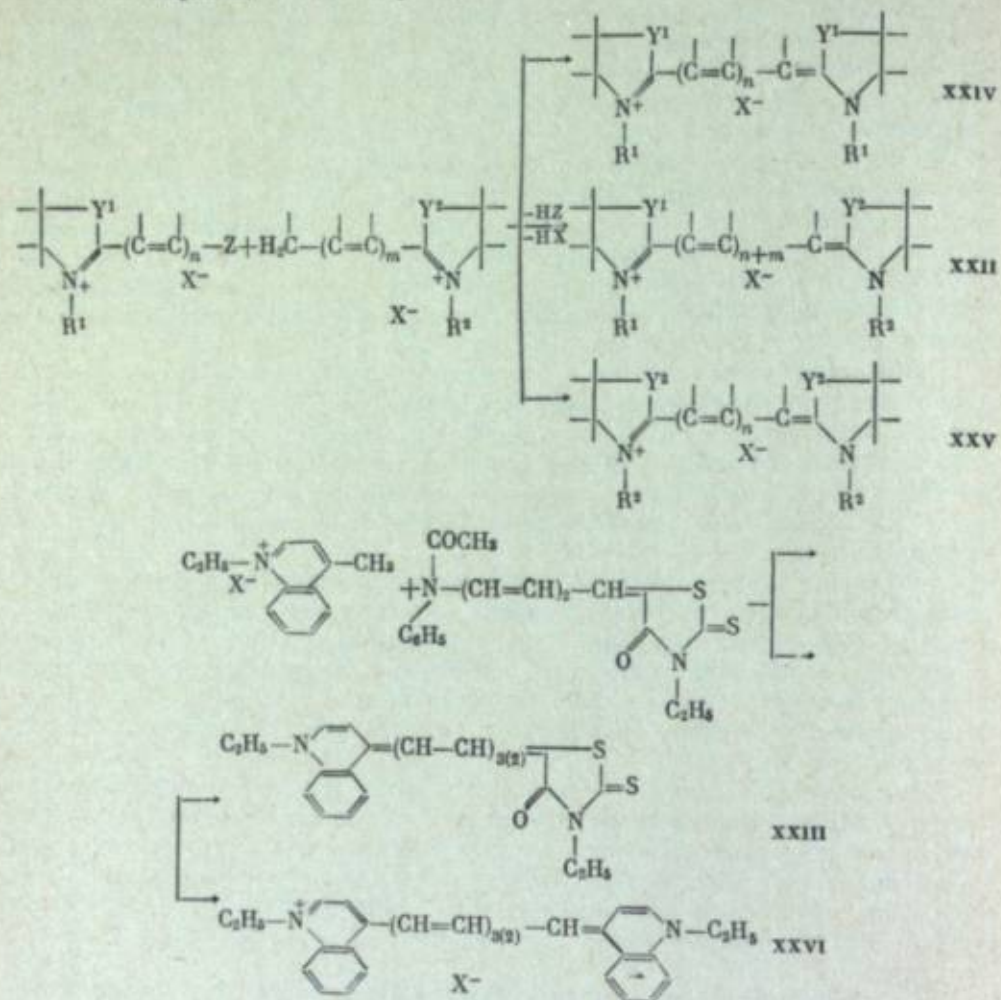
Актуальна также проблема стабильности сенсibilизированных фотографических слоев. В одних случаях их пониженная сохраняемость обусловлена характером эмульсий и дополнительно вводимых в них веществ различного назначения, в других — свойствами использованных сенсibilизаторов. В связи с этим необходимо комплексное изучение этого вопроса и механизмов процессов, протекающих при хранении фотографических материалов.

Немало имеется также проблем, связанных с синтезом сенсibilизирующих красителей. К сожалению, известные в настоящее время методы и условия проведения реакций в ряде случаев не позволяют получать подметинные красители, которые могут представить практический интерес. Кроме того, при проведении некоторых реакций конденсации образуются смеси красителей, что снижает выход и затрудняет выделение основного продукта реакции.

Так, например, при взаимодействии четвертичных солей ряда гетероциклических оснований, содержащих активную метильную группу XIX, таких, как производные хинолина, гвазола и других, с ортоуравнивоалкиловыми эфирами, наряду с искомыми карбоцианинами (XX), образуются неочищенные (XXI):



При получении несимметричных цианинов (XXII) или полиметиновых цианинов (XXIII) часто образуются красители симметричного строения, а также содержащие более короткую полиметиновую цепь (XXIV—XXVI):

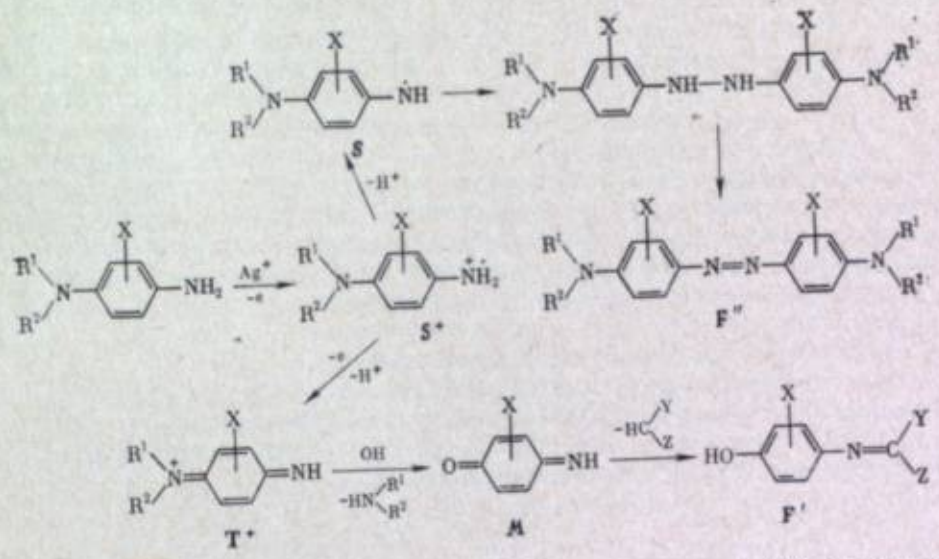


В связи с этим неотложной задачей является исследование реакций получения полиметиновых красителей, а также выяснение механизма разрыва в них C—C-связей с тем, чтобы разработать методы, обеспечивающие образование заданных соединений определенного строения (в частности, с использованием полимерных носителей и комплексов металлов) и предотвратить протекание побочных процессов.

ЦВЕТНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

За последние 30 лет основные характеристики кинофотоматериалов с цветным проявлением были резко улучшены, что в значительной степени связано с изысканием и применением в них новых цветных компонент. Были разработаны маскирующие компоненты и специальные маскирующие вещества для компенсации вредного поглощения образующихся красителей, предложены полимерные и гидрофобные диспергируемые компоненты [13]. Однако и в настоящее время повышающиеся требования к качеству цветных кинофотоматериалов вызывают необходимость их дальнейшего совершенствования. В связи с этим должны продолжаться интенсивные работы по получению новых цветных компонент, изучению их свойств и образующихся из них красителей.

К цветным компонентам предъявляются весьма разнообразные требования, которые до сих пор далеко не полностью удовлетворяются. К этим требованиям, как известно, относятся: высокая реакционная способность в условиях цветного проявления; возможность получать в светочувствительных слоях селективно поглощающие в заданных спектральных областях устойчивые мелкодисперсные красители, образующие резкие изображения; стабильность; отсутствие отрицательного влияния на различные характеристики получаемых с цветными компонентами фотоматериалов в последние годы уделялось большое внимание, так как применение низкоактивных соединений не только снижает основные фотографические показатели кинофотоматериалов (светочувствительность и градационные характеристики), но и ухудшает их цветопередачу. Последнее связано с превращениями нестойких продуктов окисления цветных проявляющих веществ — диалкил-*n*-фенилендиаминов, не вступающих в реакцию с компонентой:



Как было показано Тонгом с сотр. [14], хинондиимины (T^+) в щелочной среде быстро дезаминируются с образованием хинонмоноиминов (M), из которых с цветными компонентами могут получаться побочные азометиновые красители (F'), искажающие кривые поглощения проявленных фотослоев. В свою очередь в результате превращения семихинонов (S), очевидно, образуются симметричные азокрасители (F''). Кроме того, хинонмоноимины (M) могут диффундировать как в элементарных слоях, так и в соседние слои, переводить диалкил-*n*-фенилендиамины в хинондиимины и в результате взаимодействия последних с цветными компонентами вызывать образование красителей на неэкспонированных участках фотослоев, что ведет к уменьшению резкости изображений и нарушению цветопередачи.

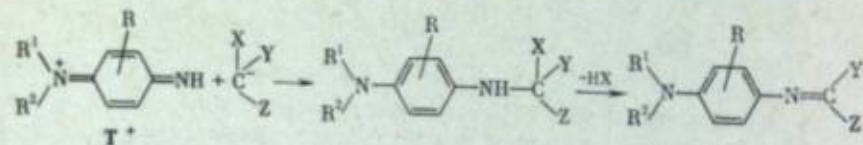
С другой стороны, очень высокая активность компонент также не всегда желательна, так как ведет к быстрому росту коэффициента контрастности, может приводить к образованию больших агрегатов красителей, а иногда и к появлению вуали. Следует отметить, что изысканию оптимальных по активности цветных компонент в значительной мере препятствует несовершенство методов оценки их реакционной способности в реальных условиях использования. Эти методы основаны либо на изучении кинетики реакции образования азометиновых красителей в растворах, либо на определении ряда характеристик проявленных светочувствительных слоев, получаемых с исследуемыми компонентами. Все они по тем или иным причинам пока в недостаточной степени характеризуют не только абсолютную, но и относительную реакционную способность цветных компонент. Это связано с тем, что

красители, образующиеся из компонент различного строения, часто отличаются друг от друга по коэффициенту экстинкции, агрегируемости в фотослоях, стабильности и степени вымываемости в процессе обработки.

В связи с этим необходима разработка более совершенных методов количественного определения реакционной способности цветных компонент, достаточно общих и близких к условиям их использования. В процессе разработки необходимо учитывать состояние цветных компонент в фотослоях, агрегацию образующихся красителей и различные побочные процессы. Активность гидрофильных недиффундирующих компонент в значительной степени зависит от их адсорбции на галогенидах серебра, от образования ими мицелл, от их взаимодействия с желатиной. Поэтому требуется систематическое изучение коллоидохимических свойств цветных компонент и их взаимодействия с желатиной в зависимости от строения, тем более, что от этих показателей зависят также поверхностные, адгезионные, оптические и другие характеристики эмульсионных слоев.

Между характером спектров поглощения азометиновых и индоанилиновых красителей в растворах и их строением установлены достаточно четкие зависимости. Выявлено и объяснено, как влияют на окраску положение и электронный характер заместителей, образование внутримолекулярных водородных связей и степень плоскостности их молекул. Однако при переходе от растворов к желатиновым слоям максимумы поглощения индоанилиновых и азометиновых красителей могут в целом ряде случаев значительно смещаться в длинноволновую или коротковолновую часть спектра (до 30 нм), причем эти смещения не могут быть отнесены за счет образования побочных красителей. Возможные причины этого явления — агрегация красителей в проявленных фотослоях, взаимодействие их с желатиной и другими присутствующими в эмульсии или обрабатывающих растворах веществами, изменение соотношений син- и анти-конфигураций красителей и прочее. Все эти вопросы требуют специального изучения.

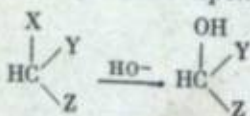
Весьма важными в связи с проблемой экономии серебра представляются исследования в области так называемых двухэквивалентных компонент — соединений, содержащих заместитель в метиленовой (метиновой) группе, отщепляющийся при образовании красителя:



В этом случае для образования молекулы красителя требуется восстановление двух атомов серебра против четырех при использовании компонент обычного типа.

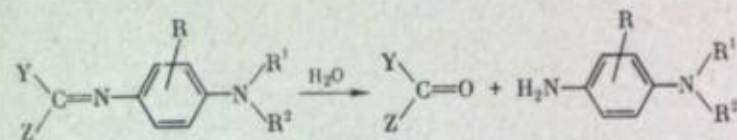
Большое влияние на качество получаемых цветных изображений оказывает устойчивость цветных компонент, которая сильно зависит от их строения. Компоненты могут окисляться на воздухе (особенно при освещении) с образованием окрашенных соединений, что ведет к повышению вуали. Так, например, в случае производных пиразолонов-5 при этом образуются 4-арил-азо-пиразолоны, триметин- и, вероятно, пентаметиноксанины наряду с другими окрашенными продуктами.

Для некоторых двухэквивалентных компонент необходимо учитывать возможность их гидролиза с образованием соединений, малоактивных в условиях цветного проявления:



Маскирующие компоненты — арилазопроизводные пиразолонов-5 и различ-

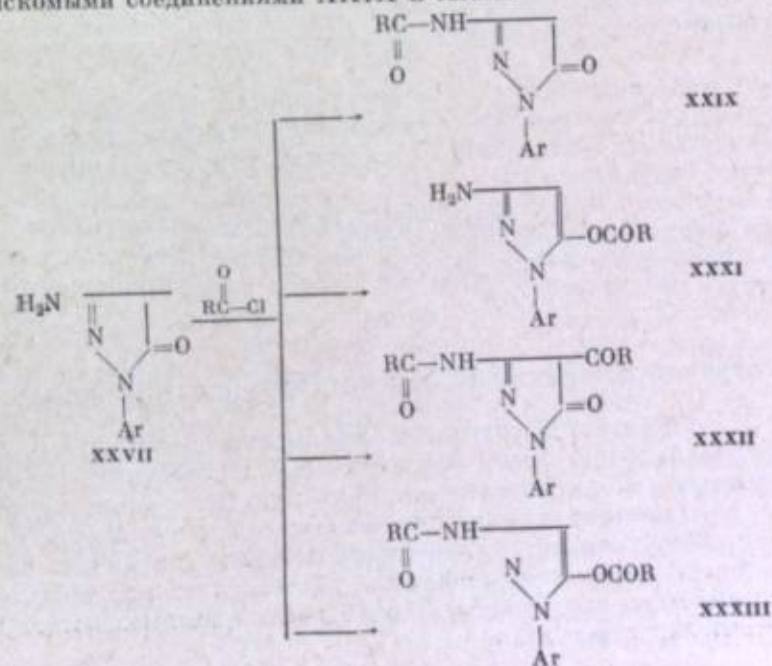
ных фенолов могут разрушаться в отбеливающих серебро растворах при действии окислителей, особенно в щелочной среде. В связи с этим требуется продолжение работ по изысканию устойчивых цветных компонент и соответствующих условий их применения, обеспечивающих их стабильность в процессе изготовления кинофотоматериалов, фотографической обработки и хранения проявленных изображений. Как известно, азометиновые (индоанилиновые) красители, образующиеся при цветном проявлении, довольно легко разлагаются в условиях высокой влажности, особенно при повышенной температуре, а также под действием света. Обесцвечивание красителей в темноте, очевидно, связано с их гидролизом:

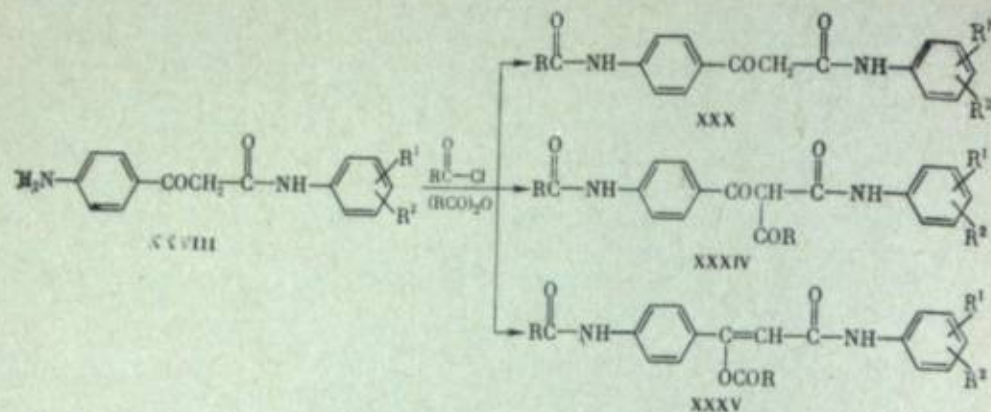


Механизм их фотолитического разложения пока недостаточно ясен. Различия относительной устойчивости красителей к гидролизу и свету указывает на неидентичность протекающих процессов.

Между устойчивостью азометиновых (индоанилиновых) красителей и их строением наблюдаются очень сложные, не всегда объяснимые зависимости. Большое влияние на стабильность указанных соединений оказывает электронный характер заместителей, степень гидрофобности молекул, пространственные факторы. Необходимо дальнейшее изучение механизмов темнового и фотохимического разрушения красителей, образующих цветные изображения, а также изыскание оптимальных веществ, предотвращающих эти процессы.

Значительные задачи предстоит решить и в области методов синтеза цветных компонент как по изысканию новых путей получения ряда пока недоступных соединений, так и по оптимизации условий проведения химических процессов, исключающих образование побочных продуктов. Последние (XXXI — XXXV) могут, например, получаться при ацилировании 3-аминопиразолонов-5 (XXVII) и аминобензоилацетанилидов (XXVIII) наряду с искомыми соединениями XXIX и XXX:





Необходимо также проведение работ по изысканию и совершенствованию других органических соединений для цветных многослойных кинофотоматериалов: проявляющих веществ различных классов, не обладающих дерматозным действием, обеспечивающих повышение светочувствительности и образующих более стабильные с оптимальным спектральным поглощением красители; диспергаторов цветных компонент; активаторов цветного проявления; стабилизаторов получаемых изображений. Нужны более совершенные специальные органические вещества и для других цветофотографических процессов — гидротипного, диффузионных и с обесцвечиванием красителей.

РЕГУЛЯТОРЫ ФИЗИЧЕСКОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОЗРЕВАНИЯ ФОТОЭМУЛЬСИИ

Для повышения светочувствительности и разрешающей способности фотоматериалов при минимальном уровне вуали большое внимание должно быть уделено изучению веществ, регулирующих физическое и химическое созревание фотоэмульсий, в том числе выяснению механизма действия различных групп этих соединений. С этой точки зрения в первую очередь представляется целесообразным изучение энергии и топографии примесных центров в микрокристаллах AgNaI с учетом их кристаллографических характеристик и их оптимизация.

Перспективно исследование синтетических заменителей желатинных веществ, регулирующих оствальдовское созревание и обеспечивающих образование в микрокристаллах оптимально влияющих внутренних примесных центров — ловушек положительных дырок.

Необходимо изыскание более совершенных ускорителей химического созревания и, возможно, тормозителей этого процесса для создания оптимальных по составу, наиболее выгодно расположенных и устойчивых центров чувствительности.

СТАБИЛИЗАТОРЫ ФОТОЭМУЛЬСИИ И АНТИВУАЛИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Ввиду все еще недостаточной сохраняемости высокочувствительных фотослоев необходимо изыскание более эффективных стабилизаторов и антивуалирующих веществ, в особенности для фотоэмульсий с пониженными величинами ρ_{Ag} , не влияющих отрицательно на светочувствительность, процесс спектральной сенсibilизации и скорость проявления. Важно детальное изучение физических и химических процессов, протекающих при хранении фотослоев, выяснение механизма действия этих веществ и взаимодействия их с центрами чувствительности и вуали.

СМАЧИВАТЕЛИ

Для обеспечения равномерного нанесения светочувствительных слоев и устранения на них местных дефектов при современных больших скоростях полива требуется разработка новых смачивателей, поскольку применяемые в настоящее время для этих целей поверхностно-активные вещества (ПАВ) не вполне удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям. К этим требованиям в первую очередь относится большая скорость адсорбции ПАВ — при концентрации порядка $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ они должны обеспечивать за 0,005—0,02 сек. резкое снижение поверхностного натяжения, незначительный краевой угол смачивания и антикометное действие. При этом смачиватели не должны влиять на фотографические свойства фотослоев.

Эти характеристики могут быть обеспечены лишь при использовании соединений совершенно определенного строения — индивидуальных, не содержащих фотографически активных или гидрофобных примесей. Поэтому необходимо продолжать систематические работы по выяснению общих количественных зависимостей между смачивающими, коллоидно-химическими и другими свойствами ПАВ и их строением.

В свою очередь эффективность этих работ будет определяться разработкой методов направленного синтеза индивидуальных смачивателей и их продуктов. Для этого требуется изучить химические процессы получения ряда соединений и установить их строение. Это относится, например, к углеводородному сырью, алкенилалтарным ангидридам, алкилфенолам, применяемым для смачивателей типа XI и XII, а также к некоторым полиглицеридам и полигликолевому эфирам.

Поскольку многие смачиватели принадлежат к классу сложных эфиров, весьма гидролитически нестойких соединений, необходимо изучить зависимость между их строением и стабильностью и разработать условия применения, исключающие возможность гидролитического распада.

ДУБИТЕЛИ И ПЛАСТИФИКАТОРЫ

В настоящее время проведены значительные работы по изучению физико-механических свойств кинофотопленок как многослойных систем. Несмотря на это, физико-механические свойства применяемых кинофотоматериалов еще не в полной мере отвечают все возрастающим требованиям. Улучшить их позволит применение более совершенных дубителей и различных пластификаторов, а также частичная замена желатинных в эмульсионных и вспомогательных слоях синтетическими полимерами или привитыми сополимерами желатинных. Необходимо провести поисковые работы, чтобы выяснить механизмы процессов дубления и пластификации эмульсионных и вспомогательных слоев и разработать методы их регулирования.

К многочисленным требованиям, предъявляемым к дубителям, относится в первую очередь большая скорость дубления; оно должно заканчиваться непосредственно после полива, обеспечивая необходимую прочность и температуру деформации фотослоев и их пониженную набухаемость, не должно вызывать повышения хрупкости слоев, оказывать влияние на фотографические показатели, сохраняемость и скорость проявления скрытого изображения. Светочувствительные слои не должны раздубливаться в процессе фотографической обработки в щелочной или кислой среде.

Предложенные в настоящее время дубители, относящиеся к различным классам органических соединений (моно- и полифункциональные альдегиды, N-метилольные производные, гексагидротриазины, содержащие непредельные группировки, полигалоген- и эпокси соединения, сложные эфиры сильных кислот и гликолей и др.), по тем или иным показателям не вполне удовлетворяют предъявляемым требованиям. Поэтому требуется изыскание более совершенных дубителей, в частности, бифункциональных соединений, не диффундирующих из одного слоя в другой. Также представляет интерес

применение дубителей во время фотографической обработки, особенно при повышенных температурах.

Необходим также поиск более эффективных пластификаторов, в том числе высокомолекулярных, не вымывающихся из эмульсионных слоев — как гидрофильных, так и латексных. При этом следует стремиться к максимальному выравниванию физико-механических свойств отдельных слоев киноматериалов, так как это обеспечивает их хорошую адгезию.

В данном сообщении кратко рассмотрены лишь некоторые аспекты развития исследований в области продуктов тонкого органического синтеза для фотографических средств регистрации информации, причем основное внимание уделено лишь некоторым группам веществ для галогеносеребряных фотографических процессов. Однако даже из приведенных данных видно, какие большие задачи стоят перед исследователями по изысканию, выяснению механизмов действия или превращений, совершенствованию путей синтеза и технологических методов получения органических веществ для совершенствования светочувствительных материалов, а также по более глубокому изучению строения, энергетике и других свойств систем, в которых используются эти соединения.

Решение этих задач будет возможным лишь при совместной работе химиков и физиков, при широком использовании современных физических и физико-химических методов исследования. При этом необходимо более широкое привлечение институтов Академии наук к работе над отдельными теоретическими проблемами.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Левкоев. Вестник АН СССР, № 3, 13 (1973).
2. S. E. Sheppard. *Photogr. J.*, 65, 380 (1925).
3. А. М. Чураева, А. И. Рыбников. *Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр.*, 6, 139 (1961); А. Н. Herz, I. O. Helling. *J. Colloid. Sci.*, 16, 199 (1961).
4. F. M. Hamer. *Cyanine dyes and related compounds*. New York, Wiley (Intersci.), 1964.
5. E. J. Birr. *Stabilisation of photographic silver halide emulsions*. London — New York, Focal Press, 1974.
6. К. Миа, Т. Джеймс. Теория фотографического процесса. Л., «Химия», 1973, гл. 3.
7. В. Л. Зеликман, С. М. Леву. Основы синтеза и полива фотографических эмульсий. М., «Искусство», 1960, стр. 302.
8. В. С. Чельцов, С. А. Бонград. Цветное проявление. М., «Искусство», 1958.
9. И. И. Левкоев. Успехи научн. fotogr., 15, 99 (1970).
10. С. В. Намансон. Там же, стр. 78.
11. S. V. Nathanson. *J. Photogr. Sci.*, 10, 9 (1962).
12. P. B. Gilman. *J. Signal AM*, 4, 5 (1976).
13. I. I. Levkoev. *Ibid.*, p. 73.
14. L. K. Tong, M. C. Glesmann. *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 5827 (1956); 79, 583, 592 (1957); 90, 5164 (1968); L. K. Tong, M. C. Glesmann, R. L. Bent. *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1988 (1960).

В. И. Шеберстов

ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА БЕССЕРЕБРЯНЫХ ПРИЕМНЫХ СЛОЯХ

В последние годы непрерывно растет интерес как исследователей, так и производителей к фотографическим процессам на бессеребряных приемных слоях. Эта тенденция прослеживается в деятельности крупных химико-фотографических фирм, специализирующихся на выпуске бессеребряных фотографических материалов, в развитых индустриальных странах («Ксерокс» и «Кальвар» в США, «Калле» в ФРГ, «Рико» в Японии, «Озалид» в Анг-

Таблица 1

Объем реализации оборудования и материалов (в млн. долларов) по отдельным копирувальным процессам (США)

Процессы	1960 г.	1965 г.	1970 г.	1970 г., в % к 1960 г.
Электрофотография	24	410	1259	5250
Диазотипия	104	124	108	100
Диффузионные и матричные	119	107	63	53
Термография	75	100	71	95

лии и др.). Весьма характерно также то обстоятельство, что фирмы с мировой известностью, занятые выпуском галогеносеребряных светочувствительных материалов («Истмен-Кодак» и «Дюпон» в США, «Кодак-Патэ» во Франции, «Агфа-Геверт» в ФРГ и Бельгии, «Фудзи фотофильм» в Японии и др.), в последние годы все больше и шире включают бессеребряные материалы в ассортимент продукции своих заводов. В табл. 1 представлен объем реализации оборудования и материалов в США по наиболее массовым копирувальным процессам с 1960 по 1970 г. [1].

Из табл. 1 видно, что наиболее бурно в промышленном отношении за эти годы развивалась электрофотография; диазотипия и термография оставались на стабильном уровне, в то время как интерес к диффузионным и матричным процессам заметно уменьшился (в последующие годы промышленное развитие электрофотографии еще более увеличилось).

Промышленное развитие новых процессов базируется на многочисленных научных исследованиях, проводимых за рубежом, главным образом в лабораториях фирм. Эти исследования ведутся в широких масштабах с затратой крупных средств. Так, например, фирма «Ксерокс», специализирующаяся, главным образом, на выпуске электрофотографических материалов и оборудования, затратила на проведение научно-исследовательских работ в 1967 г. 50 млн. долларов, а в 1972 г. уже 132 млн. долларов; научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы этой фирмы ведут более трех тысяч высококвалифицированных специалистов [2].

Если обратиться к периодической научной литературе по фотографической технике как отечественной (Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии, Техника кино и телевидения и др.), так и зарубежной (*Photographic Science and Engineering, Journal of Photographic Science et al.*), то заметим рост доли публикаций, посвященных методам регистрации изобразительной информации на бессеребряных приемных слоях. В табл. 2 приведены выборочные данные о числе публикаций, прореферированных в журнале «Chemical Abstracts» (учитывались только те статьи, в которых рассматриваются материалы и процессы, но не принимались во внимание публикации по соответствующим приборам, оборудованию и т. п.).

Таблица 2

Число публикаций по фотографическим и копирувальным процессам, прореферированных в журнале «Chemical Abstracts»

Процесс	1965 г.	1967 г.	1970 г.	1972 г.	1970 г., в % к 1965 г.
Электрофотография	190	230	350	530	280
Диазотипия	140	100	120	130	93
На галогеносеребряных материалах	430	550	680	700	163

Таблица 3

Количество патентов по фотографическим и копирующим процессам на бессеребряных материалах

Процесс	1965 г.	1967 г.	1970 г.	1972 г.	1972 г., в % к 1965 г.
Электрофотография					
I	52	87	182	280	540
II	31	29	89	—	—
Диазотипия					
I	36	37	51	59	160
II	13	16	19	22	—
Везикулярный					
I	10	7	11	9	90
II	10	7	8	9	—
Термография					
I	39	16	18	20	51
II	19	7	9	7	—
Процесс на фотохромных материалах					
I	12	—	15	24	200
II	8	—	7	9	—
Процесс на фотополимеризующихся материалах					
I	24	22	35	52	225
II	19	16	23	37	—

Примечание. I — во всех странах; II — в США.

Из таблицы следует, что интерес к процессам на галогеносеребряных материалах не ослабевает, а возрастает, но еще в большей степени усиливается интерес к электрофотографии (попутно заметим, что как галогеносеребряные, так и электрофотографические процессы основаны на использовании фотополупроводников). В табл. 2 из бессеребряных процессов приняты во внимание только два; если же учесть статьи и по другим процессам на бессеребряных материалах (в частности, на деформируемых слоях), то общее число публикаций по бессеребряным процессам будет заметно больше числа статей по галогеносеребряным процессам.

Статьи, публикуемые в научных периодических изданиях, касаются главным образом теории процессов. Для характеристики же тенденций и перспектив промышленного развития следует обратиться к патентной литературе (табл. 3) (учтены те патенты, рефераты которых опубликованы в журнале РЖХим).

Из этой таблицы видно, что в области научно-прикладных изысканий также наибольшее внимание уделяется электрофотографии. Заметно увеличивается интерес к фотохромным и к фотополимеризующимся материалам (хотя число патентов, относящихся к этим процессам, значительно меньше, чем относящихся к электрофотографии). Термография и везикулярный процесс вызывают весьма умеренный интерес. Но интерес к диазотипии, как видно из таблицы, не угас, а продолжает возрастать (хотя и не так бурно, как интерес к электрофотографии). При этом объем реализации оборудования и материалов по диазотипии остается практически неизменным (см. табл. 1), но число научно-прикладных изысканий увеличивается (см. табл. 3). По-видимому, можно ожидать в скором будущем дальнейшее развитие диазотипии, так как предполагается, что будут преодолены основные ее недостатки: малая общая и спектральная чувствительность диазотипных слоев. О перспективах развития диазотипии см. настоящий сборник, стр. 25.

Итак, как видно из изложенного выше, в процессы на бессеребряных материалах вкладываются большие суммы, ведутся интенсивные научные изыскания, интерес к процессам на бессеребряных материалах с каждым годом возрастает. Это объясняется рядом причин, в частности, истощением природных запасов серебра и быстрым ростом цен на него.

Проблема снабжения фотографии серебром детально обсуждалась в наших публикациях [3, 4]. Для того чтобы оценить остроту этой проблемы, достаточно указать, что на Канадских приисках содержание серебра в количестве 3 г на 1 т руды уже делает рентабельным извлечение серебра из этой руды; в 1970 г. на производство галогеносеребряных фотографических материалов в капиталистических странах было израсходовано 3000 т серебра; в 1965 г. в США было израсходовано серебра в 12 раз больше, чем добыто, и даже в наиболее благоприятном 1971 г. в США было израсходовано серебра в 3 раза больше, чем добыто [4]. Баланс серебра в США относительно долгое время поддерживался путем поставок серебра из фондов Министерства финансов США, а также путем демонетизации (замена серебряных монет никелевыми, переплавка серебра монет и продажа его промышленности); однако в настоящее время эти источники серебра исчерпаны. Проблема экономии серебра в фотопромышленности и замены его менее дефицитными материалами становится с каждым годом все более актуальной.

Внимательное изучение вопроса показывает, что не только серебряный кризис стимулировал интенсивное и широкое развитие процессов на бессеребряных материалах. Потребление серебра химико-фотографической промышленностью в настоящее время не уменьшается, и общее количество галогеносеребряных материалов, выпускаемых промышленностью, возрастает.

Для тех отраслей фотографии, с которыми мы привыкли ассоциировать понятие «фотография», процессы на бессеребряных материалах имеют пока еще очень ограниченное значение. Фотограф-любитель, как и фотограф-профессионал, работает только с галогеносеребряными материалами. Кинематографисты в основном также потребляют галогеносеребряные материалы. Правда, за последние годы отчетливо наметилась тенденция обращения кинематографии к процессам на бессеребряных материалах: магнитная видеозапись в негативной стадии [5] и гидротипная печать в позитивном процессе. Но это лишь начало; во всяком случае, не кинематография стимулировала бурное развитие процессов на бессеребряных материалах и не кинематография — основной потребитель этих материалов.

Процессы на бессеребряных приемных слоях имеют решающее значение для ряда специальных, в том числе массовых видов записи и воспроизведения изобразительной информации. Бессеребряные материалы широко применяются в репрографии [6—8], в некоторых процессах отображения информации на экране в реальном масштабе времени [5, 9], в телевидении и частично в кинематографии [5], в микрорадиоэлектронике — так называемой фотолитографии [10, 11], во многих научных исследованиях, в частности при исследованиях в далекой ИК-области, в процессах, связанных с развитием новой техники (в голографии, в системах памяти ЭВМ и др.).

Наиболее массовый потребитель бессеребряных материалов — репрография, т. е. массовая техника нетиражного оперативного получения копий штриховых или полутоновых оригиналов фотографическими или другими репродукционными способами [6, 12]. Особенно большое значение в репрографии имеет оперативное размножение технической и другой документации. Развитие репрографии непосредственно связано с бурным развитием современной техники и с так называемым «информационным взрывом».

Развитие репрографии стимулируется непрерывно возрастающей потребностью современного общества в репродукционной технике, в особенности в сфере управления промышленностью, конструирования и разработки новой техники, при постановке комплексных и сложных исследований и т. д. Репрографическая техника потребляет чрезвычайно большие количества соответствующих материалов. Для иллюстрации этого положения достаточ-

по привести следующие цифры. Уже в 1965 г. в США только диазобумаги было выпущено свыше 1 млрд. м² [6]. Только одна из авиационных фирм США («Бонинг») потребляет в год свыше 26 млн. м² репрографических материалов [6]. В 1970 г. в США только средствами электрофотографии было получено свыше 50 млрд. копий [13]; в том же 1970 г. на каждого жителя США приходилось в среднем 1250 копий; общее количество копий, полученных в США в этом году всеми средствами репрографии, составляло около 300 млрд. копий [14].

Средствами репрографической техники решаются две основные задачи: 1) контактное копирование документов, а также репродуцирование с небольшим изменением (или без изменения) масштаба и 2) микрофильмирование.

Особенно большие количества фотографических, главным образом бессеребряных, материалов расходуются при решении первой задачи. Здесь главное значение имеют диазотипия, электрофотография, термография и галогеносеребряный процесс с диффузионным переносом (главным образом с переносом красителя). Относительные тенденции развития этих процессов обсуждались при рассмотрении вышеприведенных таблиц. Репрографическую технику не может удовлетворить классический процесс на галогеносеребряных материалах как вследствие чрезвычайно больших количеств потребляемых материалов (следовательно, расходуемого серебра), так и потому, что репрографическая техника требует значительно более простых оперативных и дешевых процессов, хотя бы за счет некоторого снижения фотографических показателей, что в большинстве практических случаев репрографии допустимо, поскольку основная продукция репрографии — копии штриховых и текстовых оригиналов.

Характерная черта развития фотографических процессов — тенденция к миниатюризации изображений, стремление поместить как можно большее количество информации на возможно малой площади приемного слоя. Особенно наглядно это обнаруживается в процессах микрофильмирования.

Микрофильмирование, как можно судить по опубликованным данным, в самое ближайшее время займет одно из ведущих мест среди процессов репрографии [12]. Микрофильмирование имеет исключительно важное значение для архивного хранения научной и технической документации (что понятно в связи с колоссальным объемом информации, которую необходимо запечатлеть и законсервировать, и с трудностями поисков и получения обратно информации, размещенной на больших площадях). Но в настоящее время микрофильмирование приобретает все большее значение не только как средство архивного хранения документации, но и как необходимое звено в управлении производством и народным хозяйством, в процессах разработки новой техники. Так, например, весьма перспективным считается применение микрофильмирования для вывода данных с ЭВМ; в США значительно увеличиваются капиталовложения в эту отрасль; ожидается, что в 1978 г. они составят свыше 600 млн. долларов, т. е. в 22,5 раза больше, чем в 1968 г. [1].

Для микрофильмирования до недавнего времени наибольшее значение имели галогеносеребряные материалы типа Микрат. Но с середины 1960-х годов серьезную конкуренцию им составили диазотипные, везикулярные и фотохромные материалы. Однако низкая общая и узкая спектральная чувствительность позволяет использовать эти материалы только для дублирования оригинальных микрокопий, полученных на галогеносеребряных слоях. Очевидно, перед исследователями, разрабатывающими эти материалы, стоит первоочередная задача повышения светочувствительности. Так как в диазотипных и везикулярных слоях светочувствительным компонентом являются диазосоединения, прогресс в области диазотипии (хотя бы умеренный сдвиг в длинноволновую область спектральной чувствительности) имел бы большое практическое значение. Для диазотипных и фотохромных материалов характерна возможность почти неограниченного увеличения разрешающей способности, так как образование изображения происходит на молекулярном уровне (что справедливо для слоев на неволокнистой подложке, на пленке

или на стекле, но не на бумаге). Имеются сведения [15], что в процессе РСМІ возможно получение микрокопий оригинала с 200-кратным линейным уменьшением (изображение по площади уменьшается в 40 тыс. раз); процесс РСМІ дает возможность получить полностью сухим способом диамикрокарту размером с почтовую открытку, содержащую информацию, размещенную на 3200 страницах бумаги формата А-4 [16].

Следует отметить, что фотохромные процессы представляют весьма большой интерес по ряду признаков, а именно: исключительная быстрота получения изображения (порядка наносекунд); полное отсутствие мокрых процессов химико-фотографической обработки (процесс полностью сухой); обратимость процесса и возможность многократного повторения записи и стирания изображения; спектральная чувствительность в широком интервале длин волн. Принципиальный недостаток — малая светочувствительность, поскольку изображение строится на молекулярном уровне (обзор о фотохромных процессах см., например [17], а также стр. 34 настоящего сборника).

Помимо репрографии, имеется еще одна очень важная отрасль способов записи и воспроизведения информации, где бессеребряные материалы имеют исключительно большое значение, — запись информации и отображение ее на большом экране в реальном масштабе времени. Непременное условие в этом случае — предельная быстрота процесса; интервал времени от момента начала записи до воспроизведения на экране должен составлять доли секунды. Понятно, что классический фотографический процесс, даже в диффузионном варианте, слишком громоздок для этих целей.

С точки зрения быстроты наибольший интерес представляют три процесса: фотохромный, магнитная видеозапись и запись на деформируемых слоях (так называемая рельефография). Первый из этих процессов еще недостаточно разработан в техническом и технологическом аспектах. Магнитная видеозапись уже находит широкое практическое применение в телевидении и отчасти в кинематографии [5] (см. также стр. 51 настоящего сборника). Быстрота процесса исчисляется в наносекундах.

Рельефографии в последние годы уделяется большое внимание. Не имея возможности (за недостатком места) рассмотреть подробнее процессы рельефографии и отсылая к уже опубликованным обзорам (см., например, [18, 19]), считаем должным указать лишь, что приемные слои в рельефографии могут быть либо жидкие (система Эйдифор), либо гелеобразные, либо термопластические. Наиболее детально разработаны системы с жидкими и с термопластическими слоями, но в последнее время уделяется серьезное внимание также гелеобразным слоям [18]. В то время как термопластические слои обладают пластическими свойствами, жидкие и гелеобразные слои эластичны, но у гелеобразных слоев по сравнению с жидкими то достоинство, что они не текут. Предельная скорость процесса достигается в системах с упруговязкими слоями (т. е. с жидкими и гелеобразными), но эти системы не обладают памятью; системы с термопластическими слоями характеризуются несколько меньшей скоростью процесса, но эти системы — запоминающие устройства. Все три указанные системы допускают большое число повторных записей (цикличность), но особенно перспективны в этом отношении гелеобразные слои, которые в процессе работы (в противоположность термопластическим слоям) не подвергаются термическим и электронным воздействиям. В литературе имеются указания [20], что гелеобразные слои при записи рельефа электрическим полем выдерживают не менее 10^{12} циклов.

При рассмотрении процессов рельефной записи необходимо упомянуть еще об одном варианте, представляющем весьма большой интерес: запись информации на фототермопластических слоях. В этих системах электрофотография смыкается с рельефографией (полупроводниковые свойства приемного слоя сочетаются с термопластическими свойствами). Не останавливаясь подробнее на этом способе записи информации (см. [18, 21]), отметим, что для техники этого способа характерна тенденция перехода от неорганических полупроводников к органическим (эта тенденция характерна для всей

электрофотографии в целом). Хотя органические полупроводники по светочувствительности еще уступают неорганическим, они значительно более технологичны (прозрачность, гомогенность и отсутствие светорассеяния, эластичность и др.); из числа органических полупроводников для указанных целей в последние годы много внимания уделяется поливинилкарбазолу.

Настоятельная необходимость в ряде случаев регистрировать изображение в далекой инфракрасной области спектра может служить еще одним примером того, что стимулирует развитие процессов на бессеребряных материалах. Известно, что спектральная чувствительность галогеносеребряных слоев не может быть смещена методами сенсibilизации органическими красителями в длинноволновую область далее чем 1300—1400 нм. Между тем имеется ряд процессов на бессеребряных материалах, позволяющих сместить спектральную чувствительность в инфракрасную область далеко за указанные пределы. К этим процессам относятся: эвапорография, термография (например, активированный термической энергией распад стеарата железа с выделением свободного металла), так называемая полупроводниковая фотография, зрительно ощущаемые фазовые переходы некоторых полимеров или неорганических соединений под действием инфракрасного излучения и др.

Необходимо упомянуть также фоторезисты (см., например, [22]) — слои высокомолекулярных соединений, которые под действием лучистой энергии (обычно ближней УФ-области) претерпевают деструкцию или сшивку и в результате этого меняют свою растворимость в соответствующем растворителе. Правда, фотолитография, использующая фоторезисты, может быть отнесена к фотографии лишь условно. Но тем не менее ведущие зарубежные химико-фотографические фирмы (такие, как «Истмен-Кодак», «Кодак-Патэ» и др.) включили фоторезисты в ассортимент своей продукции.

Бессеребряные приемные слои начинают находить широкое применение в научных исследованиях и при разработке новой техники — как детекторы ионизирующих излучений, в голографии, в системах памяти ЭВМ. Можно было бы привести и многие другие примеры использования бессеребряных приемных слоев в науке и технике.

В заключение целесообразно попытаться ответить на вопрос, могут ли и будут ли бессеребряные приемные слои иметь практическое значение для собственно фотографии и для кинематографии и как может быть решена проблема острого дефицита серебра.

Светочувствительные материалы массовой фотографии и кинематографии можно условно разделить на две группы: 1) высокочувствительные слои для непосредственной регистрации полутонных изображений (в основном в негативном варианте, но в ряде случаев в виде изображений, полученных методом обращения) и 2) слои умеренной светочувствительности для получения позитивных полутонных изображений (на прозрачной подложке — позитивные киноплёнки, на непрозрачной подложке — фотобумага).

Слои первой группы характеризуются сложным комплексом свойств: высокой светочувствительностью, большой фотографической широтой, спектральной чувствительностью в пределах всего видимого спектра и т. д. В настоящее время еще не известен ни один бессеребряный светочувствительный материал, обладающий всем комплексом указанных свойств. Правда, магнитная видеозапись обеспечивает светочувствительность регистрирующей системы не ниже, чем галогеносеребряные материалы, но уступает последним по другим характеристикам. Электрофотографические и фототермопластические полупроводниковые слои могут быть, подобно галогеносеребряным слоям, сенсibilизированы ко всей видимой (и ближней инфракрасной) области спектра, но уровень их светочувствительности относительно низок и т. д. Очевидно, галогеносеребряные высокочувствительные фото- и киноплёнки еще какое-то время будут незаменимым материалом при первичной регистрации полутонных изображений.

Автор приносит глубокую благодарность А. А. Слуцкину за помощь в подборе материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Даугела, А. С. Консон. США — экономика, политика, идеология, № 9, 109 (1972).
2. В. К. Даугела, И. И. Шемета. Средства информационной техники, № 1, 28 (1975).
3. В. И. Шеберстов, К. В. Чибисов, В. И. Успенский, А. А. Слуцкин. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 14, 61 (1969).
4. В. И. Цибалев, В. И. Шеберстов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 18, 58 (1973).
5. Сб. «Современные системы записи и воспроизведения изображения». М., «Искусство», 1972.
6. А. А. Слуцкин, В. И. Шеберстов. Копировальные процессы и материалы репрографии и малой полиграфии. М., «Книга», 1971.
7. W. A. Cock. Electrostatics in reprography. London — New York, Focal Press, 1970.
8. B. P. Tyrell. Basic of reprography. London — New York, Focal Press, 1972.
9. П. Г. Мисослов, А. Ф. Соколов. Отображение информации. М., Воениздат, 1971.
10. Ф. П. Пресс. Фотолитография в производстве полупроводниковых приборов. М., «Энергия», 1968.
11. Сб. «Фотолитография и оптика». Под ред. Я. А. Федотова и Г. Поля. М., «Советское радио». Берлин, «Техника», 1974.
12. В. И. Шеберстов, А. А. Слуцкин. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 20, 151 (1975).
13. R. B. Commizoli, G. S. Lozier, D. A. Ross. Proc. IEEE, 60, 348 (1972).
14. Business Automat., 17, N 10, 54 (1970).
15. E. V. Garsed. Penrouse annual (London), 64, 137 (1971).
16. Reprographie, 11, N 8, 200 (1971).
17. В. А. Барачевский, В. М. Козенков, Ю. П. Герулайтис. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 19, 161 (1974).
18. Ю. П. Гуцко. Фазовая рельефография. М., «Энергия», 1974.
19. В. П. Азовцев, Ю. П. Гуцко. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 16, 138 (1971).
20. Ю. П. Гуцко. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 19, 462 (1974).
21. J. Gaynor, S. Aftergut. Photogr. Sci. and Engng, 7, 209 (1963).
22. Ю. С. Божов, В. С. Корсаков, В. П. Лаврищев, Н. В. Макаров. Фоторезисты (обзоры по электронной технике, вып. 56). М., изд. ин-та «Электроника», 1969.

М. М. Орешин

ДИАЗОТИПИЯ.

СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Диазотипия — бессеребряный фотографический способ регистрации информации. Он основан на превращении диазосоединений под действием света и образовании азокрасителей из азосоставляющих и диазосоединений.

Впервые диазосоединения (ДС) были синтезированы в 1858 г. Гриссом, а в 1864 г. осуществлена реакция азосочетания с образованием азокрасителя. В конце прошлого века Адрессен обнаружил разложение диазосоединений под действием света, а в 1923 г. фирма «Калле» реализовала эти исследования, выпустив первую промышленную партию диазобумаги [1]. С тех пор промышленное производство диазоматериалов достигло сотен миллионов квадратных метров [2], а исследования диазотипного процесса и разработки новых диазоматериалов значительно расширились [3, 4]. В настоящее время диазоматериалы находят широкое применение при размножении технической и чертежно-графической документации, в процессах дублирования микрофильмов и микрофишей, в картографическом и полиграфическом производствах, при получении печатных и интегральных схем в радиоэлектронике, в кинематографии, в научных исследованиях и целом ряде других областей [5]. В чем же причины столь широкого производства и применения диазоматериалов?

Широкое применение диазоматериалов обусловлено прежде всего их низкой стоимостью. В настоящее время нет более дешевых светочувствительных

процессов, чем диазотипные [6]. Другим важным достоинством диазоматериалов, в частности диазопленок, является высокая разрешающая способность, лежащая на молекулярном уровне. Полимерный диазосветочувствительный слой пленок является истинным твердым раствором, в котором происходят фотопревращения диазосоединений и образование азокрасителей. Именно поэтому диазопленки являются идеальным фотоматериалом для получения дубликатов изображений без потери мельчайших деталей.

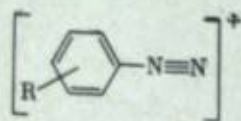
Вместе с тем диазотипным материалам присущи два недостатка: узкая спектральная чувствительность в УФ-зоне спектра и весьма низкая общая интегральная светочувствительность. Попытки сенсibilизировать диазосоединения методами оптической сенсibilизации, аналогичными сенсibilизации кристаллов галогенидов серебра, а также синтезировать новые диазосоединения, чувствительные к видимой зоне спектра, не привели к положительным результатам. Низкая светочувствительность диазоматериалов объясняется молекулярно-дисперсным распределением диазосоединений в светочувствительном слое диазопленок, а также не найденным еще «механизмом усиления» первичного акта поглощения кванта света. Очевидно, решение этих двух коренных проблем диазотипии позволит создать качественно новые бессеребряные фотоматериалы, способные конкурировать по сумме фотографических и технических характеристик с традиционными галогеносеребряными фотоматериалами.

Цель настоящего сообщения состоит в том, чтобы на основе литературных и экспериментальных данных показать возможные пути и методы расширения области спектральной чувствительности и повышения общей светочувствительности диазоматериалов.

РАСШИРЕНИЕ ОБЛАСТИ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ДИАЗСОЕДИНЕНИЙ

Спектры поглощения и строение диазосоединений

Установлено [1], что светочувствительной формой диазосоединений является катион диазония (КД), строение которого может быть удовлетворительно описано следующей структурой:

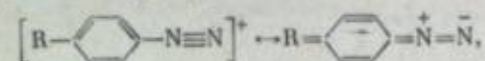


Расчеты по методу ЛКАО МО в приближении Хюккеля и данные рентгеноструктурного анализа однозначно показывают, что расстояние $\text{N}-\text{N}$ отвечает тройной связи (1,09—1,15 Å), а $\text{C}-\text{N}$ — одинарной связи (1,47 Å) и не изменяется под действием различных заместителей [7]. Однако в ИК-спектрах рядом авторов было обнаружено характерное поглощение, соответствующее хиноидной структуре [8—11].

Изменение структуры КД, очевидно, привело бы к нарушению прямолинейной зависимости интегральной интенсивности и частоты колебаний $\text{C}-\text{N}_2$ -группы (определенных по ИК-спектрам) от констант заместителей Гаммета. Однако нарушения этой корреляции не наблюдалось [7]. Кроме того, образование двойной связи между углеродным атомом и α -атомом азота привело бы к увеличению прочности связи и, следовательно, к уменьшению светочувствительности диазосоединения, что противоречит экспериментальным результатам.

Было высказано предположение [7], что образование двойной связи происходит только между ароматическим ядром и заместителем R, что, по нашему мнению, является сомнительным. Представляется наиболее вероятной

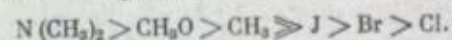
такая структура КД, которая отвечает суперпозиции, резонансу двух приведенных структур:



причем вклад хиноидной структуры в суммарный электронный спектр поглощения, по-видимому, незначителен. КД характеризуются двумя полосами поглощения в УФ-области спектра. Отсутствие второй полосы поглощения в электронных спектрах некоторых диазосоединений объясняется тем, что она маскируется более сильным поглощением первой полосы. Наличие двух полос в спектрах поглощения КД также подтверждается существованием соответствующих двух величин энергии электронных переходов, полученных расчетным методом ЛКАО МО в приближении Хюккеля [12, 13].

В ряде работ было показано, что заместитель оказывает влияние на спектры поглощения и квантовый выход фотолиза КД (табл. 1).

Так как диазогруппа является сильным акцептором электронов, приблизительно равным по силе нитрогруппе, то она вступает во взаимодействие с π -электронами бензольного кольца, вызывая изменение его электронного строения, что сказывается в смещении полосы поглощения КД (260 нм) по сравнению с бензолом. Донорные заместители способствуют увеличению взаимодействия π -электронов бензольного кольца с диазогруппой и тем самым вызывают батохромный сдвиг спектров поглощения диазосоединений, а акцепторные заместители, наоборот, препятствуют этому взаимодействию и обуславливают гипсохромный сдвиг спектров поглощения ДС. Сукигара [16, 17] показал, что взаимодействие диазогруппы с π -электронной системой бензольного кольца приводит к образованию внутримолекулярного комплекса с переносом заряда (КПЗ). Вклад внутримолекулярного КПЗ уменьшается при введении в диазосоединение как *m*-, так и *n*-заместителей в следующем порядке:



Аналогичную тенденцию можно проследить и в стабилизирующем влиянии заместителя на энергию электронного состояния диазосоединения. Чем больше вклад конфигурации с переносом заряда, тем ниже энергия данного состояния. Эта закономерность одинакова для *m*- и *n*-замещенных КД и соответствует изменению донорной силы заместителя.

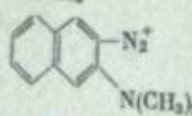
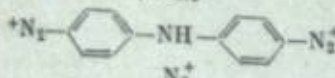

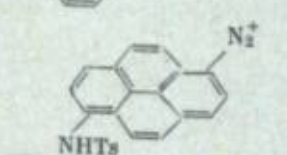
Донорную способность заместителя, а следовательно, и влияние заместителя на положение полосы поглощения можно оценить с помощью мезомерного эффекта заместителя [7, 15]. Донорные заместители, обладающие +*M*-эффектом, смещают полосу поглощения ДС в длинноволновую область. При этом наблюдается одновременное повышение коэффициента экстинкции. Акцепторные заместители, имеющие —*M*-эффект, вызывают небольшой гипсохромный сдвиг полосы поглощения в электронных спектрах и некоторое уменьшение коэффициента экстинкции. На спектры поглощения *n*-замещенных КД сильно влияет мезомерный эффект. Это подтверждается поведением четвертичной соли *n*-триметиламмонийбензолдиазония: так как триметиламмониевая группа не обладает мезомерным эффектом, то, как и следовало ожидать, спектр поглощения этого соединения по сравнению со спектром незамещенного КД почти не показывает изменения в положении максимума поглощения и в величине молярного коэффициента экстинкции. К наибольшему батохромному сдвигу полосы поглощения ДС приводит введение доноров электронов в *n*-положение к диазогруппе. Наиболее сильным из них является диметиламиногруппа ($\lambda_{\text{макс}} = 384$ нм). Ландау и Мориа [18] на примере последовательного введения метоксигрупп в диазосоединения показали закономерное смещение максимума поглощения при увеличении числа метоксигрупп в бензольном кольце.

Заместители при третичном азоте в диазопроизводных *n*-фенилендиаминя существенно не изменяют спектральные характеристики [12]. Это было объяс-

Таблица 1

Характеристики диазосоединений



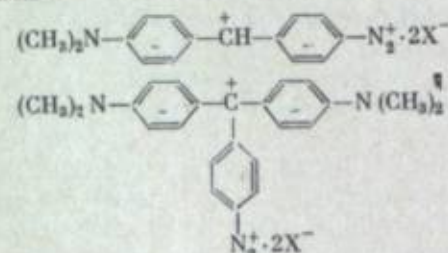
R	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	Квантовый выход при длине волны облучения			Литература
		313 нм	365 нм	405 нм	
H	264	—	—	0,38	[14, 15]
n-F	269	0,32	—	0,50	[14, 15]
n-Cl	283	0,41	—	0,29	[14, 15]
n-Br	293	0,38	—	0,35	[14, 15]
n-CH ₃	279	0,61	—	0,23	[14, 15]
n-OCH ₃	313	0,38	—	—	[15]
n-OH	315	—	—	0,52	[14]
n-N(CH ₃) ₂	350	—	—	0,54	[14, 15]
m-CH ₃ , n-N(CH ₃) ₂	378	—	0,50	0,44	[14, 15]
m-C ₂ H ₅ , n-N(CH ₃) ₂	393	—	0,47	0,55	[12]
m-C ₂ H ₅ , n-N(CH ₃) ₂	394	—	0,51	0,48	[12]
m-C(CH ₃) ₂ , n-N(CH ₃) ₂	397	—	—	—	[12]
m-CH ₃ , m-CH ₃ , n-N(CH ₃) ₂	406	—	0,42	0,45	[12]
m-NO ₂	425	—	0,34	0,31	[12]
m-Cl	232	0,17	—	0,17	[14, 15]
m-CH ₃	266	0,35	—	0,41	[14, 15]
m-OCH ₃	279	0,55	—	0,35	[14, 15]
o-Cl	275	—	—	0,24	[14, 15]
o-CH ₃	269	—	—	0,18	[14, 15]
o-NO ₂	288	—	—	0,3	[14, 15]
o-OCH ₃	355	—	—	0,1	[14, 15]
	420	—	—	0,42	[14]
	520	—	—	0,13	[14]
	460	—	—	0,32	[14]
	470, 600, 630	—	—	0,18	[14]

нено экранирующим влиянием свободной электронной пары азота на передачу индукционного эффекта заместителя.

Значительное батохромное смещение максимума поглощения КД наблюдается при увеличении ароматичности системы, связанной с диазогруппой. Тсунода и Ямаока [14] нашли, что наиболее длинноволновой спектральной чувствительностью обладают диазосоединения, полученные на основе многоядерных ароматических соединений типа флуорена и пирена. Максимумы поглощения этих соединений лежат в области 470—630 нм. Вероятно, введение сильных донорных заместителей позволит еще больше сдвинуть полосу

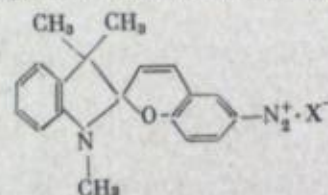
поглощения в длинноволновую область. Следует особо обратить внимание на значительное снижение квантового выхода фоторазложения этих КД при облучении в видимой области [11], а также на тот факт, что продукты фотолитиза диазофлуорена и диазопирена окрашены. Спектральной чувствительностью в видимой области обладают также гетероциклические диазосоединения на основе индолизина, хинолизина и пиролтриазола. При фотолитизе этих соединений образуются бесцветные продукты [19].

Таким образом, развитая хромофорная система поли- или гетероциклических ароматических диазосоединений обуславливает поглощение света в видимом спектре и приводит к фоторазложению этих соединений с отрывом диазогруппы. С использованием этой идеи были предприняты попытки синтезировать новые диазосоединения — производные арилметановых красителей:

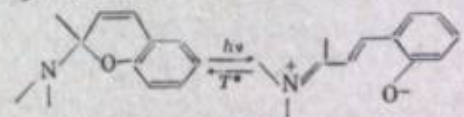


Эти красители бесцветны в щелочной и окрашены в кислой средах. При этом имелось в виду, что в реальном диазосветочувствительном слое, содержащем кислоты — стабилизаторы, эти соединения переходят в окрашенную форму, поглощают свет видимой зоны спектра и разлагаются с выделением азота. В процессе проявления щелочью (аммиаком) не подвергшиеся фотолитизу арилметановые диазосоли «отбеливаются» — превращаются в бесцветную неокрашенную форму.

Несколько иной принцип получения окрашенных диазосоединений был предложен для диазопроизводных спиропиранов:



Известно, что под действием кванта света спиропираны могут обратимо превращаться по схеме:



образуя окрашенные формы. Таким образом, диазопроизводные спиропиранов должны подвергаться кратковременному воздействию кванта света, соответствующего области поглощения самого спиропирана. При этом диазонированный спиропиран переходит в окрашенную форму, поглощая свет видимой области спектра и разлагаясь с отрывом диазогруппы; в исходную неокрашенную форму (процесс «отбеливания» изображения) он обратимо переходит самопроизвольно во времени или при нагревании.

Проведенные нами эксперименты показали, что диазопроизводные как арилметановых красителей, так и спиропиранов практически не обладают светочувствительностью в видимой области спектра (при этом имеется в виду, что под действием видимого света на окрашенные соединения не происходит фотолитиз с элиминированием диазогруппы). Причина этого явления, по-видимому, состоит в том, что свет, поглощенный окрашенной формой

торных заместителей наблюдается следующая зависимость $o > m > p$. С другой стороны, ДС с донорными заместителями во многих растворителях разлагаются с большей вероятностью по ионному механизму, а с акцепторными заместителями — по радикальному механизму [22, 28, 29].

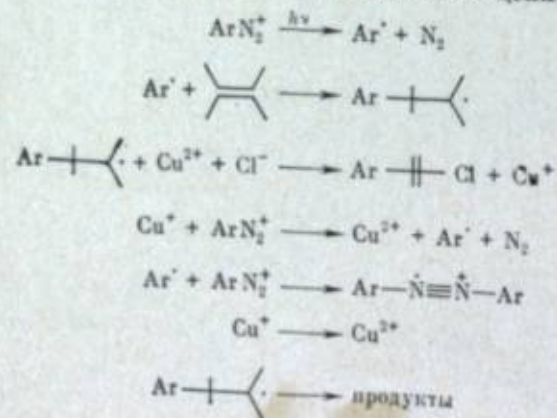
Протекание реакции фоторазложения ДС по гомолитическому или гетеролитическому механизму в зависимости от растворителя или заместителя хорошо объясняется схемой, предложенной Беккером [31]. По этой схеме разрыв связи С—N в молекуле ДС происходит в результате переноса электрона к диазогруппе либо от заместителя в молекуле ДС, либо от внешнего донора электронов. В первом случае разложение идет гетеролитически с образованием аридикатиона, во втором случае — гомолитически с образованием арильного радикала. Из двух рассмотренных выше реакций будет протекать та, для которой требуется затратить меньшую энергию для переноса электрона. Эта энергия будет определяться разностью между потенциалом ионизации донора и сродством к электрону акцептора.

При исследовании реакций, протекающих в растворе, вместо потенциала ионизации донора удобнее использовать окислительный потенциал полувольты ($E_{ок}$), а вместо сродства к электрону акцептора — восстановительный потенциал полувольты ($E_{восст}$). Для некоторых диазосоединений был определен восстановительный потенциал полувольты в водном растворе [32]. В зависимости от характера заместителя он изменяется от +0,4 до -0,1 в. Радикальная реакция будет протекать, если разность $E_{ок} - E_{восст}$ отрицательна (темновая реакция) или становится отрицательной под действием света (фотореакция).

Образование радикала было зафиксировано методом ЯМР при темновой реакции сильного донора тетраметил-*n*-фенилендиамина с ДС [33]. При взаимодействии этих же ДС с более слабым донором — фенотиразином темновая реакция наблюдается только для ДС, содержащих акцепторные заместители, т. е. имеющих более высокий восстановительный потенциал полувольты. Реакция с *n*-дiazодизэтиланилином может быть осуществлена только при облучении светом в области поглощения ДС, что приводит к увеличению его восстановительного потенциала полувольты.

Растворитель может выступать в роли донора электронов. Этот факт объясняет влияние растворителя на механизм разложения ДС. В растворителе с низкой донорной способностью (в воде) разложение ДС происходит по ионному механизму, а в более сильном доноре (в этиленгликоле) диазосоединения с высоким потенциалом полувольты, имеющие заместители *n*-Cl и *n*-NO₂, разлагаются по радикальному механизму, в то время как *n*-дiazодизэтиланилин — по ионному механизму [23].

Беккер и соотр. [31] при определенной концентрации доноров и ДС в растворе получили квантовый выход больше 10³. В частности, была подробно исследована реакция *n*-нитробензолдiazонийтетрафторбората с акрилонитрилом в присутствии хлорида двухвалентной меди в смеси ацетонитрила с водой. Реакция протекает по радикально-цепному механизму:

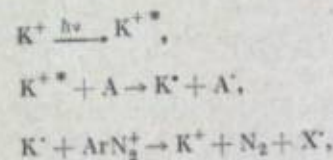


Необходимым условием реакции является гомолитический разрыв связи С—N под действием света. Квантовый выход этой реакции в растворе составлял ~800 при облучении в полосе поглощения ДС и соблюдении определенных концентраций компонентов. Донором электронов в этой реакции служила одновалентная медь. Это позволило использовать в качестве доноров электронов металлы переменной валентности.

При переходе от раствора к твердому слою квантовый выход индуцированного разложения ДС значительно понижается, так как в твердом слое затруднена диффузия радикалов из полимера. Уменьшение квантового выхода в твердом слое наблюдали Морау и Миндер, исследуя разложение 2-дiazо-1-нафтол-5-сульфокислого гексиламида в метиловом спирте и на стекле (квантовый выход равен 0,74 и 0,58 соответственно). Шульте-Фролинде и Блюме [15] также нашли уменьшение квантового выхода фоторазложения 4-диметиламинобензолдiazонийтетрафторбората в кристаллическом состоянии (0,17) по сравнению с раствором в 0,1N HCl (0,43). Для систем, содержащих сенсибилизаторы, квантовый выход в твердом слое не превышает 10².

Было установлено, что вязкость среды оказывает значительное влияние на квантовый выход процесса. Для разложения *n*-хлор-, *n*-метокси- и *n*-нитробензолдiazониевых солей найдена хорошая корреляция вязкости раствора и скорости фотолиза в системе метанол—глицерин [31]. Это объясняет невысокую светочувствительность реальных diaзотипных материалов, сенсибилизированных различными добавками.

В ряде случаев для реализации цепного процесса были использованы так называемые промоторы, которые под действием света образуют радикалы, вызывающие разложение ДС по цепному механизму. Такими промоторами могут служить органические азиды, бис-имдазолы, полигалогенсоединения и другие соединения, образующие радикалы. Часто использовались более сложные системы, например, в работе [34] для сенсибилизации разложения ДС применяли красители в комбинации с активаторами, вызывающими образование радикала красителя. Механизм этого процесса, исследованный методом импульсного фотолиза, может быть описан следующими уравнениями:



где K — краситель, A — активатор. В качестве активаторов были использованы 1,4-дiazобикакло[2,2,2]октан или *n*-толуилсульфинат натрия; краситель — метиленовый голубой. Применение таких систем позволяет на порядок увеличить светочувствительность ДС. Другим важным результатом этой реакции является смещение спектральной чувствительности системы в видимую область.

Наиболее легко достигается повышение светочувствительности при сенсибилизации фотолиза неокрашенных или малоокрашенных ДС. Это согласуется с данными Беккера, так как ДС этого класса имеют в ароматическом ядре электроноакцепторные заместители и разлагаются преимущественно по радикальному механизму. Применение различных красителей — акридиновых, ксантеновых, трифенилметановых и т. д. или их смесей — приводит к некоторому увеличению светочувствительности этих ДС.

Небольшое увеличение светочувствительности наблюдается при применении в качестве сенсибилизаторов флуоресцирующих органических соединений, максимум поглощения которых гипсохромно сдвинут на 30—70 нм относительно максимума поглощения окрашенных ДС, поглощающих в области 360—450 нм. При этом время экспозиции diaзотипного материала уменьшается в несколько раз.

диазосоединения, должен так изменить внутримолекулярное распределение электронов, чтобы произошел разрыв связи углерод—азот. Вероятно, для этого энергии видимого света недостаточно, или она неполностью внутримолекулярно трансформируется в потенциальную энергию молекулы, поэтому фотолитиз с выделением азота не происходит.

Межмолекулярная сенсibilизация диазосоединений

Повышение общей светочувствительности и одновременно расширение области спектральной чувствительности ДС достигается с помощью КПЗ, которые образуются при взаимодействии акцепторной диазогруппы с соединениями — донорами электронов. Как правило, образование таких КПЗ приводит к некоторому bathochromному смещению спектральной чувствительности по сравнению с исходными компонентами при одновременном повышении коэффициента экстинкции системы.

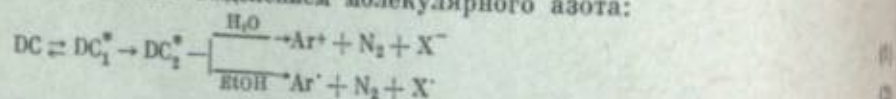
КПЗ могут образовываться также между донорными заместителями в молекуле ароматического ДС и соединениями — акцепторами электронов. В этом случае следует ожидать увеличения коэффициента экстинкции системы без значительного смещения максимума поглощения диазосоединения.

Коллер и Цоллингер [20] изучили взаимодействие *o*- и *n*-нитробензолдиазониевых солей с нафталином и его производными. Видимые и ЯМР-спектры подтвердили наличие КПЗ, обладающих в некоторых случаях высокой устойчивостью. Спектры поглощения этих КПЗ лежат в области 450—500 нм. Установлено: образование КПЗ мало влияет на скорость реакции азосочетания.

Оптическая сенсibilизация азотистых материалов красителями (акридиновыми, ксантеновыми, трифенилметановыми и т. д.) и производными антрахинонсульфокислоты, бензохинона, нафтохинона и др. привела к небольшому смещению области поглощения ДС. Наиболее эффективные сенсibilизаторы этого класса смещают спектр поглощения ДС до 460 нм.

ПОВЫШЕНИЕ ОБЩЕЙ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ДИАЗСОЕДИНЕНИЙ

При облучении ДС светом соответствующей длины волны происходит разрыв С—N-связи с выделением молекулярного азота:

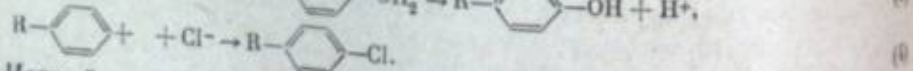
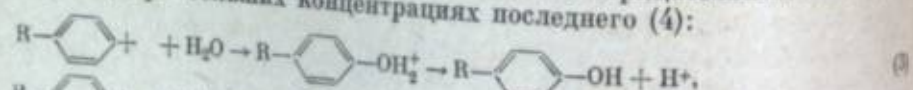


Возбужденное состояние может быть синглетным или триплетным возбужденным состоянием или высшим вибрационным уровнем основного состояния.

Зависимость квантового выхода от температуры и растворителя и увеличение порядка связи в первом возбужденном состоянии подтверждают механизм разложения из высшего уровня основного состояния [21, 22].

В зависимости от растворителя распад ДС₂ может идти по двум направлениям: гомолитическому и гетеролитическому.

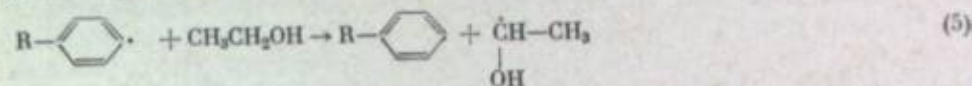
Гетеролитический процесс протекает в подкисленных водных растворах. В результате в первичном процессе образуется карбониевый ион и молекулярный азот (1). Карбониевый ион либо гидратируется, образуя фенол в качестве конечного продукта (3), либо соединяется с отрицательным ионом (например, Cl⁻) при больших концентрациях последнего (4):



Ионный механизм фоторазложения ДС в водном растворе был однозначно доказан Бетхером, Кузьминым и др. [23] при изучении промежуточных продуктов распада ДС методом импульсного фотолитиза. Ими было показано, что при фотолитизе ряда *n*-замещенных арилдиазонийтетрафторборатов в воде при pH 2—6 образуются промежуточные продукты — арилкатионы, время

жизни которых составляет 16—153 мксек в зависимости от заместителя. Для *o*-замещенных ДС промежуточные продукты не были зарегистрированы, так как они имеют очень короткое время жизни.

Гомолитический механизм преимущественно реализуется в малополярных растворителях (спиртах, ацетоне, пиридине) и щелочной среде. Образование свободных радикалов идет путем переноса электрона в первичном акте диссоциации (2). Фенильный радикал взаимодействует с растворителем, что приводит к образованию бензола или его соответствующих производных (5):



Присутствие фенильного радикала при разложении бензолдиазониевых солей в неполярных растворителях регистрировали различными способами. Сукигара [16, 24], Шиллер и Руфф [25] исследовали методом ЭПР реакцию фоторазложения катиона фенилдиазония и его *o*- и *n*-замещенных аналогов. Во всех случаях был обнаружен сигнал ЭПР, спектр которого соответствует спектру фенильного радикала. Радикальный механизм фотолитиза ДС в неполярных средах подтверждается также реакцией образовавшегося радикала с циклогексаном [26] и 1,1-дифенил-2-пикрилгидразилом [25], инициированием радикальной виниловой полимеризации [27] и т. д.

В табл. 2 показано влияние растворителя на механизм разложения путем сравнения квантового выхода разложения ДС по гомолитическому ($Q_{гом}$) и гетеролитическому ($Q_{гет}$) механизмам в различных средах [23]. В водных растворах отношение $Q_{гом}/Q_{гет}$ равно нулю, что свидетельствует о наличии только гетеролитического механизма фоторазложения ДС.

В спиртовой среде при фотолитизе *n*-NO₂C₆H₄N₂⁺ в результате гомолитического разрыва связи образуется 82,5% продуктов реакции, а остальная часть продуктов образуется по гетеролитическому механизму [29]. Наличие двух механизмов фоторазложения в спирте установлено на примере увеличения общего квантового выхода на 20% при введении в систему восстановителей типа иона двухвалентного железа и окислителей типа перекиси водорода. Введение окислительно-восстановительных компонентов увеличивает квантовый выход фоторазложения по гетеролитическому и гомолитическому механизмам соответственно.

Хорнер и Стор [30] показали, что на механизм разложения ДС может также оказывать влияние положение и характер заместителя в бензольном ядре КД. В случае донорных заместителей процент распада по гомолитическому механизму *n*-замещенных КД больше *o*-замещенных, а в случае акцеп-

Таблица 2
Влияние растворителя на механизм распада диазосоединений

Диазосоединение	Растворитель	$Q_{гом}/Q_{гет}$	$Q_{гом} + Q_{гет}$	$\lambda_{возб}$, нм	T , °C
$(CH_3)_2N-\text{C}_6\text{H}_4-N_2^+$	Вода	—	0,95	366	23
	Твердое ДС, суспендированное в минеральном масле	—	0,98	366	23
$O_2N-\text{C}_6\text{H}_4-N_2^+$	Вода	0	—	366	0
	Этанол	17	—	366	0
	Метанол	21	—	366	0
$\text{C}_6\text{H}_5-N_2^+$	Вода	0	—	366	0
	Этанол	6,6	—	366	0
$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-N_2^+$	Смесь вода—метанол	—	0,25	—	—
	Вода	—	0,25	—	—
	Метанол	—	0,25	—	—

торных заместителей наблюдается следующая зависимость $o > m > p$. С другой стороны, ДС с донорными заместителями во многих растворителях разлагаются с большей вероятностью по ионному механизму, а с акцепторными заместителями — по радикальному механизму [22, 28, 29].

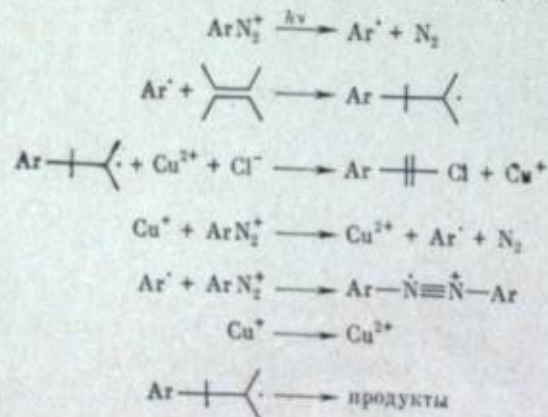
Протекание реакции фоторазложения ДС по гомолитическому или гетеролитическому механизму в зависимости от растворителя или заместителя хорошо объясняется схемой, предложенной Беккером [31]. По этой схеме разрыв связи С—N в молекуле ДС происходит в результате переноса электрона к диазогруппе либо от заместителя в молекуле ДС, либо от внешнего донора электронов. В первом случае разложение идет гетеролитически с образованием арилкатиона, во втором случае — гомолитически с образованием арильного радикала. Из двух рассмотренных выше реакций будет протекать та, для которой требуется затратить меньшую энергию для переноса электрона. Эта энергия будет определяться разностью между потенциалом ионизации донора и сродством к электрону акцептора.

При исследовании реакций, протекающих в растворе, вместо потенциала ионизации донора удобнее использовать окислительный потенциал полувольты ($E_{ок}$), а вместо сродства к электрону акцептора — восстановительный потенциал полувольты ($E_{восст}$). Для некоторых диазосоединений был определен восстановительный потенциал полувольты в водном растворе [32]. В зависимости от характера заместителя он изменяется от +0,4 до -0,1 в. Радикальная реакция будет протекать, если разность $E_{ок} - E_{восст}$ отрицательна (темновая реакция) или становится отрицательной под действием света (фотореакция).

Образование радикала было зафиксировано методом ЯМР при темновой реакции сильного донора тетраметил-*n*-фенилендиамина с ДС [33]. При взаимодействии этих же ДС с более слабым донором — фенотиразином темновая реакция наблюдается только для ДС, содержащих акцепторные заместители, т. е. имеющих более высокий восстановительный потенциал полувольты. Реакция с *n*-дiazодидэтиламином может быть осуществлена только при облучении светом в области поглощения ДС, что приводит к увеличению его восстановительного потенциала полувольты.

Растворитель может выступать в роли донора электронов. Этот факт объясняет влияние растворителя на механизм разложения ДС. В растворителе с низкой донорной способностью (в воде) разложение ДС происходит по ионному механизму, а в более сильном доноре (в этиленгликоле) диазосоединения с высоким потенциалом полувольты, имеющие заместители *n*-Cl и *n*-NO₂, разлагаются по радикальному механизму, в то время как *n*-дiazодидэтиланилин — по ионному механизму [23].

Беккер и соотр. [31] при определенной концентрации доноров и ДС в растворе получили квантовый выход больше 10³. В частности, была подробно исследована реакция *n*-нитробензолдиазонийтетрафторбората с акрилонитрилом в присутствии хлорида двухвалентной меди в смеси ацетонитрила с водой. Реакция протекает по радикально-цепному механизму:

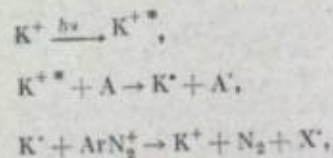


Необходимым условием реакции является гомолитический разрыв связи С—N под действием света. Квантовый выход этой реакции в растворе составлял ~800 при облучении в полосе поглощения ДС и соблюдении определенных концентраций компонентов. Донором электронов в этой реакции служила одновалентная медь. Это позволило использовать в качестве доноров электронов металлы переменной валентности.

При переходе от раствора к твердому слою квантовый выход индуцированного разложения ДС значительно понижается, так как в твердом слое затруднена диффузия радикалов из полимера. Уменьшение квантового выхода в твердом слое наблюдали Морау и Миндер, исследуя разложение 2-дiazо-1-нафтол-5-сульфокислого гексиламида в метилом спирте и на стекле (квантовый выход равен 0,74 и 0,58 соответственно). Шульте-Фролинде и Блюме [15] также нашли уменьшение квантового выхода фоторазложения 4-диметиламинобензолдиазонийтетрафторбората в кристаллическом состоянии (0,17) по сравнению с раствором в 0,1N HCl (0,43). Для систем, содержащих сенсибилизаторы, квантовый выход в твердом слое не превышает 10².

Было установлено, что вязкость среды оказывает значительное влияние на квантовый выход процесса. Для разложения *n*-хлор-, *n*-метокси- и *n*-нитробензолдиазониевых солей найдена хорошая корреляция вязкости раствора и скорости фотолиза в системе метанол—глицерин [31]. Это объясняет невысокую светочувствительность реальных диазотипных материалов, сенсибилизированных различными добавками.

В ряде случаев для реализации цепного процесса были использованы так называемые промоторы, которые под действием света образуют радикалы, вызывающие разложение ДС по цепному механизму. Такими промоторами могут служить органические азиды, бис-имидазолы, полигалогенсоединения и другие соединения, образующие радикалы. Часто использовались более сложные системы, например, в работе [34] для сенсибилизации разложения ДС применяли красители в комбинации с активаторами, вызывающими образование радикала красителя. Механизм этого процесса, исследованный методом импульсного фотолиза, может быть описан следующими уравнениями:



где K — краситель, A — активатор. В качестве активаторов были использованы 1,4-дiazобикакло[2,2,2]октан или *n*-толуилсульфинат натрия; краситель — метиленовый голубой. Применение таких систем позволяет на порядок увеличить светочувствительность ДС. Другим важным результатом этой реакции является смещение спектральной чувствительности системы в видимую область.

Наиболее легко достигается повышение светочувствительности при сенсибилизации фотолиза неокрашенных или малоокрашенных ДС. Это согласуется с данными Беккера, так как ДС этого класса имеют в ароматическом ядре электроноакцепторные заместители и разлагаются преимущественно по радикальному механизму. Применение различных красителей — акридиновых, ксантеновых, трифенилметановых и т. д. или их смесей — приводит к некоторому увеличению светочувствительности этих ДС.

Небольшое увеличение светочувствительности наблюдается при применении в качестве сенсибилизаторов флуоресцирующих органических соединений, максимум поглощения которых гипсохромно сдвинут на 30—70 нм относительно максимума поглощения окрашенных ДС, поглощающих в области 360—450 нм. При этом время экспозиции диазотипного материала уменьшается в несколько раз.

1. М. С. Динабург. Светочувствительные диазосоединения и их применение. М.—Л., «Химия», 1964.
2. М. М. Орешин, В. И. Успенский, М. С. Бородкина. Труды ГосНИИХИМ-Фотопроекта, 9, 14 (1972).
3. И. Н. Лежков, Е. С. Воропаева, В. В. Дурмашкина, В. П. Петров, Н. Н. Савиных. Диазотипия. М.—Л., «Искусство», 1937.
4. J. Kozar. Light-sensitive systems. New York — London — Sydney, John Wiley and Sons, 1965.
5. М. М. Орешин, Р. А. Мзитаров. Микрофильмирование как способ передачи научно-технической и экономической информации. Киев, «Знание», 1973.
6. М. М. Орешин, Н. Ф. Меньшикова. Новые методы репрографии и технический прогресс. Киев, «Знание», 1971, стр. 38.
7. Л. А. Казичина. Сб. «Проблемы органической химии». М., Изд-во МГУ, 1970, стр. 86.
8. R. G. Cox, I. Kumamoto. J. Organ. Chem., 30, 4254 (1965).
9. K. B. Whetsel, G. F. Hawkins, F. E. Johnson. J. Amer. Chem. Soc., 78, 3360 (1956).
10. K. Tabei, C. Ito. Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 514 (1968).
11. L. S. Anderson, J. W. Steedly. J. Amer. Chem. Soc., 76, 5144 (1954).
12. R. J. Cox, P. Bushnell, E. M. Evleth. Tetrahedron Letters, N 3, 207 (1970).
13. E. M. Evleth, R. J. Cox. J. Phys. Chem., 71, 4082 (1967).
14. T. Tsunoda, T. Yamaoka. J. Soc. Scient. Photogr. Japan, 29, N 4, 197 (1966).
15. D. Schulte-Frohlinde, H. Blume. Z. phys. Chem., N. F., 59, 282 (1968).
16. M. Sukigara, K. Honda. J. Photogr. Sci., 18, 38 (1970).
17. M. Sukigara. Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1077 (1967).
18. R. Landau, P. Piot de Morria. J. Photogr. Sci., 13, 144 (1965).
19. J. M. Tedder, K. H. Todd, W. K. Gibson. J. Chem. Soc., 1969, 1279.
20. S. Koller, H. Zollinger. Helv. chim. acta, 53, 78 (1970).
21. M. Breitenbach, Z. Heckuer, D. Jäkel. Z. phys. Chem., 244, 377 (1970).
22. M. F. Mizianty, E. A. Fitzgerald, G. H. Kimber. Photogr. Sci. and Engng, 15, 331 (1971).
23. H. Bottcher, H. G. O. Becker, V. L. Ivanov, M. G. Kusmin. Chimia, 27, 437 (1973).
24. M. Sukigara. Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 461 (1967).
25. K. Schiller, K. Ruff. Z. wiss. Photogr., 61, 60 (1967).
26. W. A. Waters. J. Chem. Soc., 1939, 1805.
27. A. K. Schwertn, F. W. Millard. Photogr. Sci. and Engng, 6, 231 (1962).
28. Дж. Калаверт, Дж. Хуммс. Фотохимия. М., «Химия», 1968, стр. 381.
29. W. Lee, J. Calvert, E. Nalberg. J. Amer. Chem. Soc., 83, 1928 (1961).
30. L. Horner, H. Stohr. Chem. Ber., 85, 993 (1952).
31. H. G. O. Becker, G. Israel. Z. phys. Chem., 256, 432 (1975).
32. М. П. Носкова, Ж. В. Белицкая, Н. А. Вазал. Сб. «Реакционная способность органических соединений», вып. 8. Изд. Тартусского гос. ун-та, 1971, стр. 1025.
33. К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, Б. Я. Медведев, О. Ю. Оглобистин, Л. В. Эрмансон. ДАН СССР, 193, 583 (1970).
34. T. Yamase, T. Ikawa, H. Kokado, E. Inoue. Photogr. Sci. and Engng, 17, 259 (1973).

В. А. Барачевский

ТЕНДЕНЦИИ В РАЗРАБОТКЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОХРОМНЫХ И НЕОБРАТИМЫХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ РЕГИСТРИРУЮЩИХ СРЕД

Развитие современных средств оптической регистрации и обработки информации выдвинуло задачу создания светочувствительных сред, обеспечивающих в отличие от галогеносеребряных фотоматериалов запись информации в реальном масштабе времени. В зависимости от типа разрабатываемых устройств эти среды должны обладать свойствами обратимой и необратимой записи информации. Первые из них представляют наибольший интерес для оперативных и полупостоянных запоминающих устройств, средств оптической обработки информации, а вторые — для элементов постоянной памяти и репрографии.

В последнее время опубликован ряд обзоров по свойствам и применению различных бессеребряных и необычных сред для обычной и голографической регистрации и обработки информации [1]. Среди известных сред этого типа особое внимание привлекают органические светочувствительные материалы, получаемые синтетическим путем. Ожидается, что наиболее широкое применение найдут простые по способу получения и применения пленочные полимерные материалы. В связи с этим в данном обзоре рассматриваются последние достижения в разработке органических фотохромных, а также необратимых светочувствительных материалов.

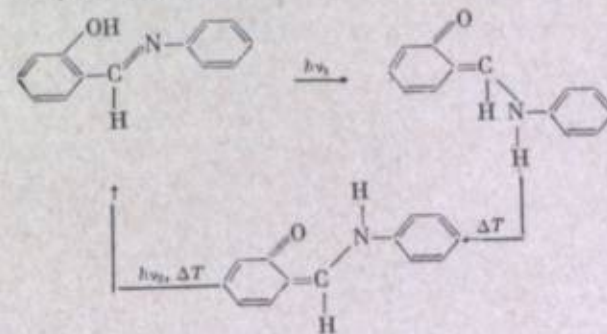
ФОТОХРОМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (ФХМ)

Анализ свойств органических ФХМ показывает возможность их широкого применения в средствах оптической регистрации и обработки информации [2]. В зависимости от типа используемых соединений и природы полимерного носителя ФХМ обладают чувствительностью к УФ- и видимому излучению. Кроме того, вследствие термической нестабильности фотоиндуцированной формы, на них возможна запись информации под действием ИК- и даже СВЧ-излучения. Обратимое изменение окраски ФХМ может происходить при облучении γ - и электронным пучком.

Благодаря высоким коэффициентам экстинкции и селективности полос поглощения исходной и фотоиндуцированной форм органические ФХМ могут иметь минимальную толщину и позволяют получать различную окраску записываемого изображения. Указанные достоинства дают возможность осуществлять поточечную запись с высокой плотностью и цветное отображение информации. По разрешающей способности и шумовым характеристикам ФХМ являются идеальными регистрирующими средами. Получение изображения непосредственно под действием света без какой-либо дополнительной обработки, а также возможность его корректировки излучением другого спектрального состава позволяют использовать ФХМ в устройствах оптической обработки информации, работающих в реальном масштабе времени. За счет фотоиндуцированного обратимого изменения показателя преломления на ФХМ могут быть осуществлены амплитудно-фазовая и фазовая запись информации, что обеспечивает возможность их применения в голографии.

В последнее время основные усилия в разработке органических ФХМ были направлены на изыскание материалов с высокой циклическостью перезаписи изображения, термически стабильных в фотоиндуцированном состоянии и допускающих неdestructивное считывание информации [3].

В связи с высокой обратимостью фотохромных превращений некоторых соединений особое внимание привлекли анилы, испытывающие обратимую фототаутомеризацию:



Получение устойчивых к необратимым фотохимическим и термическим процессам α_1 - и α_2 -салицилиденанилинов позволило разработать ФХМ в виде поликристаллических слоев, пригодных для многократной записи-перезаписи информации [4]. На рис. 1 представлены спектры поглощения исход-

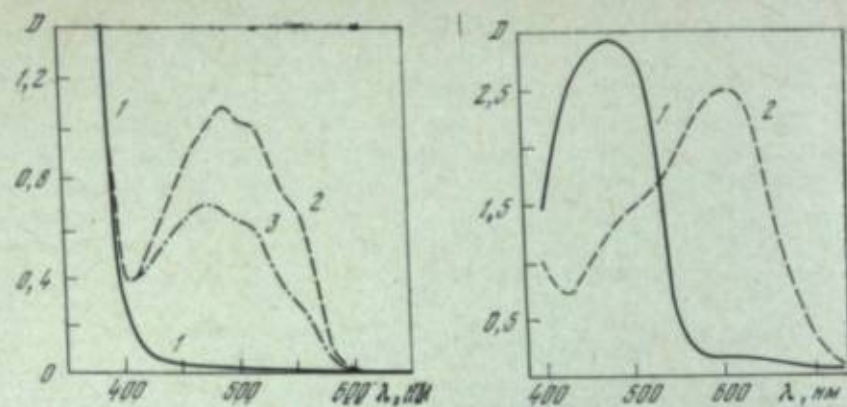


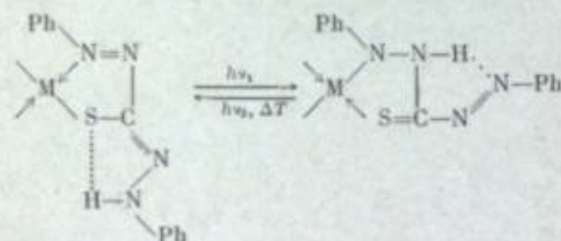
Рис. 1. Спектры поглощения исходной (1) и фотоиндуцированной форм поликристаллических слоев α_1 - (3) и α_2 -салицилиденанилина (2)

Рис. 2. Спектры поглощения исходной (1) и фотоиндуцированной (2) форм дитизоната ртути в полимерной пленке

ной и фотоиндуцированной форм двух кристаллических модификаций этого соединения. Эти модификации различаются светочувствительностью и временем хранения записанной информации. Наибольшей светочувствительностью к излучению аргонового лазера обладает фотоиндуцированная форма α_1 -салицилиденанилина, для которой энергия записи в 4 раза меньше, чем для слоев α_2 -салицилиденанилина. Однако первые пленки по сравнению с последними обесцвечиваются в темноте в 100 раз быстрее. В связи с этим наибольшее применение находят ФХМ на основе α_2 -салицилиденанилина. Фотохромные пленки этого соединения при обычной температуре обесцвечиваются наполовину через 30 час. После $5 \cdot 10^4$ циклов перезаписи информации они практически не изменяют своих светотехнических характеристик.

Обладая высокой циклическостью, ФХМ на основе соединений из класса салицилиденанилина вследствие светочувствительности фотоиндуцированной формы не обеспечивают неструктивного считывания записанной информации. Она исчезает при многократном зондировании слоев излучением аргонового лазера. Сохраняемость информации в процессе считывания увеличивается, если одна из фотохромных форм будет обладать значительно меньшей светочувствительностью. При этом, однако, система должна оставаться фотохромной и допускать перезапись или корректировку информации, по крайней мере, путем теплового воздействия.

К числу фотохромных соединений, обеспечивающих получение материалов с указанными свойствами, относятся дитизонаты металлов [5], испытывающие под действием света обратимые реакции изомеризации и переноса водорода:



(M = Hg, Zn, Mg).

Наибольшую термическую стабильность фотоиндуцированной формы обнаруживает дитизонат ртути, который находит применение при разработке ФХМ [6]. Спектры поглощения исходной и фотоиндуцированной форм одного из соединений этого типа представлены на рис. 2. Исследование квантовых

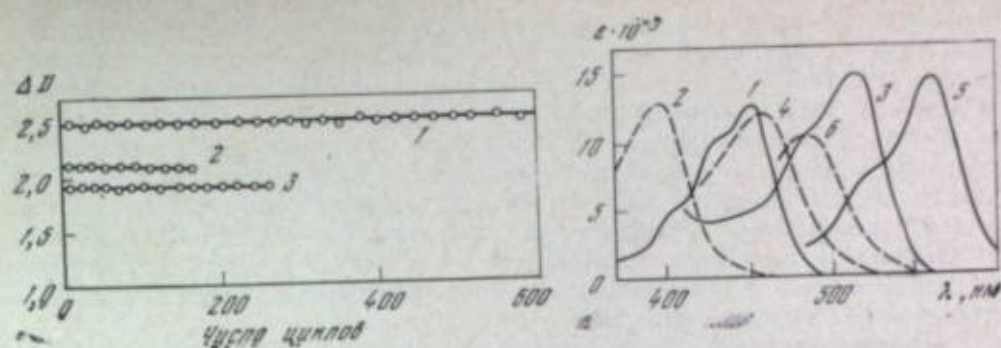


Рис. 3. Зависимость максимального изменения оптической плотности полимерных пленок с дитизонатом ртути (1), нафтаценхиноном (2) и тининдиговым красителем (3) от числа циклов

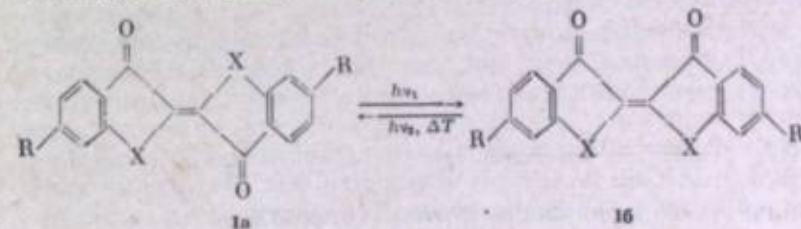
Рис. 4. Спектры поглощения транс-(1,3,5) и цис-форм (2,4,6) 3,3'-диоксо-4,4,4',4'-тетраметил-2,2'-битроанилидена, 6,6'-диокситининдиго и селениндиго в бензоле $c = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

выходов окрашивания и обесцвечивания фенилдитизоната ртути в полимере показало, что при облучении светом в полосе поглощения фотоиндуцированной формы ($\lambda_{\text{макс}} = 600$ нм) квантовый выход для обратной фотореакции ($\varphi = 3,9 \cdot 10^{-3}$) меньше, чем для прямой фотореакции ($\varphi = 1,5 \cdot 10^{-2}$), инициируемой светом в полосе поглощения исходной формы ($\lambda_{\text{макс}} = 480$ нм) [7]. Это различие в квантовых выходах фотореакций позволяет снизить скорость исчезновения изображения при воздействии считывающего излучения. Наряду с этим положительным свойством, ФХМ указанного типа обеспечивают высокоциклическую перезапись информации [8]. Как видно из рис. 3, после 600 циклов окрашивания—обесцвечивания характеристики материала не меняются.

Отличительной особенностью рассмотренных выше ФХМ на основе анилов и дитизонатов ртути является их высокая устойчивость к необратимым фотохимическим и термическим превращениям. Несмотря на то, что это их свойство уникально, применение этих ФХМ недостаточно эффективно в силу ограниченного времени хранения записанной информации в темноте и ее разрушения при облучении считывающим излучением. Правда, по этим характеристикам они превосходят широкоизвестные ФХМ на основе спириранов [2].

В связи с этим начата разработка ФХМ с фотохромными соединениями, испытывающими под действием света цис-транс-изомеризацию. Фотохимические и термические характеристики указанного фотохромного процесса существенно зависят от вязкости носителя. Эта зависимость обеспечивает эффективную запись информации при повышенных температурах, а хранение и считывание — при обычных.

Среди фотохромных соединений, претерпевающих обратимую фотоизомеризацию, по своим спектральным характеристикам перспективными представляются индигоидные красители (1а, б) [9,10]:



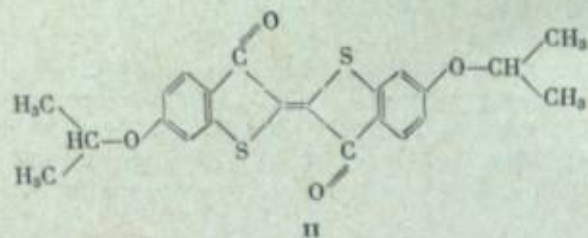
(X = O, S, Se).

На рис. 4 представлены спектры поглощения транс- и цис-форм ряда соединений этого класса, полосы поглощения которых резко разнесены.

Возможность варьировать в широких пределах спектральные характеристики двух форм соединений, каждая из которых является светочувствительной, изменяя их структуру, допускает свободный выбор источников записи, стирания и считывания информации. Коэффициенты экстинкции *цис*- и *транс*-форм составляют $\epsilon \approx (1-2) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Квантовые выходы фотопревращений зависят от структуры соединений, природы носителя и температуры системы. В бензоле квантовые выходы *цис*-формы тиа-, селено- и оксиндиго равны 0,041; 0,032; 0,63, а для *транс*-формы — 0,45; 0,81; 0,35 соответственно [10]. *цис*-Форма индигоидных красителей в растворах отличается высокой термической стабильностью, о чем свидетельствует высокая энергия активации ($\Delta E > 30 \text{ ккал/моль}$).

Указанные свойства стимулируют поиски эффективных ФХМ на основе этих красителей [11—13].

Возможность длительного хранения записанной на этих материалах информации при считывании основана на температурной зависимости квантового выхода индигоидных соединений в полимерной матрице (рис. 5) [12]. Из рис. 5 видно, что квантовый выход *цис-транс*- и *транс-цис*-превращения 6,6'-дивинилопропоксииндиго (II) в толуоле при изменении температуры от 90 до 30° С не меняется. Однако в эпоксидной смоле значения квантовых выходов для тех же процессов в указанном интервале температур резко уменьшаются (ср. кривые 3, 4). При этом большую зависимость от температуры обнаруживает квантовый выход *цис*-формы.



ФХМ на основе красителя II в эпоксидной смоле чувствительны к излучению аргонового оптического квантового генератора (ОКГ) с $\lambda = 458$ и $514,5 \text{ нм}$. При 90° С для изменения оптической плотности $\Delta D \approx 0,7$ требуется энергия 105 мдж/см^2 . В процессе считывания при обычной температуре записанная информация меняется незначительно.

В связи с развитием голографических средств регистрации и обработки оптической информации возрос интерес к фазовым регистрирующим средам, обеспечивающим высокий к. п. д. использования излучения ОКГ при считывании. Это снижает требования к мощности источника излучения, восстанавливаемого изображение. Фазовая запись голограмм на ФХМ возможна за счет фотоиндуцированного изменения показателя преломления светочувствительного материала вследствие либо дисперсии показателя преломления в зависимости от формы полосы поглощения, либо изменения структуры соединения, либо изменения толщины слоя. При воспроизведении голограмм, записанных на амплитудно-фазовых или фазовых ФХМ, автоматически обеспечивается неdestructивное считывание информации, так как считывающее излучение или незначительно поглощается (при амплитудно-фазовой записи), или вообще не поглощается (при фазовой записи) фотоиндуцированной формой материала. Таким свойством обладают известные ФХМ на основе спиропиранов, допускающие амплитудно-фазовую запись голограмм за счет фотоиндуцированного изменения показателя преломления материала. Это изменение является следствием селективности полос поглощения фотоиндуцированной формы [2]. Тем же свойством обладают ФХМ, фотохромизм которых обусловлен обратимой фотодимеризацией ароматических углеводов, в частности акридиниевых солей [14]. Такие ФХМ обеспечивают фазовую запись голограмм, сохраняющихся длительное время как в темноте, так и при воздействии считывающего излучения.

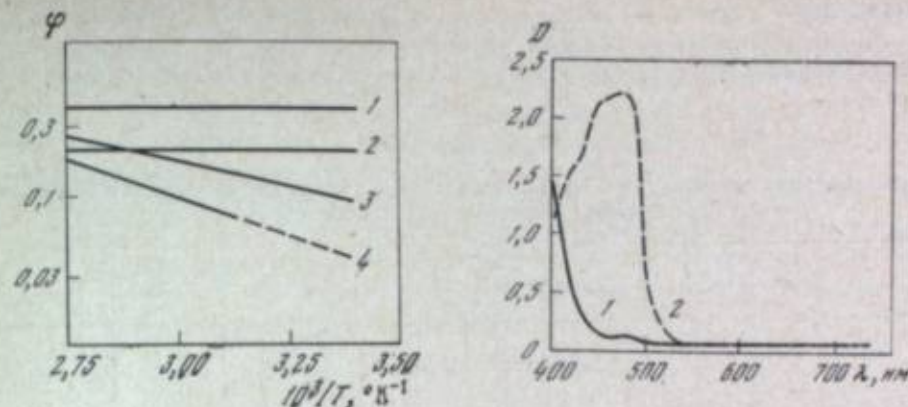
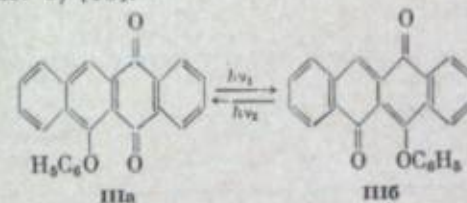


Рис. 5. Температурная зависимость квантового выхода *цис-транс*-(1,3) и *транс-цис*-изомеризации (2,4) 6,6'-дивинилопропоксииндиго в толуоле (1,2) и в эпоксидной смоле (3,4)

Рис. 6. Спектры поглощения исходной (1), фотоиндуцированной (2) форм 5-фенокси-6,11-нафтаценхинона в полимерной пленке

Подобными свойствами обладают и недавно разработанные ФХМ на основе феноксиафтаценхинонов, в основе фотохромизма которых лежат обратимые фотопревращения *п*-хиноидной структуры (IIIa) в *ана*-хиноидную (IIIб) (рис. 6) [15]:

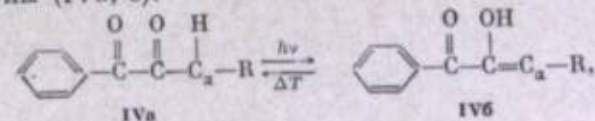


Полимерные ФХМ с соединениями этого типа обеспечивают под действием излучения ОКГ с $\lambda = 441,6 \text{ нм}$ запись голограмм с дифракционной эффективностью $\eta = 0,1 \div 1\%$ и восстановление изображения светом ОКГ с $\lambda = 632,8 \text{ нм}$, практически не поглощаемым ФХМ [16]. Вследствие высокой термической стабильности фотоиндуцированной формы материала и восстановления голограмм излучением, не поглощаемым этой формой, записанная информация может сохраняться длительное время в темноте и в процессе считывания.

Максимальная величина дифракционной эффективности голограмм, записанных на известных органических ФХМ со спиропиранами, достигала 10% при энергии записи $\sim 4 \text{ дж/см}^2$ [2].

Поиски фотохромных органических сред, обеспечивающих запись голограмм с большей дифракционной эффективностью, привели к разработке полимерных ФХМ, содержащих α -дикетоны [17]. В зависимости от структуры α -дикетонов могут осуществляться либо обратимые внутримолекулярные, либо необратимые межмолекулярные процессы переноса атомов водорода. Последние процессы сопровождаются переносом энергии на полимерную матрицу. Материалы с соединениями, испытывающими обратимые фотопревращения, характеризуются различным временем хранения записанной информации.

Если для изготовления ФХМ использовать α -дикетоны следующей формулы (IVa, б):



то записанные аргоновым лазером голограммы исчезают через несколько дней. Характеристики указанных материалов, для которых может быть достигнута дифракционная эффективность голограмм, равная 76%, приведены в табл. 1.

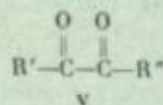
Таблица 1

Характеристики материалов с α -дикетонами (IVa, б), релаксирующих в исходное состояние в течение нескольких дней

R	$\alpha_0, \%$	$\eta, \%$	E, Дж/см ²	R	$\alpha_0, \%$	$\eta, \%$	E, Дж/см ²
C ₂ H ₅	3,3	57	60	n-C ₃ H ₇	4,7	76	60

Примечание. α_0 — коэффициент поглощения при $\lambda = 488$ нм до регистрации голограмм.

Материалы с α -дикетонами несколько отличной структуры



сохраняют записанные голограммы в течение нескольких минут. Их характеристики приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики материалов с α -дикетонами (V), быстро релаксирующих в исходное состояние

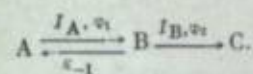
R'	R''	$\alpha_0, \%$	$\eta, \%$	E, Дж/см ²	R'	R''	$\alpha_0, \%$	$\eta, \%$	E, Дж/см ²
CH ₃	C ₂ H ₅	1,8	45	170	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1,5	55	180
CH ₃	n-C ₄ H ₉	3,3	63	170	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	4,5	61	180

Сравнение характеристик приведенных двух типов обратимых полимерных материалов, различающихся скоростью релаксации в исходное состояние, показывает, что они обеспечивают запись голограмм с рекордной для ФХМ дифракционной эффективностью, однако для их получения на материалах с быстрой релаксацией фотоиндуцированной формы в исходное состояние требуется в 3 раза большая энергия активирующего излучения. Она примерно на порядок выше, чем для известных органических ФХМ со спиропиранами. В дальнейшем можно ожидать существенного улучшения характеристик материалов этого типа.

В связи с созданием современных средств оптической обработки информации особый интерес представляет изыскание фотохромных систем, которые наряду с обратимой обеспечивают необратимую запись информации. Реализация таких систем позволит получить высококачественное изображение, стабильное при хранении в темноте и при считывании, в реальном масштабе времени. Получение в реальном масштабе времени высококачественного изображения невозможно без его корректировки в процессе записи. Такую корректировку и обеспечивает фотохромный процесс. Полученное фотохромное изображение требуемого качества фиксируется тем или иным методом.

Перспективной представляется пока еще практически нереализованная идея использовать зависимость фотохромных свойств органических систем от интенсивности активирующего излучения [18]. Такая зависимость может

быть реализована в фотохромных системах при протекании параллельных или последовательных фотоиндуцированных превращений исходного состояния, причем первый из фотопроцессов должен быть термически обратим. В случае параллельных обратимых фотореакций необратимые фотопревращения происходят в результате взаимодействия продуктов двух фотореакций. Поскольку эффективность их взаимодействия определяется скоростью диффузии, то в создании полимерных ФХМ этого типа имеются значительные трудности. Для получения материалов с требуемыми свойствами наиболее пригодны соединения, претерпевающие последовательные обратимые и необратимые фотопревращения:



Если скорость термического превращения формы В в А сравнима со скоростью фотопревращения, то концентрация формы В будет незначительна и, следовательно, концентрация необратимой формы С также будет мала. Увеличение интенсивности излучения может привести к резкому возрастанию концентрации необратимого фотопродукта С.

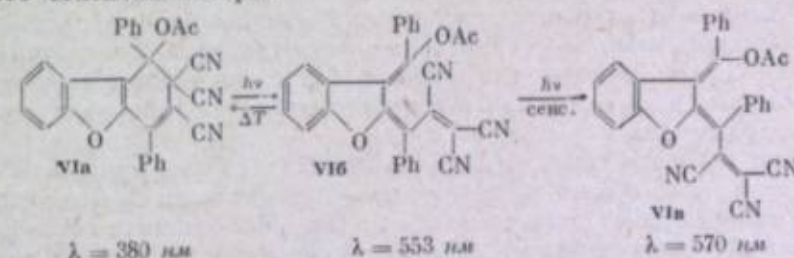
При сравнимых коэффициентах экстинкции трех форм соединения на длине волны активирующего излучения в условиях малоинтенсивного облучения концентрация формы С будет описываться соотношением

$$[C] < \left(\frac{I_0^2 \varphi_1 \varphi_2}{k_{-1}} \right) t.$$

При высокой интенсивности излучения, когда фотореакция В → С протекает намного быстрее реакции термического превращения В → А, это соотношение принимает вид

$$[C] = [A_0] \left\{ 1 + \frac{1}{\varphi_1 - \varphi_2} \left[\varphi_2 \exp\left(-\frac{I_p \varphi_1 t}{[A_0]}\right) - \varphi_1 \exp\left(-\frac{I_0 \varphi_2 t}{[A_0]}\right) \right] \right\}.$$

Концентрация необратимого фотопродукта С, помимо интенсивности излучения, существенно зависит от соотношения параметров фотохромной системы. В качестве примера такой фотохромной системы могут служить растворы дигидродибензофурана VIa, который при поглощении света переходит в форму VIб, изомеризующуюся в форму VIв в присутствии триплетного сенсibilизатора:



Зависимость концентрации фотопродукта С от интенсивности света была продемонстрирована на примере бензольного раствора VIa ($c = 10^{-2} M$), содержащего в качестве сенсibilизатора бензофенон ($c = 5 \cdot 10^{-2} M$), при облучении УФ-светом ртутно-кварцевой лампы. Однако эта система не пригодна для создания материала, так как конечный продукт VIв оказался при обычной температуре термически нестабильным.

С точки зрения получения практически пригодных для использования материалов этого типа могут представить, по-видимому, интерес такие системы, в которых формы В и С образуются под действием излучения различной частоты (двухквантовые процессы). При этом фотохромные превращения будут происходить под действием излучения одной частоты, а образование

конечного продукта — при дополнительном включении источника света другой частоты.

Реализация ФХМ, фотохромные превращения которых зависят от интенсивности или частоты излучения, обеспечит возможность корректировки получаемого изображения и его последующую стабилизацию в реальном масштабе времени.

Фиксация информации, записанной на ФХМ, в настоящее время достигается путем дополнительной обработки, в основе которой лежит различная реакционная способность исходной и фотоиндуцированной форм фотохромных соединений к определенным химическим реагентам, а также различие

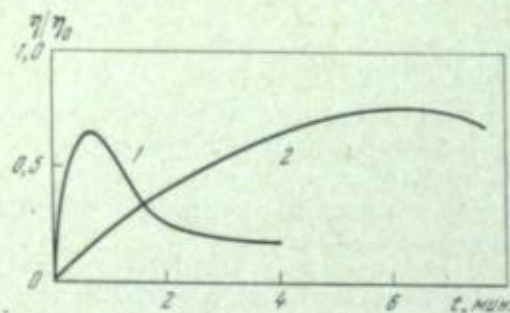
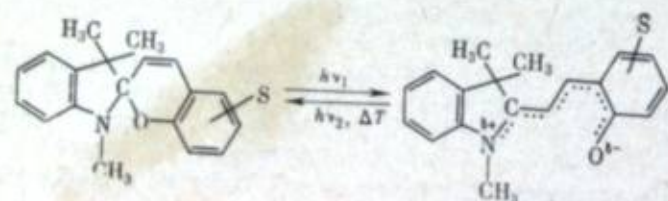


Рис. 7. Зависимость дифракционной эффективности голограмм, зарегистрированных на ФХМ типа АС-11 (1) и АС-1 (2) от времени вымывания

в размерах и объемах двух форм соединения [19]. В связи с перспективами использования ФХМ в голографии наибольший интерес, как уже упоминалось, представляют такие среды, которые обеспечивают фазовую запись информации (голограмм). К числу таких сред относятся ФХМ на основе спиропиранов, рельефно-фазовые голограммы в которых могут быть получены путем вымывания исходной формы спиропиранов из полимерной пленки определенными растворителями [20]. Основным преимуществом применения ФХМ перед известными фазовыми регистрирующими средами является возможность исправления и перезаписи голограмм до получения окончательного необратимого изображения. При этом получающиеся голограммы не поглощают восстанавливающее излучение, поскольку окрашенная фотоиндуцированная форма спиропиранов с течением времени или под действием видимого излучения возвращается в исходную бесцветную форму. На рис. 7 приведены кривые изменения дифракционной эффективности голограмм, записанных на полимерных пленочных ФХМ типа АС-1 и АС-11 после вымывания гексаном и циклогексаном соответственно, относительно дифракционной эффективности исходных голограмм. Метод вымывания позволяет получать рельефно-фазовые голограммы с пространственной частотой до $\sim 5000 \text{ м.м}^{-1}$. Время вымывания при записи голограмм меньше, чем при записи обычных изображений. Кратность уменьшения возрастает с увеличением пространственной частоты.

В последние годы при исследовании нелинейных свойств органических ФХМ был обнаружен эффект двухфотонного возбуждения фотохромных превращений спиропиранов в растворах [21]. Он заключается в обратимом фотопревращении этих соединений при воздействии на раствор исходной бесцветной формы спиропирана (рис. 8, кривая 1) импульсного излучения рубинового ОКГ ($\lambda \approx 694 \text{ н.м}$), в результате которого возникает окрашенная форма (кривая 2), аналогичная по спектральным характеристикам форме, индуцированной при однофотонном возбуждении:



Зависимость оптической плотности фотоиндуцированной формы от квадрата интенсивности лазерного излучения (кривая 3) свидетельствует о двухфотонном окрашивании бесцветных растворов спиропиранов импульсным излучением рубинового ОКГ. С увеличением интенсивности излучения наблюдается переход от квадратичной к линейной зависимости, что обусловлено поглощением лазерного излучения образующейся в процессе лазерного импульса окрашенной формой спиропирана. Возможность двухфотонного возбуждения фотохромных превращений соединений, в частности спиропиранов, обеспечивает эффективную запись информации в трехмерной среде.

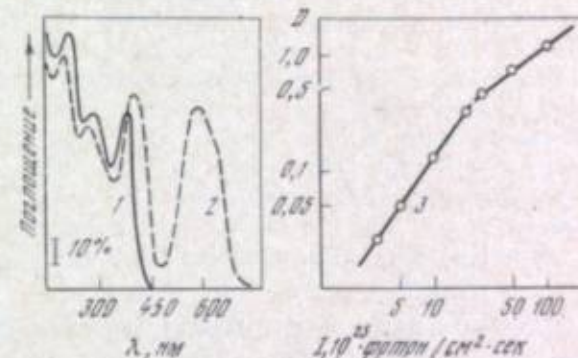


Рис. 8. Спектры поглощения исходной (1) и фотоиндуцированной (2) форм 1,3,3-триметил-6'-нитро-8'-аллил-спиро(2'H-1-бензопиран-2,2'-индолин) в бензоле и зависимость оптической плотности этого раствора от квадрата интенсивности возбуждающего излучения рубинового лазера (3)

Поскольку фотоокрашивание происходит под действием лазерного излучения определенной интенсивности в области фокального пятна, то поточечная информация может быть записана в любом участке объема ФХМ при соответствующей фокусировке лазерного луча. Очевидно, что такая запись информации не может быть реализована в ФХМ с линейным, не зависящим от мощности излучения поглощением, так как при этом будет засвечиваться весь объем материала вблизи фокуса. Теоретические оценки для щелочно-галогидных кристаллов КВг и КJ показывают, что в пределе объемная плотность записи может достигать 10^{11} бит/см^2 в кристалле толщиной 18 м.м с концентрацией окрашенных центров $10^{16} \text{ центров/см}^3$ [22]. Не менее высокую информационную емкость следует ожидать при последовательной поточечной записи информации в объеме органических ФХМ, способных к двухфотонному окрашиванию.

Помимо рассмотренных задач усовершенствования органических ФХМ, одной из важнейших проблем по-прежнему является повышение их светочувствительности. Предельно возможная величина светочувствительности, оцененная для идеального ФХМ по изменению оптической плотности $\Delta D = 1,0$ при длине волны считывающего излучения, составляет $S = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Дж/см}^2$ [2, 23]. Для разработанных материалов она на 2—3 порядка ниже [2]. Этот недостаток частично преодолевается записью информации с помощью мощных ОКГ на минимально возможных участках регистрирующей среды. При этом регистрируемое изображение имеет высокое качество в силу чрезвычайно высокой разрешающей способности органических ФХМ. Несмотря на это, предпринимаются попытки изыскания фотохромных систем со светочувствительностью выше предельно возможной. В принципе это может быть достигнуто за счет сопряженного темнового процесса, увеличивающего квантовый выход превращения соединений. К числу реакций, приводящих к образованию продуктов фотореакции с чрезвычайно высоким эффективным квантовым выходом, относятся фотоиндуцированные цепные и каталитические реакции.

В реакциях первого типа первичной фотохимической стадией является образование реакционноспособных радикалов. На темновой стадии процесса происходит ценная реакция образования продукта, количество которого существенно превышает количество фотоиндуцированных свободных радикалов. Примером такой реакции могут служить фотохромные превращения

систем на основе спиртовых растворов нитро- и гидроксипроизводных спиропиранов и четырехбромистого углерода [25]. В этой системе за счет цепной реакции образования кислоты в результате первичной фотодиссоциации молекул четырехбромистого углерода эффективный квантовый выход фотохромной соли спиропирана достигает $\Phi_{эф} = 100$.

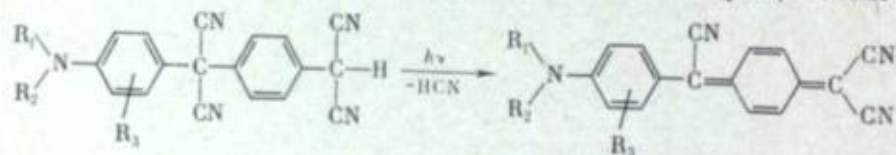
Осуществление второго типа высокочувствительных фотохимических реакций основано на возникновении под действием света веществ, способных эффективно катализировать сопряженную темновую реакцию. В отличие от реакций первого типа в каталитических реакциях отсутствуют процессы обрыва цепи. Следовательно, если не учитывать расход реагентов каталитического превращения, квантовый выход продуктов фотохимической реакции будет определяться лишь временем реакции. Впервые такая фотоиндуцированная реакция осуществлена в системах с ферментами [26]. При исследовании необратимой фотохимической неферментативной реакции, катализируемой ионами металлов, показано, что эффективный квантовый выход образования продуктов реакции может достигать $\Phi_{эф} = 2000$ [24]. Фотохромные реакции этого типа пока не осуществлены, однако они, по-видимому, возможны, так как известны катализируемые термические реакции, в частности, *транс-цис*-изомеризация органических соединений.

НЕОБРАТИМЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Стремление разработать светочувствительные материалы, обеспечивающие запись информации в реальном масштабе времени и длительное хранение информации, привело к созданию ряда амплитудных и фазовых необратимых органических материалов, большинство из которых не требует дополнительной обработки для получения изображения.

Разработка органических светочувствительных материалов с необратимым окрашиванием под непосредственным воздействием активирующего излучения (амплитудные материалы) позволит отказаться от применения диазотипных материалов, широко используемых в репрографии, а также создать эффективные носители информации для элементов постоянной оптической памяти.

К числу таких материалов относятся одно- и многокомпонентные системы, образующие в полимерной матрице краситель в результате фотолиза органических соединений и последующей химической реакции получаемых продуктов. Материалы указанного типа могут быть получены на основе производных α -(*n*-N,N-диалкиламинофенил)-*n*-фенилендималононитрила, испытывающих необратимое фотохимическое превращение в производные 7-(4-N,N-диалкиламинофенил)-7,8,8-трицианхинодимерана по следующей схеме [27]:



Область спектральной чувствительности полимерных материалов на основе этих соединений определяется спектром поглощения исходной формы соединения, поглощающей в УФ-области спектра (рис. 9, кривая 1). В зависимости от структуры соединения фотоиндуцированная форма может поглощать в различных областях видимого спектра (кривые 2—4). Благодаря большому квантовому выходу ($\Phi = 0,3 \div 0,5$) и высоким коэффициентам экстинкции ($\epsilon = 10^4 \div 10^5 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) окрашенной формы соединений этого класса светочувствительность к УФ-излучению этих так называемых донорно-акцепторных материалов достигает 60 мдж/см^2 для перепада оптической плотности при $\lambda = 633 \text{ нм}$ [28]. В отличие от диазотипных материалов, которые должны обрабатываться парами аммиака для визуализации изображения, информация, записываемая на донорно-акцепторных материалах,

появляется при воздействии излучения. С целью устранения светочувствительности неактивированных участков материала он фиксируется при 120—140 °С. Стадия фиксации материала может быть исключена, если материал защищен от воздействия рассеянного УФ-излучения.

Сходными характеристиками обладает необратимый полимерный светочувствительный материал на основе фотохромных спиропиранов [29]. Основная идея, положенная в разработку этого материала, заключается в фотоиндуцированном образовании кислоты, например HBr, при облучении УФ-излучением органических соединений, содержащих группу $CBBr_2-CH_2$. Образующаяся при облучении кислота, взаимодействуя с исходной формой

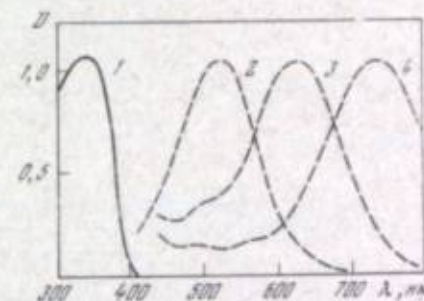
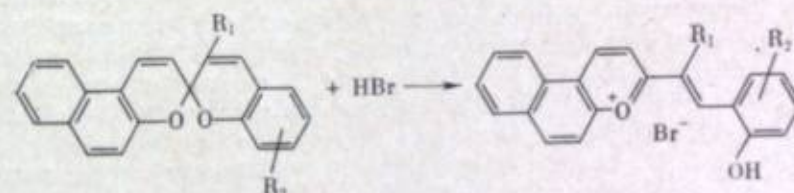


Рис. 9. Спектры поглощения исходной (1) и фотоиндуцированной (2—4) форм растворов соединений из класса фенилендималононитрилов

спиропирана, приводит к образованию стабильной окрашенной соли. Схему фото- и термических превращений этой светочувствительной системы можно представить в следующем виде:



Чувствительность материалов указанного типа к излучению второй гармоники аргонового лазера ($\lambda = 257 \text{ нм}$) составляет 40 мдж/см^2 при изменении оптической плотности в видимой области спектра на $\Delta D = 1,0$.

В связи с решением проблемы замены серебросодержащих фотографических материалов на бессеребряные регистрирующие среды в тех областях, где потребность в светочувствительных материалах велика, большой интерес представляют так называемые свободнорадикальные пленочные материалы с «сухим» оптическим и термическим проявлением первоначального фотоиндуцированного изображения [30]. Интерес к этим материалам обусловлен тем, что благодаря процессу оптического проявления светочувствительность свободнорадикальных материалов достигает величины, характерной для галогеносеребряных фотоматериалов.

В основе фотографического процесса, осуществляющегося в этих материалах, лежит фотохимическая реакция превращения лейкоформ триарилметановых, стироловых и винилиденных красителей в краситель в присутствии радикалообразующих соединений [30]. Входящие в состав полимерного материала лейкоформа красителя и галогидное соединение (например, $CBBr_2$) образуют светочувствительный комплекс, который на стадии записи под действием активирующего коротковолнового излучения образует краситель, обуславливающий появление латентного изображения. На стадии оптического проявления облучение материала длинноволновым светом, поглощаемым красителем, усиливает первоначальное латентное изображение в 10^2 —

10^4 раз. Фиксация изображения осуществляется посредством термической обработки, в результате которой галоидное соединение удаляется из полимерного слоя.

Результаты детального исследования процесса оптического проявления латентного изображения показали несостоятельность ранее предложенного механизма, который основан на предположении об образовании красителя вследствие триплет-триплетного переноса энергии фотовозбуждения с молекулы красителя на комплекс [31]. В основе предполагаемого нового механизма лежит представление о термическом характере процесса оптического проявления, который заключается в разложении исходного комплекса под действием энергии, выделяющейся в результате безызлучательной дезактивации фотовозбужденных молекул красителя. При этом показана возможность оптического проявления латентного изображения светом, поглощаемым дополнительно вводимыми красителями и неорганическими соединениями. Это позволило высказать предположение, что возможно создание свободнорадикальных систем с широкой видимой областью спектральной чувствительности [31].

В ходе исследования фотографических свойств свободнорадикальных материалов [32] установлено, что в зависимости от типа примененной лейкоформы красителя область спектральной чувствительности свободнорадикальных полимерных пленок к записываемому излучению может простирается от 550 нм (рис. 10, кривые 1—3). Оптическое проявление латентного изображения осуществляется под действием излучения с $\lambda > 500$ нм в полосе поглощения красителя, образующегося при облучении светом с $\lambda < 500$ нм (кривые 1'—3'). Наибольшая величина светочувствительности исследованных свободнорадикальных материалов, проявляемых оптическим путем, достигает $S \approx 1 \cdot 10^{-4}$ дж/см² для $\Delta D = 1,0$. Максимально возможное значение светочувствительности материалов этого типа может составлять $S \approx 10^{-7}$ дж/см² [30]. На величину светочувствительности этих материалов существенно влияет технология их получения, кислород воздуха, чистота исходных препаратов, температура регистрации и т. д. Вероятно, в силу указанных причин пока не удается получить свободнорадикальные материалы со стабильными характеристиками.

Свободнорадикальные материалы могут использоваться для записи информации и без оптического усиления как в области спектральной чувствительности комплекса лейкоформы красителя с радикалообразующим веществом (без предварительной фотоактивации), так и в области поглощения красителя (после предварительного фотоочувствления). Однако в этом случае величина светочувствительности не превышает 0,1 дж/см² для $\Delta D = 1,0$. При исследовании голографических свойств свободнорадикальных пленок в указанном режиме записи информации с помощью гелий-неонового ОКГ ($\lambda = 632,8$ нм) удалось получить голограммы с дифракционной эффективностью $\eta \approx 12,5\%$ при энергии записи 1,2 дж/см² [33], что свидетельствует об амплитудно-фазовом характере записи голограмм и перспективности использования этих материалов в голографии. Экспериментально показано, что разрешающая способность свободнорадикальных пленок превышает 5000 м.м⁻¹.

Свободнорадикальные материалы пока находятся на стадии лабораторных разработок. Основные трудности применения созданных образцов материалов связаны с быстрой потерей ими светочувствительности после приготовления (до записи информации). При обычных температурах образцы сохраняют свои свойства не более 2 час., а при 6 °С в специальной упаковке — несколько месяцев [32].

С этими же трудностями связано и применение разрабатываемых высокочувствительных фотополимеризующихся систем [34]. По сравнению с рассмотренными выше донорно-акцепторными и свободнорадикальными пленками фотополимеры могут обеспечивать необратимую запись фазовых голограмм на толстых слоях с чрезвычайно высокой дифракционной эффектив-

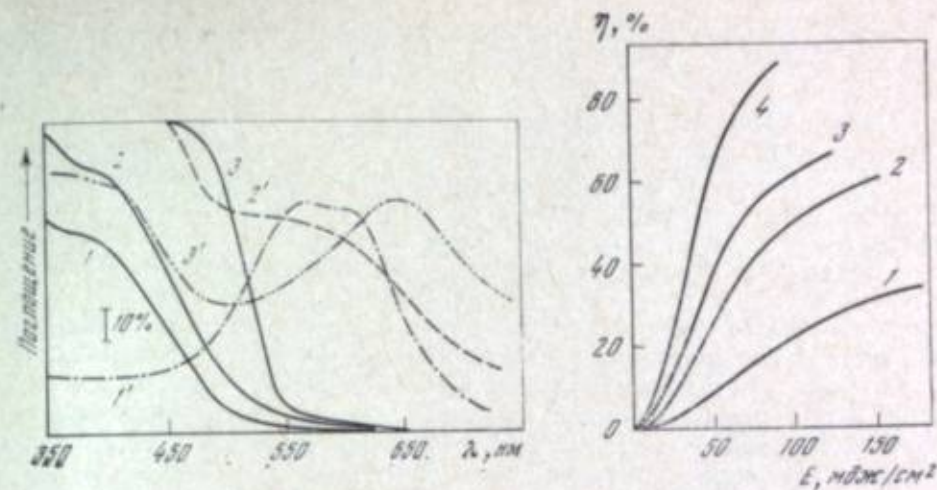


Рис. 10. Спектры поглощения исходных (1—3) и фотоиндуцированных (1'—3') форм свободнорадикальных пленок с лейкоформами триарилметановых (1, 1'), винилиденовых (2, 2') и стироловых (3, 3') красителей

Рис. 11. Зависимость дифракционной эффективности голограмм, зарегистрированных на фотополимеризующихся слоях различной толщины (в мкм), от энергии экспозиции
1—75; 2—150; 3—215; 4—300 мкм

ностью при незначительной энергии активирующего излучения (рис. 11) [35]. Эти характеристики вызывают повышенный интерес к фотополимеризующимся материалам, обеспечивающим в отличие от высокочувствительных галогеносеребряных фотоматериалов и фототермопластических систем запись информации действительно в реальном масштабе времени.

В основе процессов записи фазовой информации в фотополимерах, как известно, лежит изменение показателя преломления и толщины полимерного слоя вследствие фотополимеризации вещества. Высокая светочувствительность обусловлена тем, что при фотовозбуждении системы возникают свободные радикалы, вызывающие цепную реакцию полимеризации. Квантовый выход реакции фотополимеризации, несмотря на незначительность квантового выхода радикалов, достигает величины, равной 10^6 . Фотоиндуцированные свободные радикалы могут быть получены либо непосредственным фото-разложением индикатора полимеризации, либо с использованием сенсibilизатора [36].

Благодаря применению сенсibilизаторов область спектральной чувствительности фотополимеров может охватывать видимую область спектра. Наибольшее распространение получили жидкие фотополимерные системы на основе солей металлов акриловой кислоты или смесей их с акриламидами. В качестве инициаторов полимеризации используются радикалы *n*-толуол-сульфитной кислоты, получающиеся в результате как прямой фотодиссоциации, так и посредством сенсibilизации красителями типа метиленового голубого, тиоина и т. д. Светочувствительность систем на основе акрилатов металлов на порядок выше чувствительности систем на основе акриламидов, однако по шумовым характеристикам лучше системы со смесью этих мономеров [37].

Дальнейшая разработка фотополимеризующихся систем привела к созданию твердых слоев [38]. Получение голограмм с высокой дифракционной эффективностью ($\eta \approx 98\%$ при $S = 0,1 \div 10$ дж/см²) обеспечивают оптические цементы [39]. При записи голограмм с высокой дифракционной эффективностью в фотополимеризующихся системах применяют методы фотообесцвечивания красителя-сенсibilизатора путем перевода его в лейкоформу, что одновременно приводит к потере системами светочувствительности [39],

40). Недеструктивное считывание информации достигается также путем термической обработки фотополимеров [41] или облучением некогерентным светом [42].

С целью упрощения процесса сенсibilизации и получения голограмм с высокой дифракционной эффективностью недавно предложено использовать в качестве сенсibilизатора фотохромные соединения из класса спиропиранов [43]. При кратковременном УФ-облучении благодаря высокому коэффициенту экстинкции исходной бесцветной формы в УФ-области спектра и значительному квантовому выходу в фотоиндуцированное окрашенное состояние происходит лишь фотоокрашивание спиропирана, но не фотополимеризация системы. Процесс фотополимеризации осуществляется под действием света, поглощаемого фотоиндуцированной формой спиропирана, которая является сенсibilизатором реакции фотополимеризации. После записи голограммы окрашенная форма спонтанно или при нагревании переходит в исходное стабильное состояние. В результате получается чисто фазовая объемная голограмма с дифракционной эффективностью $\sim 80\%$, на получение которой затрачивается энергия излучения с $\lambda = 632,8$ нм, равная $\sim 0,1$ Дж/см².

Основная проблема применения как фотополимерных систем, так и свободнорадикальных пленок связана с недостаточным временем их хранения до использования при сохранении первоначальной высокой величины светочувствительности. В связи с этим все большее применение в голографии находят слои фоторезистов, позволяющие получать тонкие рельефно-фазовые голограммы при воздействии излучения ОКГ. Преимуществом голограмм, записанных на этих регистрирующих средах, является большая стабильность при хранении и высокая устойчивость к внешним воздействиям. К числу очевидных недостатков относится необходимость дополнительной обработки для получения изображения, обеспечивающего получение голограмм с высокой дифракционной эффективностью.

Запись голограмм может осуществляться как на позитивных, так и негативных фоторезистах. Позитивные фоторезисты содержат в своем составе светочувствительные соединения в основном из класса нафтохинондиазидов [44]. В облучаемых участках слои позитивных фоторезистов толщиной 0,1—1,5 мкм, полученные взаимодействием оксисодержащих смол с хинондиазидами, в результате фотопревращения последних переходят в растворимое в щелочных растворах состояние. В негативных фоторезистах в качестве основной компоненты используется, как правило, поливинилциннамат. Для расширения области спектральной чувствительности используются сенсibilизаторы [45], в частности 2-бензоилметил-3-метил- β -нафтотиазолин, сдвигающий область светочувствительности до 400 нм [46]. При облучении светом полимерная пленка переходит в нерастворимое состояние. Необлученные участки легко вымываются органическими растворителями, например трихлорэтиленом или смесью трихлорэтилена с изопропиловым спиртом [47].

Удобство в работе и малое рассеяние света в слое открыли возможность применения в голографии позитивного фоторезиста типа Shipley AZ-1350, чувствительного к излучению в области 340—490 нм [48]. Максимальная величина дифракционной эффективности голограмм, записанных на слоях этого фоторезиста, превышает 30% при восстановлении изображения напросвет и достигает $\sim 73\%$ в металлизированных голограммах [49]. Энергия, необходимая для получения голограмм с $\eta = 21$ —24% при записи излучением ОКГ с $\lambda = 488$ нм, составляет $S = 2,5$ —3,0 Дж/см² [48]. При удовлетворительном уровне нелинейных искажений на фоторезисте типа Shipley AZ-1350 можно записать голограммы с дифракционной эффективностью 5% при отношении сигнал/шум около 25 дБ под действием излучения гелий-кадмиевого ОКГ ($\lambda = 441,6$ нм) с плотностью энергии ~ 5 —20 мДж/см² [50].

Из разработанных для целей микроэлектроники отечественных фоторезистов в голографии находит применение позитивный фоторезист ФП-383, близкий по своим характеристикам к указанному выше зарубежному фото-

резисту [51—53]. С использованием оптимизированного проявителя излучением гелий-кадмиевого лазера удалось записать на пленках фоторезиста ФП-383 толщиной 0,5—1,0 мкм голограммы простых дифракционных решеток с максимальной дифракционной эффективностью $\eta = 36\%$ и светочувствительностью $S = 40$ мДж/см² [53]. Разрешающая способность превышает 2000 м.м⁻¹ [51]. На пленках фоторезиста толщиной 5 мкм возможна запись голограмм без дополнительной обработки [51]. Максимальное значение дифракционной эффективности полученных при этом голограмм достигало 5%. Исследование шумовых характеристик фоторезиста ФП-383 показало, что

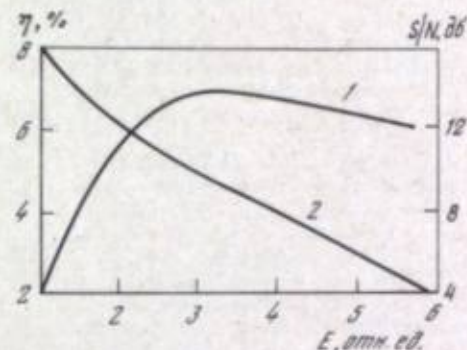


Рис. 12. Зависимость дифракционной эффективности голограмм, зарегистрированных на фоторезисте ФП-383 (1), и отношения сигнал/шум в восстановленном изображении (2) от средней энергии экспозиции

энергии, при которых достигаются максимальные значения дифракционной эффективности и отношения сигнал/шум, не совпадают (рис. 12) [52]. Для голограмм с $\eta = 7\%$ соответствующее значение сигнал/шум равно 10 дБ, при этом качество восстановленного изображения оказалось весьма удовлетворительным.

Полученные данные о голографических характеристиках фоторезистов свидетельствуют о возможности их применения в элементах постоянной голографической памяти, в микрофильмировании, для изготовления элементов голограммной оптики и т. д. Основными задачами их совершенствования являются расширение области спектральной чувствительности и повышение светочувствительности, в частности, путем оптимизации их обработки.

Анализ состояния и тенденций в разработке органических фотохромных и необратимых светочувствительных материалов свидетельствует о широких перспективах их применения в разрабатываемых средствах оптической регистрации и обработки информации, особенно в реальном масштабе времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Барачевский, В. М. Козенков. Сб. «Регистрирующие среды для голографии». Л., «Наука», 1975, стр. 28; В. И. Шеберстов, М. С. Бородинкина. Вестник АН СССР, № 1, 43 (1975); В. Н. Селезнев, Н. Н. Шуйкин. Квадратная электроника, 1, 1485 (1974); В. Н. Синцов. Сб. «Материалы V Всесоюзной школы по голографии». Л., изд. Ленингр. ин-та ядерной физики, 1973, стр. 491; сб. «Материалы III Всесоюзной школы по голографии». Л., изд. Ленингр. ин-та ядерной физики, 1972, стр. 386; сб. «Материалы II Всесоюзной школы по голографии». Л., изд. Ленингр. ин-та ядерной физики, 1971, стр. 307; В. М. Козенков, В. А. Барачевский. Труды НИКФИ 65, 89 (1972); В. И. Шеберстов, К. В. Чибисов, В. И. Успенский, А. А. Слуцкий. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 14, 61 (1969); К. Biedermann. Optica acta, 22, 103 (1975); T. K. Gaylord. Opt. Spectra, 8, 29 (1974); J. Borndogna, S. A. Keneman, J. J. Amodet. RCA Rev., 33, 227 (1972); S. L. Norman. Opt. Spectra, 4, 26 (1970).
2. В. А. Барачевский, В. М. Козенков, Ю. П. Герулайтис. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 19, 161 (1974).
3. В. А. Барачевский. Бессеребряные и необычные фотографические процессы. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции, секция III. Изд. Кишиневского гос. ун-та, 1975, стр. 85.
4. R. V. Anderson, D. M. Manikowski. Appl. Opt., 7, 1179 (1968); D. S. Lo, D. M. Manikowski, M. M. Hanson.

- Appl. Opt., 10, 978; (1971); *D. S. Lo. Appl. Opt.*, 13, 861 (1974).
5. *L. S. Meriwether, E. C. Breither, C. L. Sloan. J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 4441 (1965).
 6. *G. D. Baldwin. Appl. Opt.*, 8, 1439 (1969); *T. Ganko, N. Sadley, B. Smolinska. Appl. Opt.*, 13, 2770 (1974).
 7. *A. А. Паршуткин, Т. М. Иванова, Н. П. Кисилица.* Бессеребряные и необычные фотографические процессы. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции, секция III. Изд. Кишиневского гос. ун-та, 1975, стр. 101.
 8. *В. М. Козенков, В. А. Барачевский, В. В. Белов* и др. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по голографии, часть I. Киев, изд. ИФ АН УССР, 1975, стр. 48.
 9. *D. A. Rogers, J. D. Margerum, G. M. Wymann. J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 2464 (1957); *G. M. Wymann, A. F. Zehausen. J. Organ. Chem.*, 30, 2348 (1965); *Ber. Buns. Ges.*, 72, 326 (1968); *C. R. Giuliano, L. D. Hess, J. D. Margerum. J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 587 (1968); *J. Blanc, D. L. Ross. J. Phys. Chem.*, 72, 2817 (1968); *Г. М. Оксенгендлер, Э. П. Гендриков. ЖФХ*, 33, 2791 (1959); *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 5, 233 (1960); *М. А. Мостославский, М. М. Шапкина, С. И. Саенко.* Химия гетероцикл. соед., № 3, 465 (1967); *С. И. Саенко, М. А. Мостославский.* Химия гетероцикл. соед., № 8, 1031 (1970); *М. А. Мостославский, С. И. Саенко, В. Л. Беляев.* Химия гетероцикл. соед., № 8, 1034 (1973); *М. А. Мостославский, Л. Ф. Горбас, Е. Б. Георгиева.* Химия гетероцикл. соед., № 5, 637 (1973); *М. А. Мостославский, С. И. Саенко, М. М. Шапкина.* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 12, 702 (1967); *М. А. Мостославский, С. И. Саенко, Г. А. Югай.* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 13, 462 (1968); *М. А. Мостославский, М. М. Шапкина.* ЖФХ, 44, 2708, 2975 (1970).
 10. *Г. М. Wymann, В. Н. Zarnegar. J. Phys. Chem.*, 77, 831, 1204 (1973).
 11. *З. В. Жидкова.* Ж. прикл. спектроскопии, 16, 325 (1972); 22, 861 (1975).
 12. *D. L. Ross. Appl. Opt.*, 10, 571 (1971).
 13. *А. А. Ястребов, В. А. Барачевский, В. В. Белов* и др. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по голографии, часть I. Киев, изд. ИФ АН УССР, 1975, стр. 51.
 14. *W. J. Tomlinson, E. A. Chandross, R. L. Fork, C. A. Pryde, A. A. Lamola. Appl. Opt.*, 11, 533 (1972); *W. J. Tomlinson. Ibid.*, p. 823.
 15. *Ю. Е. Герасименко, Н. Т. Потемлиценко.* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 16, 105 (1971); *ЖОрХ*, 7, 2413 (1971); *В. Н. Костылев, В. Е. Зайцев, В. А. Барачевский* и др. Опт. и спектроскоп., 30, 86 (1971).
 16. *В. В. Белов, В. А. Барачевский, Н. Н. Болондаева* и др. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по голографии, часть I. Киев, изд. ИФ АН УССР, 1975, стр. 50.
 17. *A. Bloom, R. A. Bartolini, D. L. Ross. Appl. Phys. Lett.*, 24, 612 (1974).
 18. *A. Zweig, W. A. Henderson, K. R. Huffman. Photogr. Sci. and Engng*, 17, 451 (1973).
 19. Пат. США 3341330 (1967); РЖХим, 1969, 4Н795П. Пат. США 3346385 (1967); РЖХим, 1969, 11Н688П. Пат. США 3355293 (1967); РЖХим, 1969, 10Н682П. Пат. США 3359103 (1967); РЖХим, 1969, 16Н742П. Пат. США 3364023 (1968); РЖХим, 1969, 11Н683П. Пат. США 3450530 (1969); РЖХим, 1970, 15Н780П. National Cash Register Co. Англ. пат. 1030217 (1966); Xerox Corp. Англ. пат. 1164484 (1969); 1165215 (1969); 1166239 (1969); 1166240 (1969); *S. F. La Forgis. Proc. SID*, 12, 86 (1971).
 20. *Н. П. Кисилица, В. А. Барачевский, В. В. Белов* и др. Бессеребряные и необычные фотографические процессы. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции, секция III. Изд. Кишиневского гос. ун-та, 1975, стр. 88.
 21. *В. Ф. Манджиков, А. П. Дармалян, В. А. Барачевский, Ю. П. Герулайтис.* Опт. и спектроскоп., 32, 412 (1972); *В. Ф. Манджиков, В. А. Мурин, В. А. Барачевский.* Сб. «Квантовая электроника», № 2. М., «Советское радио», 1973, стр. 66.
 22. *Л. Н. Дерюгин, А. П. Пичугин. ЖТФ*, 42, 654 (1972).
 23. *G. Jackson. Optica acta*, 16, 1 (1969).
 24. *С. Д. Варфоломеев, С. В. Зайцев, Т. Е. Васильева, Н. В. Березин.* ДАН СССР, 219, 895 (1974).
 25. *I. Shimizu, H. Kikado, E. Inoue. Kogyo Kagaku Zasshi*, 71, 1449 (1968).
 26. *Н. В. Березин, С. Д. Варфоломеев, К. Мартишек.* ДАН СССР, 193, 932 (1970); *С. Д. Варфоломеев, А. М. Клубанов, К. Мартишек, Н. В. Березин.* ДАН СССР, 203, 616 (1972); *S. D. Varfolomejev, A. M. Klibanov, I. V. Berezin. FEBS Lett.*, 15, 118 (1971).
 27. *Б. П. Беспалов, А. А. Панкратов.* Химия высоких энергий, 8, 412 (1974).
 28. *В. В. Белов, В. А. Барачевский, Н. Н. Болондаева* и др. Бессеребряные и необычные фотографические процессы. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции, секция III. Изд. Кишиневского гос. ун-та, 1975, стр. 49.
 29. *S. Maslowski. Appl. Opt.*, 13, 857 (1974).
 30. *A. J. McLachlan. J. Phys. Chem.*, 71, 718 (1967); *R. A. Fottland. J. Photogr. Sci.*, 18, 33 (1970); *G. R. Bird. Photogr. Sci. and Engng*, 17, 261 (1973).
 31. *Н. Н. Машталир, Е. А. Кузьмина, А. А. Панкратов.* Бессеребряные и необычные фотографические процессы. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции, секция III. Изд. Кишиневского гос. ун-та, 1975, стр. 93.
 32. *Н. Н. Машталир, В. А. Барачевский, В. М. Козенков* и др. Там же, стр. 90.
 33. *В. М. Козенков, В. В. Белов, Н. Е. Гапоненко* и др. Там же, секция I, стр. 160.
 34. *В. М. Козенков, В. А. Барачевский, Н. Е. Гапоненко.* Материалы VII Всесоюзной школы по когерентной оптике и голографии. Л., изд. Ленингр. ин-та ядерной физики, 1975, стр. 330.
 35. *M. R. V. Forshaw. Opt. and Laser Technol.*, 6, 28 (1974).
 36. *G. Oster, N. L. Yang. Chem. Rev.*, 68, 125 (1968).
 37. *J. A. Jenney. J. Opt. Soc. America, Opt. and Laser Technol.*, 4, 24 (1972).
 38. *B. L. Booth. Appl. Opt.*, 14, 593 (1975).
 39. *V. Files. Appl. Phys. Lett.*, 19, 451 (1971).
 40. *J. V. Rust. Opt. Spectra*, 2, 41 (1968).
 41. *J. A. Jenney. J. Opt. Soc. America*, 61, 1116 (1971).
 42. *B. L. Booth. Appl. Opt.*, 11, 2994 (1972).
 43. *J. M. Brot, J. J. Robillard. C. r. Acad. sci.*, 277B, 167 (1973); *M. J. Jeudy, J. J. Robillard. Optics Commun.*, 13, 25 (1975).
 44. *Т. А. Юрре, В. В. Шабуров, А. В. Ельцов.* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 412 (1974).
 45. *T. A. Shankoff, A. M. Trozzolo. Photogr. Sci. and Engng*, 19, 173 (1975).
 46. *Г. Л. Гаева.* Доклады Международного конгресса по фотографической науке (Москва, 1970). Секция Е. М., Внешторгиздат, 1970, стр. 157.
 47. *С. А. Нестроев, Е. Б. Соколов.* Успехи химии, 41, 1713 (1972).
 48. *W. J. Hannan, R. E. Flory, M. Lurie, R. J. Ryan. J. Soc. Motion Picture and Telev. Engrs*, 82, 905 (1973); *F. Iwata, J. Tsujiuchi. Appl. Opt.*, 13, 1327 (1974).
 49. *N. K. Sheridan. Appl. Phys. Lett.*, 12, 316 (1968).
 50. *R. A. Bartolini. Appl. Opt.*, 13, 129 (1974).
 51. *Н. Е. Гапоненко, С. А. Гуров, В. М. Козенков, Р. Д. Эрализ.* Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по голографии, часть II. Киев, изд. ИФ АН УССР, 1975, стр. 49.
 52. *Н. Е. Гапоненко, С. А. Гуров, Н. Н. Дробышевская, В. М. Козенков.* Бессеребряные и необычные фотографические процессы. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции, секция III. Изд. Кишиневского гос. ун-та, 1975, стр. 52.
 53. *Н. Е. Гапоненко, С. А. Гуров, Н. Н. Дробышевская.* Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по голографии, часть II. Киев, изд. ИФ АН УССР, 1975, стр. 50.

Ю. А. Василевский

ПРОЦЕССЫ МАГНИТНОЙ ЗАПИСИ ИЗОБРАЖЕНИЙ

ВВЕДЕНИЕ

Первым по времени объективным методом регистрации изображений является фотография. Развитие магнитной записи электрических сигналов и телевидения привело к магнитной записи изображений. Первый промышленный аппарат магнитной записи изображений — видеомагнитофон — был выпущен в 1956 г.

Интересно отметить, что между первыми опытами по магнитной записи звука, проведенными в самом конце XIX столетия, и магнитной записью изображения прошло столько же времени, сколько между первым сообщением о фотографии, появившемся в 1839 г., и фотографическим кинофильмом, показанным в 1895 г.

Несмотря на принципиальное родство между процессами магнитной записи звука и изображений, для перехода от одного процесса к другому потребовалась целая эпоха развития техники, прежде всего таких ее областей, как электроника и телевидение.

Рассмотрим некоторые особенности, отличающие видеозапись от магнитной записи звука.

Телевизионное изображение занимает полосу частот от 0 до 5—6 Мгц [1]. Эта полоса приблизительно в 400 раз шире полосы звуковых частот. Наиболь-

шая разрешающая способность, достигаемая в современной промышленной аппаратуре магнитной записи, соответствует длине записываемой на ленте волны, примерно равной 2 мкм. Поэтому для записи на ленту видеосигнала с частотой 6 Мгц при такой длине волны лента должна перемещаться относительно магнитной головки со скоростью

$$v = \lambda_{\text{мин}} f_{\text{макс}} = 2 \cdot 10^{-6} \cdot 6 \cdot 10^6 = 12 \text{ м/сек.}$$

Если при такой высокой скорости воспользоваться методом так называемой прямой записи, применяемым при записи звука, то возникают две практически непреодолимые трудности.

Первая трудность связана с записью наиболее низкочастотных составляющих видеосигнала. Так, если в качестве наиболее низкой частоты видеосигнала принять не 0 гц, а частоту полукадров 50 гц, то и в этом случае при скорости относительного движения ленты и головки 12 м/сек соответствующая длина волны записи на ленте составит

$$\lambda_{\text{макс}} = \frac{v}{f_{\text{мин}}} = \frac{12}{50} = 0,24 \text{ м.}$$

Такая длина волны оказывается чрезмерно большой. Она не укладывается в зону контакта головки с лентой, поэтому практически не воспроизводится.

Вторая трудность связана с тем, что при высокой скорости между лентой и головкой возникает хаотически изменяющаяся «воздушная подушка», которая не устраняется полностью даже при механическом вдавливании головки в ленту. Эта воздушная подушка вызывает значительные паразитные колебания уровня воспроизводимого с ленты сигнала.

Преодоление этих трудностей потребовало отказаться от метода прямой записи сигнала. Был разработан и впервые применен именно для видеозаписи особый метод частотной модуляции (ЧМ), при котором видеосигнал модулирует некоторую несущую частоту и вместе с ней записывается на ленту. В отличие от обычных ЧМ-систем, применяемых в радиосвязи, несущая частота при видеозаписи располагается очень близко от верхней частоты видеосигнала (несущая равна $F_0 = 1,05 \div 1,5 f_{\text{с макс}}$, где $f_{\text{с макс}}$ — верхняя граничная частота видеосигнала).

Применение ЧМ позволило как бы перенести спектр записываемых частот в более высокочастотную область или, другими словами, сильно сократить наибольшую записываемую на ленте длину волны. Вместе с тем пришлось примириться с расширением полосы записываемых частот. Так, например, для передачи видеосигнала с полосой от 0 до 6 Мгц требуется записывать на ленту ЧМ-сигнал с полосой от 0,5 до 11 Мгц.

Одновременно был разработан особый способ механической развертки записываемого на магнитную ленту сигнала. При этом способе лента движется сравнительно медленно, а высокая относительная скорость ленты и головки, в данном случае равная 40 м/сек, достигается за счет вращения магнитных головок в плоскости, перпендикулярной движению ленты. На ленте при этом записываются дорожки в поперечном направлении к ее длине (поперечно-строчная видеозапись) [1].

При таких условиях наибольшая длина волны записи на ленте составляет

$$\lambda_{\text{макс}} = \frac{v}{f_{\text{мин}}} = \frac{40 \text{ м/сек}}{0,5 \text{ Мгц}} = 80 \text{ мкм,}$$

а наименьшая длина волны

$$\lambda_{\text{мин}} = \frac{v}{f_{\text{макс}}} = \frac{40 \text{ м/сек}}{11 \text{ Мгц}} = 3,6 \text{ мкм.}$$

Этот диапазон записываемых и воспроизводимых длин волн оказывается относительно наибольшим и вполне укладывается в зону контакта ленты с головкой.

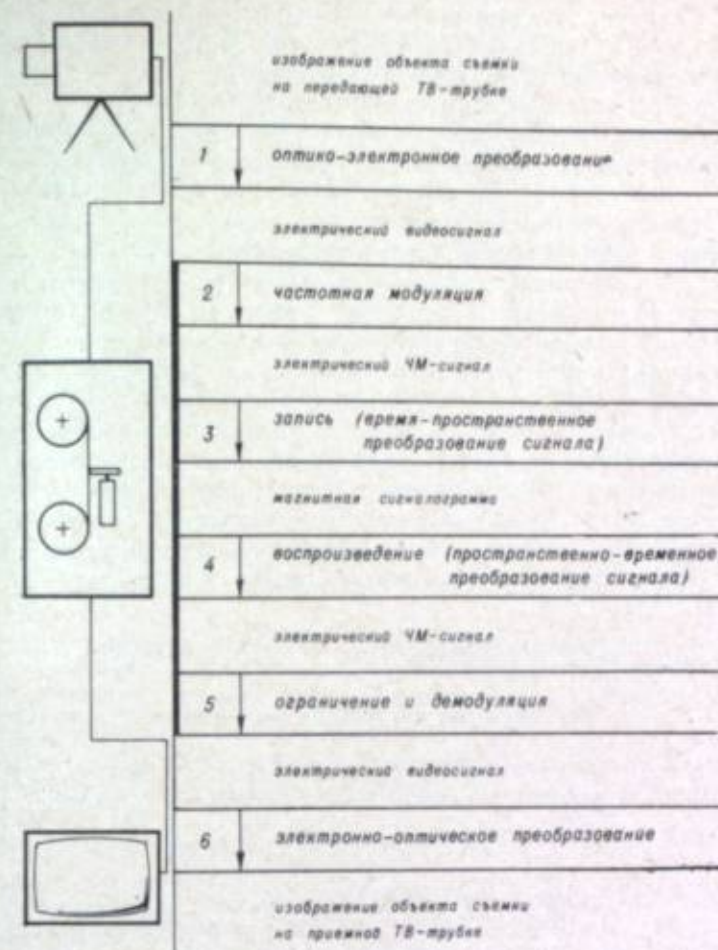


Рис. 1. Схема преобразования сигнала при видеозаписи

При ЧМ-записи полезная информация определяется не амплитудой записанного сигнала, а распределением точек прохождения намагниченности ленты через нуль. Это позволяет в процессе воспроизведения видеозаписи сильно ограничить сигнал по амплитуде и при этом срезать все паразитные колебания амплитуды. Таким образом, применение ЧМ устраняет отмеченные выше трудности, связанные с очень большими значениями записываемых длин волн и с паразитной амплитудной модуляцией. Кроме того, то обстоятельство, что полезная информация определяется взаиморасположением точек прохождения намагниченности ленты через нуль, делает систему ЧМ-видеозаписи малочувствительной к форме кривой изменения намагниченности ленты, т. е. к нелинейным искажениям записи.

На рис. 1 дана схема применения видеоманитофона для записи изображений, а также перечислены основные процессы преобразования сигнала при такой записи. Оптическое изображение объекта съемки с помощью объектива фокусируется на передающую телевизионную трубку, расположенную в передающей камере. В камере изображение преобразуется в электрический видеосигнал, который подается на видеоманитофон и записывается на магнитную ленту. В процессе записи происходит преобразование временных изменений электрического видеосигнала в пространственные изменения намагниченности ленты. При воспроизведении происходит обратное преобразование и получение изображения на экране телевизора. Собственно магнитной записи изображений или видеозаписи соответствуют звенья 2—5 цепочки преобразований (см. рис. 1).

Из рис. 1 следует, что при записи изображений на магнитную ленту сигнал подвергается многоступенчатой обработке. В фотографии сигнал в виде скрытого изображения регистрируется непосредственно на пленке; многоступенчатой обработке при этом подвергается сама пленка.

Обязательное преобразование изображения в электрический сигнал, намагничивающий ленту, является недостатком современных систем видеозаписи с той точки зрения, что магнитную запись изображения невозможно наблюдать невооруженным глазом и что нет топологического сходства между записываемым и записанным на ленту изображением. Однако с точки зрения требований телевидения это большое достоинство видеозаписи, поскольку телевизионный канал представляет собой электрический канал связи. Видеозапись не вносит с собой в телевизионный канал каких-либо других преобразований сигнала, кроме чисто электрических и использует при этом хорошо разработанную технику электронной обработки информации. С этим, например, связано лучшее качество цветного телевизионного изображения, получаемого с видеоленты, по сравнению с изображением, получаемым с кинопленки. При телевизионной передаче с цветной кинопленки оптическое изображение необходимо переобразовать в электрический сигнал. Это оптико-электронное преобразование связано с дополнительными искажениями цветопередачи, сравнительно плохо поддающимися коррекции.

ЧАСТОТНАЯ МОДУЛЯЦИЯ ПРИ ВИДЕОЗАПИСИ

Особенности частотной модуляции

Частотномодулированное (ЧМ) колебание в простейшем случае, когда передается простой синусоидальный сигнал, может быть записано как

$$i(t) = I_0 \cos(2\pi F_0 t + m \sin 2\pi f_c t), \quad (1)$$

где I_0 — амплитуда; F_0 — несущая частота; f_c — частота передаваемого сигнала; $m = \Delta F_0 / f_c$ — индекс модуляции; ΔF_0 — отклонение, или девиация, частоты от некоторого среднего значения (от значения несущей F_0). Это колебание показано на рис. 2.

Максимальное отклонение частоты в процессе ЧМ от частоты несущей F_0 пропорционально амплитуде передаваемого сигнала. Скорость, с которой происходит отклонение, определяется частотой передаваемого сигнала. Полоса частот $\Delta F_{0 \text{ макс}}$, равная удвоенному отклонению, называется полосой качания. Она показана на рис. 3.

В обычных радиовещательных ЧМ-системах происходит симметричная модуляция, обусловленная тем, что передаваемый в данном случае звуковой сигнал по своей природе симметричен, т. е. не имеет постоянной составляющей. Среднее значение звукового сигнала постоянно и равно нулю. Поэтому несущая частота в таких системах постоянна и расположена в центре полосы качания (см. рис. 3, а). Обычно она много выше максимальной передаваемой частоты ($F_0 \gg f_{c \text{ макс}}$). Индекс модуляции m в таких системах сравнительно велик — порядка 10.

Иначе обстоит дело в ЧМ-системах видеозаписи. Передаваемый видеосигнал по своей природе несимметричен, т. е. имеет постоянную составляющую, характеризующую среднюю яркость изображения. Средняя яркость изображения непостоянна. На рис. 3, б показаны средние значения видеосигнала для черной и белой строк изображения, характеризующие непостоянство средней яркости. Поскольку видеосигнал не имеет постоянного среднего значения, то и несущая частота в ЧМ-системах видеозаписи непостоянна. Она зависит от средней яркости изображения и заключена в некотором интервале значений принциповального значения, то условно говорят о несущей частоте как о центральной частоте полосы качания.

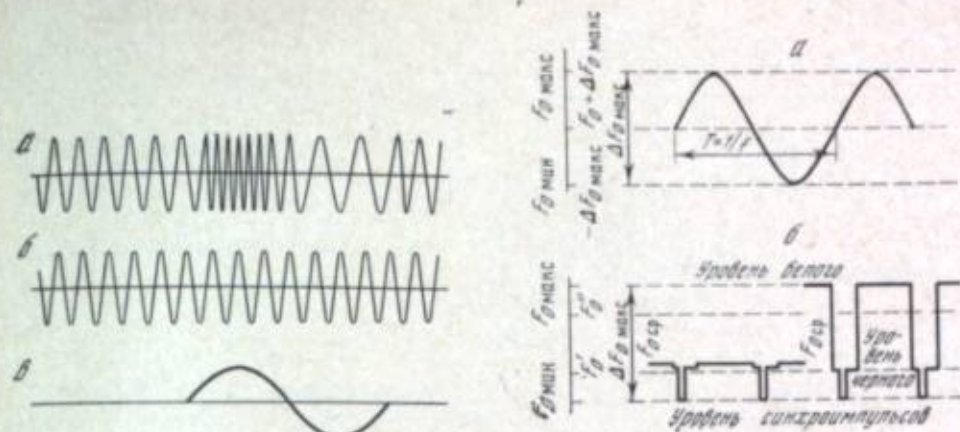


Рис. 2. Частотномодулированные колебания

а — несущая частота, модулированная частотой сигнала; б — несущая частота; в — модулирующий сигнал

Рис. 3. Характеристики частотномодулированного сигнала

а — обычная частотная модуляция, применяемая в радиосвязи; б — частотная модуляция при видеозаписи

При видеозаписи выполнить условие $F_0 \gg f_{c \text{ макс}}$, соблюдаемое в радиовещании, очень трудно, так как для его выполнения потребовалось бы передавать и записывать очень высокие частоты, т. е. частоты вблизи высокой несущей частоты F_0 . Поэтому при видеозаписи значения несущей F_0 выбираются вблизи максимальной частоты видеосигнала $f_{c \text{ макс}}$, обычно $F_0 = (1,05 \div 1,5) f_{c \text{ макс}}$.

Еще одна особенность системы ЧМ видеозаписи состоит в том, что она характеризуется сравнительно низкими значениями индекса модуляции ($m \leq 0,4$). Применение больших значений m в системах с относительно низкой несущей частотой привело бы к возникновению специфических помех. Подробнее эта особенность системы ЧМ видеозаписи рассматривается ниже.

Полоса частот записываемого ЧМ-сигнала

Частотномодулированное колебание (1) можно выразить через гармонические составляющие:

$$i(t) = I_0 \{ J_0(m) \sin 2\pi F_0 t + J_1(m) [\sin 2\pi (F_0 + f_c) t - \sin 2\pi (F_0 - f_c) t] + J_2(m) [\sin 2\pi (F_0 + 2f_c) t + \sin 2\pi (F_0 - 2f_c) t] + J_3(m) [\sin 2\pi (F_0 + 3f_c) t - \sin 2\pi (F_0 - 3f_c) t] + \dots \}, \quad (2)$$

где $J_0(m)$, $J_1(m)$, $J_2(m)$, $J_3(m)$, ... — бесселевы функции первого рода 0-го, 1-го, 2-го, 3-го, ... порядка от аргумента m .

Амплитуды составляющих ЧМ-спектра пропорциональны бесселевым функциям, значения которых можно найти из рис. 4 и таблиц [2].

Из приведенного разложения видно, что даже в простейшем случае «одночастотного» передаваемого сигнала ЧМ-спектр содержит составляющую с частотой несущей F_0 и бесконечно большое количество гармонических составляющих, расположенных симметрично слева и справа от несущей частоты. Эти так называемые боковые частоты равны

$$F_0 + f_c; \quad F_0 + 2f_c; \quad F_0 + 3f_c, \dots \\ F_0 - f_c; \quad F_0 - 2f_c; \quad F_0 - 3f_c, \dots$$

Возникновение бесконечно большого количества составляющих представляет собой одно из отличий ЧМ от амплитудной модуляции, в спектре

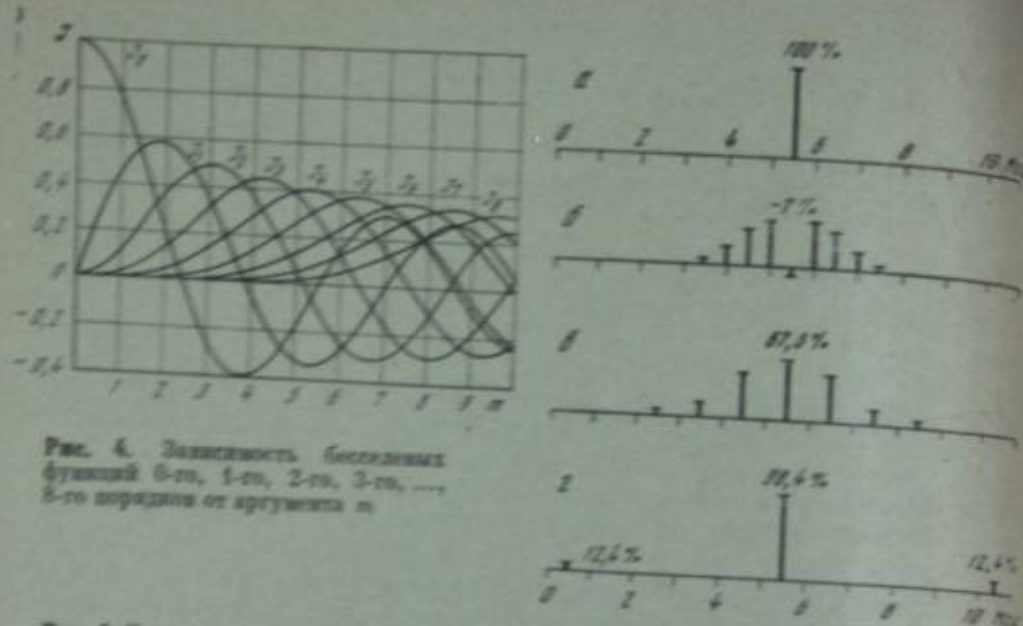


Рис. 4. Зависимость бесселевых функций 0-го, 1-го, 2-го, 3-го, ... 8-го порядков от аргумента m

Рис. 5. Спектры частотной модуляции при синусоидальном модулирующем сигнале (несущая частота $F_0 = 5,5 \text{ МГц}$; deviation частоты $\Delta F_0 = \pm 1,25 \text{ МГц}$)
 а — спектры записываемых частот; частота сигнала f_c (МГц): б — 0,5; в — 1; г — 5

которой в указанном простейшем случае возникает составляющая с частотой несущей и всего две боковые частоты — нижняя и верхняя. Однако при данном аргументе m амплитуды составляющих ЧМ-спектра, характеризующие бесселевские функции высших порядков, быстро падают, как видно из рис. 4. Поэтому ЧМ-спектр практически ограничен.

С уменьшением индекса модуляции m количество составляющих в ЧМ-спектре уменьшается и в пределе при $m \rightarrow 0$ спектр ЧМ оказывается таким же по составу, как и спектр амплитудной модуляции, т. е. состоит из трех составляющих — несущей и двух боковых частот:

$$i(t) = I_0 [J_0(m) \sin 2\pi F_0 t + J_1(m) [\sin 2\pi (F_0 + f_c)t - \sin 2\pi (F_0 - f_c)t]] \quad (3)$$

Это непосредственно следует из рис. 4, на котором для малых m значения бесселевых функций второго порядка и выше исчезающе малы.

При видеозаписи обычно $m < 0,4$. Поэтому приближенно можно полагать, что спектр разложения частотомодулированного видеосигнала (для одной передаваемой частоты f_c) также состоит из трех составляющих, как и в (3), т. е. из несущей частоты и двух боковых частот — нижней и верхней.

На рис. 5 показано рассчитанное по формуле (2) распределение составляющих спектра ЧМ для различных значений $m = \Delta F_0 / f_c$. Рисунок иллюстрирует уменьшение числа составляющих с уменьшением m .

С увеличением частоты сигнала f_c и с уменьшением индекса модуляции m , наряду с уменьшением числа составляющих, происходит расширение расстановки частот. Нижняя и верхняя боковые частоты отодвигаются при этом далеко в стороны от несущей частоты, как показано на рис. 5, г. Значение нижней боковой частоты для выбранного на рисунке примера составляет $F_0 - f_c = 0,5 \text{ МГц}$, а верхней частоты равно $F_0 + f_c = 10,5 \text{ МГц}$.

Из анализа ЧМ-колебания (2) и из рис. 5 следует, что при больших значениях индекса модуляции полоса частот спектра ЧМ практически равна полосе качания $\Delta F_{0 \text{ макс}}$, а при малых значениях индекса модуляции — удвоенной полосе сигнала, $2/f_c$.

Взятая в качестве примера на рис. 5, г частота $f_c = 5 \text{ МГц}$ приблизительно соответствует верхней частоте видеосигнала, а отклонение частоты $\Delta F_0 =$

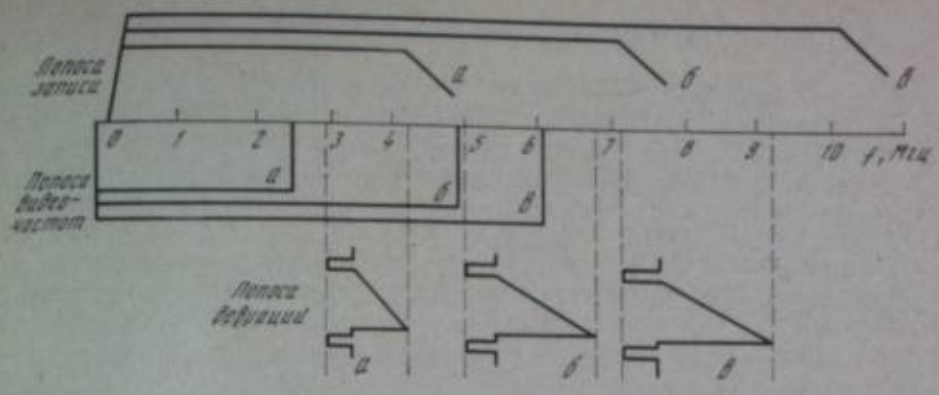


Рис. 6. Спектры записываемых и воспроизводимых частот для телевизионных сигналов с различной полосой, соответствующих различному качеству изображения
 а — бытовые видеомассеточники; б — студийные видеомассеточники для черно-белой записи; в — студийные видеомассеточники для цветной записи

$= 1,25 \text{ МГц}$ соответствует индексу модуляции $m = \Delta F_0 / f_c = 0,4$, т. е. параметры рассмотренной ЧМ соответствуют условиям видеозаписи.

Как видно из рис. 5, составляющие ЧМ-спектра для более низких передаваемых частот, чем $f_c = 5 \text{ МГц}$, располагаются внутри полосы $0,5 \div 10,5 \text{ МГц}$. Таким образом, если передаются не отдельные частоты, как только что рассмотрено, а полный видеосигнал, то можно считать, что боковые частоты $0,5$ и $10,5 \text{ МГц}$, соответствующие сигналу $f_c = 5 \text{ МГц}$, являются одновременно граничными частотами для всего ЧМ-спектра полного видеосигнала.

Учитывая изменения несущей частоты, вызванные изменениями средней яркости изображения, эффективная полоса спектра ЧМ-видеосигнала для $f_{c \text{ макс}} = 5 \text{ МГц}$ и указанных параметров ЧМ будет несколько шире и составит примерно $0,5 - 11 \text{ МГц}$.

На рис. 5 уже было показано, что с увеличением частоты сигнала f_c крайние боковые частоты спектра отодвигаются дальше от несущей, т. е. спектр расширяется в сторону нижних и верхних частот. Поэтому можно сказать, что за передачу высокочастотных составляющих видеосигнала, определяющих четкость изображения, ответственны наиболее низкочастотные и высокочастотные составляющие спектра ЧМ. Это обстоятельство играет благоприятную роль при видеозаписи, так как низкочастотные составляющие расположены в области частот, наиболее хорошо передаваемых системой лента—головка.

Практически было обнаружено, что для записи телевизионных изображений и восстановления после демодуляции исходной формы видеосигнала не обязательно записывать и воспроизводить полностью обе боковые полосы спектра ЧМ. Достаточно записать полностью одну нижнюю боковую полосу, а верхнюю боковую полосу записать частично. Для рассмотренного примера при $f_c = 5 \text{ МГц}$ и $F_0 = 5,5 \text{ МГц}$ достаточно записать полосу от $0,5$ до $8 - 9 \text{ МГц}$. На рис. 6 показаны спектры записываемых и воспроизводимых частот для телевизионных сигналов с различной полосой, соответствующих различному качеству изображения.

Таким образом, запись ЧМ-видеосигнала происходит с частичным подавлением верхней боковой полосы. Допустимая граница подавления зависит от того, какое записывается изображение — черно-белое или цветное. При черно-белой записи в крайнем случае допустимо подавление всей верхней боковой полосы. При цветной записи необходимо, чтобы видеомассеточник наряду с нижней боковой полосой пропускал по крайней мере часть верхней боковой полосы до верхней боковой составляющей первого порядка.

Исходя из спектрального разложения ЧМ-колебания можно объяснить выбор малых значений индекса модуляции для видеозаписи. Разложение (2) содержит бесконечно большой ряд спектральных составляющих. Если частота несущей низка, например $F_0 = (1,05 \div 1,5)f_c$, то нижние боковые частоты ($F_0 - 2f_c$), ($F_0 - 3f_c$) и т. д., как нетрудно видеть, оказываются отрицательными. Соответствующие составляющие спектра ЧМ, отодвигаясь по мере возрастания порядка влево от несущей, выходят за нулевую точку оси частот (на рис. 5 они располагались бы в области отрицательных значений частот). Это не означает, однако, что «отрицательные» составляющие исчезают вовсе и не наблюдаются в реальном спектре ЧМ, который может быть получен, например, измерением передаваемого ЧМ-колебания с помощью анализатора. Они проявляются в виде составляющих, частота которых равна абсолютному значению частоты, соответствующей «отрицательной» составляющей. Например, «отрицательная» составляющая с частотой $F_0 - 2f_c = 5,5 - 2 \cdot 5 = -4,5$ Мгц проявляется как составляющая с частотой 4,5 Мгц. В общем случае «отрицательные» составляющие с частотой $F_0 - nf_c$, где n — порядок составляющей, проявляются как составляющие с частотой $|F_0 - nf_c|$. При этом графическое представление фактически наблюдаемой частоты выглядит как зеркальное отражение соответствующей «отрицательной» составляющей. Последняя как бы отражается от нулевой точки оси частот. Поэтому рассматриваемые частоты называются отраженными.

Отраженные частоты представляют собой помеху в системе ЧМ. Как было показано, амплитуды боковых частот, а следовательно, и отраженных частот спектра ЧМ снижаются с уменьшением индекса модуляции. При низкой несущей малым индексам модуляции соответствуют малые амплитуды отраженных частот, т. е. малые амплитуды помехи. Поэтому значения индекса модуляции в ЧМ-системах видеозаписи выбираются малыми.

По свойству передачи ЧМ-сигналов, отраженная частота на выходе демодулятора создает частоту помехи, которую можно записать как

$$f_n = F_0 - |F_0 - nf_c|.$$

где f_n — частота помехи; $|F_0 - nf_c|$ — отраженная частота составляющей n -го порядка.

В рассмотренном примере при $n = 2$ частота помехи на выходе демодулятора будет составлять 0,5 Мгц. При заданной частоте сигнала индекс модуляции пропорционален отклонению частоты, т. е. (в конечном итоге) амплитуде передаваемого сигнала. Снижение индекса модуляции для уменьшения помех от отраженных частот означает, что одновременно сокращается амплитуда передаваемого сигнала. Другими словами, умышленно ограничивается величина переносимой энергии сигнала. Это имеет и свои отрицательные стороны. Можно показать [3], что помехоустойчивость системы ЧМ по отношению к другим помехам, не связанным с отраженными частотами, снижается с уменьшением индекса модуляции. Поэтому оптимизация расстановки частот передаваемого сигнала и несущей в ЧМ-системе видеозаписи представляет собой сложную задачу, при решении которой приходится учитывать как свойства системы магнитной записи, так и особенности процесса ЧМ. Оптимизация проводится по параметрам, характеризующим качество изображения и прежде всего по отношению сигнал—помеха.

Практически в результате такой оптимизации помехи, вызванные отраженными частотами, удается сделать весьма малыми. Амплитуда наиболее мощной отраженной частоты на выходе демодулятора не превышает нескольких тысячных долей от амплитуды частоты передаваемого сигнала.

Частотномодулированный сигнал усиливается и поступает на магнитную видеоголовку [4]. Ток сигнала, проходя по обмотке видеоголовки, намагничивает ее сердечник и образует над зазором в сердечнике магнитное поле рассеяния, показанное на рис. 7. Это поле намагничивает видеоленту. Величина тока в головке выбирается с таким расчетом, чтобы при воспроизведении получить максимальный выходной сигнал. При этом видеолента намагничивается приблизительно до насыщения. Развертка сигнала по поверхности видеоленты происходит механически при относительном движении ленты и головки.

Магнитное поле рассеяния, возникающее над зазором головки, — плоскопараллельное и в пределах ширины дорожки записи полностью описывается распределением продольной и перпендикулярной составляющих напряженности поля. Упрощенно будем считать, что основную роль в процессе записи играет продольная составляющая напряженности поля. Ее распределение на расстоянии от головки, равном половине ширины зазора, имеет вид

$$H_x(x) = \frac{H_\Delta}{\Delta} \left[\operatorname{arctg} \left(\frac{2x}{\Delta} - 1 \right) - \operatorname{arctg} \left(\frac{2x}{\Delta} + 1 \right) \right], \quad (4)$$

где H_Δ — напряженность магнитного поля в глубине зазора; Δ — ширина зазора.

Это распределение продольной составляющей напряженности поля графически показано на рис. 7, в.

Для более детального ознакомления с процессом записи рассмотрим, как намагничивается каждый элементарный объем ленты при его движении через магнитное поле зазора головки записи. Сначала проследим изменение напряженности магнитного поля H , действующего на элементарный объем, а затем найдем намагниченность объема: $M_r = f(H)$. Всю намагниченную ленту будем рассматривать как последовательность намагниченных элементарных объемов.

Пренебрегая действием на элементарный объем других намагниченных или намагничиваемых участков, примем, что на него действует только магнитное поле головки $H_x(x)$. Тогда, если лента неподвижна, на элементарный объем, расположенный на расстоянии x от центра зазора, действует магнитное поле

$$H = H_x(x).$$

Если это поле меняется в соответствии с записываемым сигналом, то

$$H = H_x(x) \cdot i'(t),$$

где $i'(t) = i(t)/I_0$ — безразмерная функция, описывающая изменение тока ЧМ-сигнала в головке; $i(t)$ и I_0 определяются в соответствии с выражениями (1) и (2).

Если, кроме того, головка движется относительно ленты со скоростью v , то $x = vt$ и

$$H = H_x(vt) \cdot i'(t) \dots \quad (5)$$

Таким образом, мы нашли изменение напряженности магнитного поля, действующего на каждый элементарный объем ленты в процессе записи.

Перед тем как перейти к определению остаточной намагниченности, возникающей под действием этой напряженности поля, рассмотрим частный случай, для которого последнее выражение может быть упрощено.

Пусть записываемый сигнал изменяется несравнимо медленнее, чем функция $H_x(vt)$. Это равносильно условию, что длина волны записи много больше

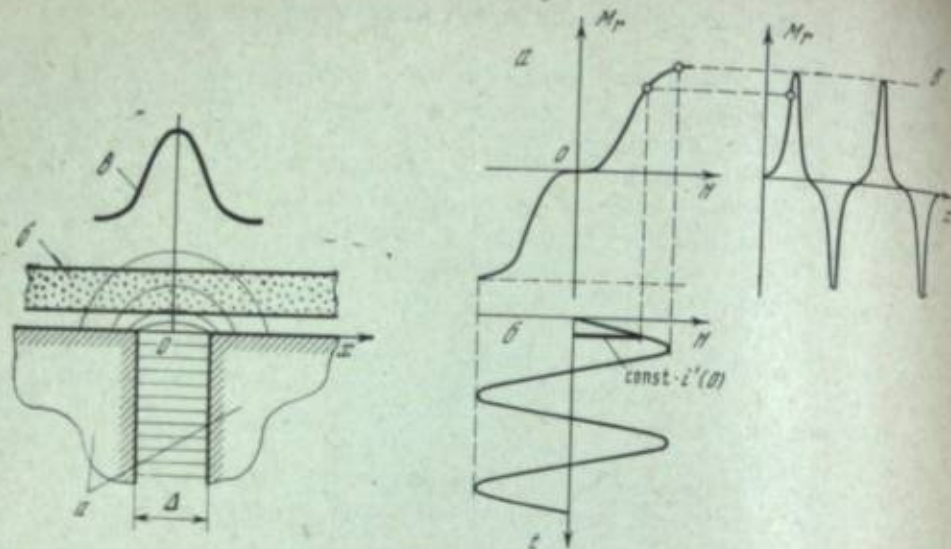


Рис. 7. Область рабочего зазора видеоголовки
 а — полюса видеоголовки; б — магнитная лента; в — распределение продольной составляющей напряженности магнитного поля видеоголовки

Рис. 8. Определение остаточной намагниченности ленты при записи длинноволновых сигналов
 а — начальная кривая остаточной намагниченности; б — изменение сигнала и напряженности поля во времени; в — остаточная намагниченность ленты

ширины зазора головки. Тогда $H_x(vt)$ можно приближенно рассматривать как дельта-функцию:

$$\delta(x) = 0; \quad x \neq 0,$$

$$\delta(x) = H_{x \text{ макс}}; \quad x = 0.$$

При этом

$$H = H_{x \text{ макс}} \cdot i'(0) = \text{const} \cdot i'(0). \quad (6)$$

Отсюда следует, что при указанном условии напряженность магнитного поля, действующего на элемент ленты, просто пропорциональна значению записываемого сигнала, которое он приобретает в точке $x = 0$.

Найдем теперь остаточную намагниченность ленты. Начнем с только что рассмотренного случая, когда длина волны записи много больше ширины зазора. Из-за того, что зависимость $M_r = f(H)$ нелинейна, остаточную намагниченность M_r целесообразно определять графоаналитическим методом. На рис. 8, а показана кривая остаточной намагниченности каждого элемента. По этой кривой определяется остаточная намагниченность записываемого сигнала во времени. Головка проходит по всем элементам, на которые последовательно воздействует магнитное поле с напряженностью, определяемой выражением (6). Иначе говоря, каждый элемент ленты проходит через нулевую точку системы и испытывает воздействие напряженности поля (6). В результате этого воздействия цепочка элементов, т. е. лента, приобретает остаточную намагниченность, которая изменяется, как показано на рис. 8, в.

Рассмотрим теперь случай, когда длина волны записи соизмерима с шириной зазора. Построение остаточной намагниченности ленты для этого случая выполнено на рис. 9. На рисунке штриховкой показана область зазора (область изменения продольной составляющей напряженности поля $H_x(vt)$). Выделим в ленте ряд последовательных элементов, следующих с интервалом, равным $1/8$ длины волны записи. Такой интервал выбран для удобства



Рис. 9. Определение остаточной намагниченности ленты при записи коротковолновых сигналов

а — предельная петля остаточной намагниченности;
 б — изменение сигнала во времени и распределение напряженности поля (показано пунктирной линией);
 в — остаточная намагниченность ленты

приводимого ниже построения. Строго говоря, он должен выбираться исходя из условия неискаженного построения кривой H . Обозначим выделенные элементы цифрами 1; 2; 3; ...; 8. Эти элементы показаны на рис. 9, б. На этом же рисунке показана некоторая фиксированная точка «а», связанная с областью зазора, которую назовем точкой входа элемента ленты в область зазора. Пусть значение функции сигнала $i'(t)$ в момент прихода элемента 1 в точку «а» равно нулю (для построения кривой остаточной намагниченности ленты фаза сигнала в момент прихода элемента 1 в точку «а» не имеет значения).

Проследим, как изменяется напряженность магнитного поля, действующего на элемент 1 по мере его движения через область зазора. В данном случае эта напряженность поля описывается общим выражением (5). Поэтому изменение напряженности поля, действующего на элемент, проще всего получить перемножением функции сигнала $i'(t)$ и функции распределения поля $H_x(vt)$ в моменты времени $t_0 - t_{12}$.

Результат такого перемножения для элемента 1 приведен на рис. 10, 1. Заметим, что напряженность поля, действующего на элемент, равна нулю, если один из сомножителей в выражении (5) равен нулю. По мере движения элемента 1 от точки «а» действующее на него поле вначале растет от нуля, затем снижается и достигает максимума в обратном направлении. Остаточная намагниченность элемента 1 определяется значением напряженности поля в последнем максимуме, отмеченном на рис. 10, 1 звездочкой. Соответствующее значение остаточной намагниченности элемента 1 отмечено цифрой 1 на рис. 9, в. Выполняя аналогичное построение для всех восьми элементов с учетом изменения фазы сигнала к моменту прихода элемента в точку «а», находим для них значения остаточной намагниченности в точках 1—8. Соединив эти точки, получим кривую изменения остаточной намагниченности ленты, приведенную на рис. 9, в.

Из сравнения рис. 8 и 9 видно, что при записи коротких волн происходит улучшение формы записанных колебаний, т. е. приближение к форме исходного записываемого процесса.

Это связано с тем, что запись коротких волн определяется не начальной кривой остаточной намагниченности, а петлей остаточной намагниченности,

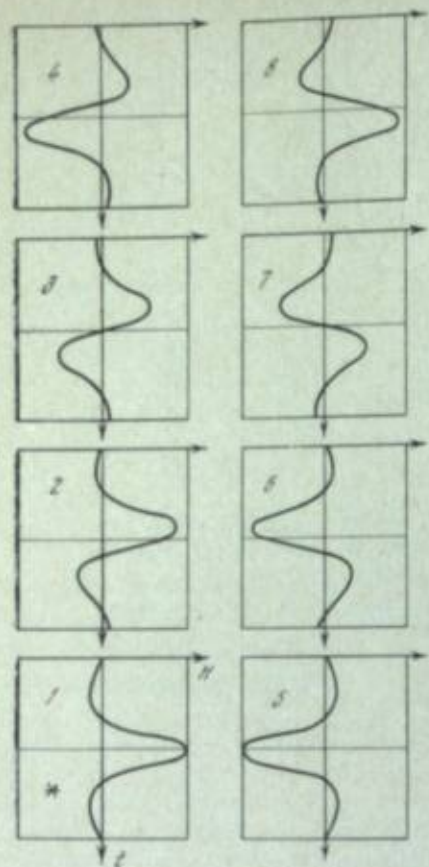
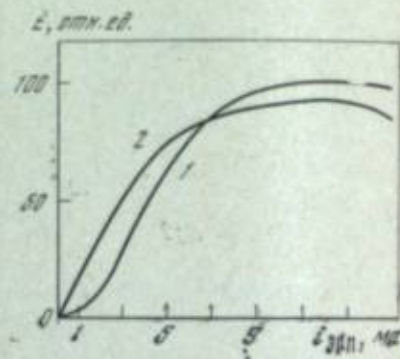


Рис. 10. Кривые изменения напряженности H магнитного поля, воздействующего на элемент ленты при прохождении элементом области зазора головки (показаны для восьми элементов 1—8)

Рис. 11. Амплитудные характеристики системы магнитной записи



как это следует из приведенного графического анализа. Боковые ветви петли имеют значительно больший линейный участок, чем начальная кривая. Действительно, при записи коротких волн элемент ленты не только намагничивается, но и перемагничивается в соответствии с изменением напряженности поля (см. рис. 10), а магнитное состояние элемента меняется при этом по предельной петле.

Этот линейризирующий эффект, связанный с переводом рабочей точки ленты на почти линейные параллельные ветви петли, оказывается весьма полезным при магнитной видеозаписи. Описанным выше способом может быть найдена остаточная намагниченность при записи любого сложного колебания, например содержащего несущую частоту и боковые частоты. При этом обнаруживается, что если амплитуда несущей постоянна и достаточна для насыщения ленты, а амплитуда боковой частоты изменяется от 0 до насыщения, то амплитудная характеристика боковой частоты, записываемой одновременно с несущей, оказывается сильно линейризованной. Другими словами, большие колебания напряженности поля несущей как бы переносят малые колебания боковой частоты на почти линейные ветви предельной петли гистерезиса, что и обуславливает линейризацию зависимости $M_r = f(H)$.

Этот эффект подтверждается экспериментально. На рис. 11 приведена зависимость э. д. с. головки воспроизведения от тока записи. Кривая 1 соответствует записи только одного синусоидального сигнала с длиной волны $\lambda_1 = 75$ мкм. Кривая 2 соответствует одновременной записи двух синусоидальных сигналов: с длиной волны $\lambda_1 = 75$ мкм и $\lambda_2 = 25$ мкм, причем изменялся только ток записи первого сигнала. Ток записи второго сигнала был неизменным; его величина выбрана так, чтобы получить максимум э. д. с. первого сигнала при его воспроизведении через фильтр. При этом кривая 2 практически линейна при малых токах записи. В процессе видеозаписи роль рассмотренного здесь второго сигнала играет несущая частота.

Мы рассмотрели форму изменения остаточной намагниченности ленты. Остановимся теперь на некоторых других выводах. Из сравнения рис. 8 и 9 можно видеть некоторое снижение амплитуды остаточной намагниченности при коротких волнах записи. Этот эффект связан с крутизной ветвей кривой распределения продольной составляющей поля $H_x(x)$, а также с крутизной боковых ветвей петли остаточной намагниченности. Кроме того, он зависит от величины тока записи. Выражение (4) справедливо для изменения поля на расстоянии $\Delta/2$ от поверхности головки. В предельном случае, если рассматривать поле непосредственно на поверхности головки, распределение $H_x(x)$ принимает П-образную форму с большой крутизной ветвей. Производя графический анализ, как на рис. 9, принимая П-образное распределение для продольной составляющей напряженности поля, можно показать, что в этом случае не будет спада амплитуды намагниченности при коротких волнах. Отсюда можно сделать вывод, что в слоях носителя, расположенных ближе к головке, амплитуда намагниченности выше. Другими словами, при коротких волнах записи дополнительный спад намагниченности в глубинных слоях носителя происходит из-за «размазывания» поля при удалении от головки.

Аналогично можно показать, что спад амплитуды уменьшается с увеличением крутизны петли остаточной намагниченности ленты.

Наконец, из приведенного анализа следует, что при большей ширине петли остаточной намагниченности, т. е. при большей коэрцитивной силе ленты, требуются большие амплитуды напряженности поля, воздействующего на носитель, т. е. (в конечном итоге) более высокие значения тока записи. Поэтому понятно, что для записи на ленту, изготовленную из магнитного порошка двуокиси хрома, имеющего коэрцитивную силу $H_c = 450$ э, требуется в 1,5 раза больший ток, чем для записи на ленту, изготовленную из магнитного порошка гамма-оксида железа, имеющего коэрцитивную силу $H_c = 300$ э [1,5].

ВОСПРОИЗВЕДЕНИЕ И ДЕМОДУЛЯЦИЯ

При воспроизведении магнитная видеоголовка скользит по записанной ленте [1]. Из намагниченных участков, представляющих запись на ленту, выходит магнитный поток, замыкающийся через внешнее пространство. Когда видеоголовка оказывается против намагниченного участка, магнитный поток замыкается через сердечник головки и индуцирует в обмотке сердечника э. д. с. Эта э. д. с. усиливается, затем подается на ограничитель, демодулятор и на другие блоки преобразования видеосигнала. Принцип воспроизведения показан на рис. 12. В сердечнике головки имеется немагнитный зазор, задача которого в процессе воспроизведения как раз и заключается в том, чтобы направить поток через сердечник. Магнитное сопротивление зазора велико по сравнению с сопротивлением сердечника. Поэтому большая часть потока ленты идет через сердечник, а не через область зазора, и вызывает э. д. с. индукции.

Воспроизведение магнитной видеозаписи является линейным процессом, который определяется амплитудно-частотной и амплитудно-фазовой характеристикой, а также отношением сигнал—помеха, т. е. отношением индуктированной в головке э. д. с. сигнала к напряжению помех.

Рассмотрим амплитудно-частотную характеристику процесса воспроизведения видеозаписи. В идеальном случае при отсутствии каких-либо потерь

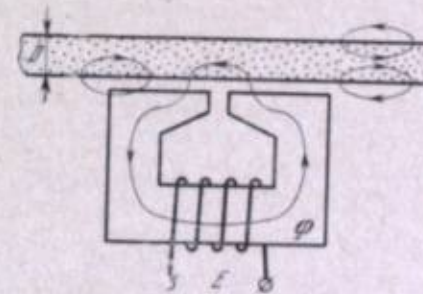


Рис. 12. Воспроизведение магнитной записи

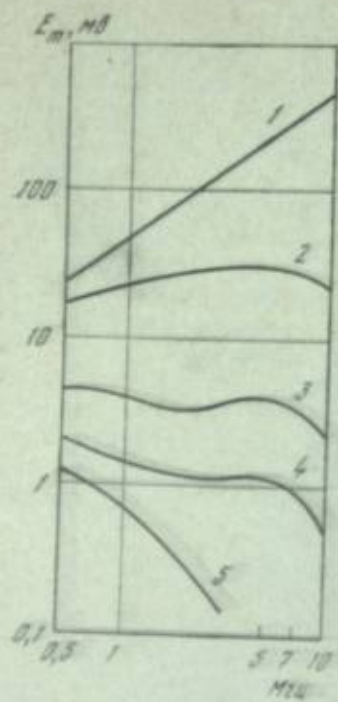


Рис. 13. Частотные характеристики процесса воспроизведения

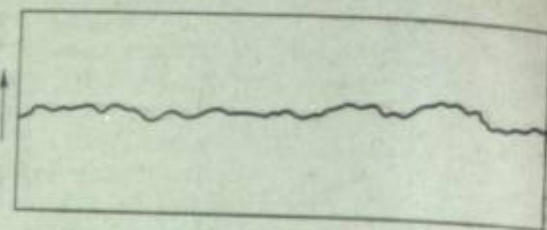


Рис. 14. Профилограмма рабочей поверхности видеоленты. Средняя высота неровностей на данном участке составляет 0,05 мкм

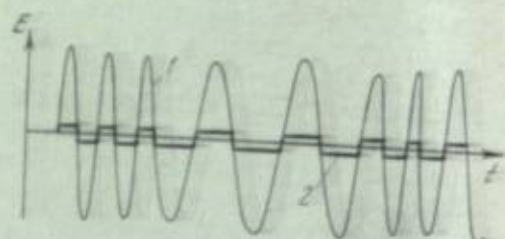


Рис. 15. Напряжение на выходе усилителя воспроизведения (1) и напряжение после ограничения (2)

электромагнитной энергии амплитуда э. д. с. в головке определялась бы просто законом индукции

$$E_m = \omega \Phi = \omega M_R b D,$$

где ω — число витков головки; ω — круговая частота; Φ — магнитный поток в сердечнике головки, который в данном случае принят равным остаточному потоку ленты: $\Phi = M_R b D$, где b и D — ширина и толщина рабочего слоя ленты.

Частотная характеристика э. д. с. для этого случая показана на рис. 13 (кривая 1). При расчете характеристики принято $M_R = 1000$ эст; $D = 10$ мкм; $b = 0,25$ мкм.

Фактически воспроизводимая э. д. с. определяется более сложным образом:

$$E_m = E_m K_d K_r \frac{\sin(\pi \Delta / \lambda)}{\pi \Delta / \lambda} \exp\left(-\frac{2\pi a}{\lambda}\right), \quad (7)$$

где E_m — э. д. с., определяемая предыдущим выражением; K_d — коэффициент, учитывающий снижение магнитного потока ленты с уменьшением длины волны записи, зависит от магнитных свойств ленты; K_r — коэффициент связи головки с лентой, определяющий долю остаточного потока ленты, принимающую участие в наведении э. д. с., зависит от конструкции головки; $\sin(\pi \Delta / \lambda) / (\pi \Delta / \lambda)$ — коэффициент, учитывающий потери энергии, происходящие из-за наличия зазора; $\exp(-2\pi a / \lambda)$ — экспоненциальный коэффициент, характеризующий потери энергии, связанные с «неконтактом» между головкой и лентой; a — эффективное расстояние между головкой и лентой.

На рис. 13 (кривая 2) приведена частотная характеристика, рассчитанная с учетом влияния только двух последних коэффициентов. При расчете принято, что $\Delta = 1$ мкм, $a = 0,1$ мкм и $K_d = K_r = 1$.

На рис. 13 (кривые 3-5) приведены экспериментальные частотные характеристики э. д. с. различных головок в процессе воспроизведения. На сравне-

ния этих характеристик с предыдущей может быть определено влияние коэффициентов K_d и K_r .

Действие всех потерь электромагнитной энергии приводит к тому, что воспроизводимая э. д. с. оказывается более чем на два порядка ниже идеализированной э. д. с., т. е. рассчитанной без учета потерь. У головок с достаточно хорошей частотной характеристикой (см. рис. 13, кривые 3, 4) потери, характеризуемые первой и второй парой коэффициентов в выражении (7), примерно одинаковы. Иначе говоря, для оптимизации условий воспроизведения совершенствование всех параметров, входящих в рассмотренные коэффициенты, имеет равное значение.

Остановимся на экспоненциальном коэффициенте $\exp(-2\pi a / \lambda)$. На рис. 14 показана профилограмма рабочей поверхности магнитной видеоленты, из

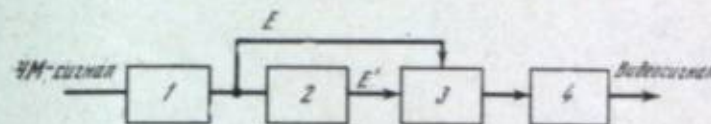


Рис. 16. Блок-схема демодулятора с линией задержки
1 — ограничитель; 2 — линия задержки; 3 — синхронизатор; 4 — фильтр НЧ

которой видна неровность этой поверхности. Подобный характер имеет и поверхность головки, несмотря на то, что как головка, так и лента подвергаются прецизионной обработке для улучшения качества рабочих поверхностей. Из-за показанной на рис. 14 микрошероховатости контакт между головкой и лентой не является идеально плотным, это приводит к дополнительному спаду э. д. с. головки при коротких волнах записи, т. е. в области высоких частот. Например, при величине неконтакта $a = 0,1$ мкм и при длине волны $\lambda = 2$ мкм коэффициент

$$\exp\left(-\frac{2\pi a}{\lambda}\right) = \exp\left(-\frac{2\pi \cdot 0,1}{2}\right) = 0,73,$$

т. е. спад э. д. с. составляет около 3 дб. Заметим, что неконтакт приводит не только к спаду среднего уровня э. д. с., но и вызывает флуктуации среднего уровня, т. е. является одним из источников помех, поскольку микрошероховатость характеризуется случайным распределением бугорков и впадин [1, 6].

После усиления воспроизведенный сигнал поступает на ограничитель — демодулятор. В нем происходит сильное ограничение амплитуды воспроизведенного сигнала. Обычно уровень ограничения составляет не более 0,01 от уровня сигнала на входе ограничителя. В результате этого как бы срезаются все паразитные колебания амплитуды сигнала. Ограниченный сигнал показан на рис. 15.

Задача демодуляции состоит в преобразовании частотномодулированного сигнала в исходный видеосигнал. Иначе говоря, на выходе демодулятора требуется получить такой же сигнал, какой поступил от телевизионной камеры на вход видеоманитофона. В исходном видеосигнале информация об объекте съемки несет изменения амплитуды сигнала. Поэтому в конечном итоге задача состоит в преобразовании частотной модуляции в амплитудную.

Существует несколько способов такого преобразования. Рассмотрим в общих чертах принцип демодуляции с применением линии задержки. Упрощенная блок-схема демодулятора показана на рис. 16. Напряжение на выходе ограничителя 1 практически представляет собой импульсный сигнал (рис. 15). Этот сигнал может быть разложен на гармонические составляющие. Пусть напряжение основной составляющей на выходе ограничителя равно

$$E = E_0 \sin \Omega t,$$

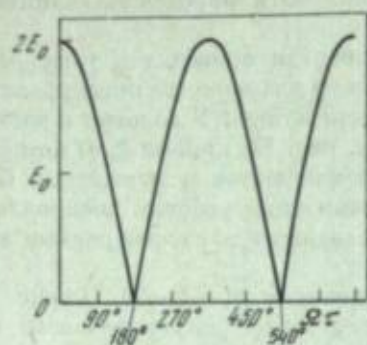
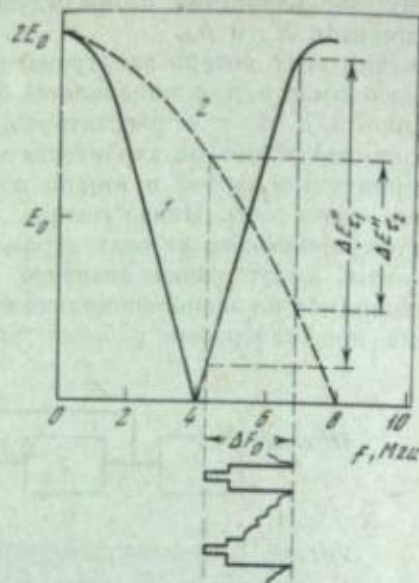


Рис. 17. Передаточная характеристика демодулятора с линией задержки

Рис. 18. Передаточная характеристика демодулятора при различном времени задержки (мксек)

$t - \tau_1 = 0,125$; $x - \tau_2 = 0,0625$. Показана рабочая область изменения амплитуд на выходе сумматора для полосы начания полного видеосигнала



где

$$\Omega = 2\pi F_0 + \frac{m}{t} \sin 2\pi f_c t.$$

Значения параметров, определяющих круговую частоту, приведены выше (ср. выражение (1)). На выходе линии 2 это напряжение выражается как

$$E' = E_0' \sin(\Omega t - \Omega \tau),$$

где τ — время задержки.

На выходе сумматора 3 (см. рис. 16) получим

$$E'' = E + E' = E_0 \sin \Omega t + E_0' \sin(\Omega t - \Omega \tau) = E_0'' \sin(\Omega t + \varphi).$$

Если $E_0 = E_0'$, то амплитуда этого суммарного напряжения равна

$$E_0'' = E_0 \sqrt{(1 + \cos \Omega \tau)^2 + \sin^2 \Omega \tau}.$$

Изменение амплитуды суммарного напряжения рассматриваемой гармонической составляющей в зависимости от $\Omega \tau$ показано на рис. 17. При постоянстве τ эта амплитуда зависит только от частоты Ω . Из рисунка видно, что амплитуда E_0'' может изменяться в зависимости от частоты в пределах от 0 до $2E_0$, причем

$$E_0'' = 0 \quad \text{при } \Omega \tau = 180^\circ, 540^\circ, 900^\circ \text{ и т. д.},$$

$$E_0'' = 2E_0 \quad \text{при } \Omega \tau = 0^\circ, 360^\circ, 720^\circ \text{ и т. д.}$$

Практически значения $\Omega \tau$ выбираются с таким расчетом, чтобы изменение амплитуды E_0'' происходило на линейном участке ее зависимости от $\Omega \tau$. Рабочая область передаточной характеристики демодулятора приведена на рис. 18. Из этого рисунка видно также влияние времени задержки на линейность и крутизну передаточной характеристики. Частота Ω изменяется в пределах полосы качания $\Delta F_{0 \text{ макс}}$. Фильтр нижних частот 4 (см. рис. 16) не пропускает образующиеся в демодуляторе более высокие частоты, чем верхняя частота видеосигнала.

Таким образом, на выходе демодулятора возникает напряжение с амплитудой, изменяющейся пропорционально исходному видеосигналу. Это напряжение может быть подано на телевизионный приемник для демонстрации изображения, закодированного в видеосигнале. На этом, по существу, заканчивается цепочка преобразований сигнала, связанная с видеозаписью.

НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИДЕОЗАПИСИ

Магнитная видеозапись обладает следующими достоинствами: 1) носитель видеозаписи — магнитная видеолента может использоваться многократно с повторением цикла: запись — воспроизведение — стирание; 2) не требуется какая-либо обработка видеоленты до или после записи; 3) высокое быстродействие позволяет немедленно воспроизвести и проконтролировать запись; 4) простота преобразования магнитной записи в электрический сигнал, и наоборот, — электрического сигнала в магнитную запись позволяет использовать все преимущества электронной обработки сигналов, в частности, для целей телевидения; 5) обеспечивается высокая и длительная стабильность записанной информации [7, 8]; 6) обеспечивается высокая стойкость записи к экстремальным воздействиям, как климатическим, так и радиационным [9, 10].

Поясним некоторые из перечисленных достоинств. Относительно быстродействия видеозаписи можно добавить, что оно определяется только конструкцией видеомагнитофона. Собственно процесс установления остаточной намагниченности под воздействием намагничивающего поля происходит чрезвычайно быстро; он заканчивается в основном по прошествии долей наносекунд. При видеозаписи это время может не приниматься во внимание.

Сущность процессов преобразования сигнала при видеозаписи рассмотрена выше. Рассмотрим стабильность информации, записанной на видеоленте. В процессе длительного хранения магнитной записи происходит некоторое снижение отношения сигнал — помеха до 20%. Характер снижения отношения сигнал/помеха таков, что оно почти полностью происходит в течение первого месяца хранения, а в дальнейшем в течение многих лет происходит очень медленно. Исследования путем прямых испытаний, т. е. при периодическом измерении характеристик хранящихся записей, а также с применением ускоренных методов старения, позволяют говорить пока о сохранности видеозаписи без существенного снижения характеристик в течение десятков лет. В дальнейшем при накоплении необходимых данных, по-видимому, можно будет говорить о сохранности видеозаписи в течение большего времени. Следует заметить, что применяемый метод частотной модуляции обеспечивает более высокую стабильность видеозаписи, чем стабильность некоторых других видов магнитной записи, например, прямой записи без высокочастотного подмагничивания. Это объясняется большей помехозащищенностью видеозаписи именно от тех шумов, которые возрастают при хранении ленты и приводят к паразитным колебаниям амплитуды. Шум, обусловленный собственно видеолентой связан с флуктуациями «нулевых пересечений» т. е. точек прохождения намагниченности ленты через нуль (см. рис. 15), а эти флуктуации, как показывает анализ, происходят в значительно меньшей степени (теоретически в 2л раз меньше [6]), чем флуктуации амплитуды.

Если сравнить сохраняемость видеозаписи с сохраняемостью изображения на цветной кинолентке, то можно видеть следующее. При хранении видеозаписи сохраняются все частотные компоненты записанного на ленте цветного видеосигнала. Некоторое снижение высокочастотных компонент может быть скорректировано, что позволяет получить нужную цветопередачу и цветовой баланс. На кинолентке при хранении отдельные компоненты могут исчезнуть и коррекция не обеспечит восстановления цветового баланса.

Перечисляя достоинства магнитной видеозаписи, мы ничего не сказали о разрешающей способности видеоленты. Эта характеристика требует пояснения. Магнитная лента обладает очень высокой разрешающей способностью.

Сравнительные характеристики видеоленты и кинофотоленки

№ п.п.	Показатель	Видеолента	Кинофотоленка
1	Теоретическое предельное значение информационной емкости, бит/см ²	10 ²⁰	10 ²⁰
2	Наибольшая разрешающая способность продольная, лин/мм поперечная	3000 5 дорожек/мм	1000 1000 лин/мм
3	Разрешающая способность, реализованная в промышленной аппаратуре продольная, лин/мм поперечная	1000 3 дорожки/мм	100 100 лин/мм
4	Отношение сигнал/помеха, дБ	50	50
5	Расход носителя на запись в течение 1 часа длина, м объем, см ³ масса, кг	860 650 1	650 1500 1,8
6	Обработка носителя	Не требуется	Требуется
7	Многочисленное использование носителя	Возможно	Невозможно
8	Стоимость носителя (в отн. ед.) для записи в течение 1 часа	1	2
9	Информационная емкость (при полосе 5 МГц), бит/см ²	4,6·10 ⁸	2·10 ⁸

Примечание. В № п.п. 4-9 показатели даны для 16-мм киноленты.

Однако принцип действия современных систем видеозаписи таков, что высокую разрешающую способность удается реализовать только в одном направлении — вдоль записи. В направлении поперек записи разрешающая способность определяется сравнительно небольшим числом дорожек, которые удается записать на одном миллиметре. Несмотря на это, как видно из таблицы, в которой приведены некоторые характеристики видеоленты в сравнении с кинолентой, при записи телевизионных изображений видеолента обеспечивает в 2-2,5 раза более высокую информационную емкость на единицу объема, чем кинолента, применяемая для аналогичных целей. В настоящее время ведутся исследования с целью разработки систем магнитной видеозаписи, основанных на использовании магнитооптических явлений и лазерной техники [11]. В таких системах видеозаписи высокая разрешающая способность магнитного носителя реализуется как в направлении развертки, так и в поперечном к нему направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Василевский. Видеоманитофон. М., «Искусство», 1973.
2. И. Н. Бронштейн, К. А. Семендеев. Справочник по математике. М., Гостехиздат, 1956.
3. А. А. Харкович. Теоретические основы радиосвязи. М., Гостехиздат, 1957.
4. Ю. А. Василевский. Техника кино и телевид., № 10, 30 (1969).
5. Ю. А. Василевский, Л. И. Зеленина, Н. М. Нежировская, С. С. Субботин. Техника кино и телевид., № 7, 15 (1974).
6. Ю. А. Василевский. Перспективы развития магнитной записи и технологии изготовления магнитных лент. Тезисы докладов. Шостка, изд. ВХО им. Менделеева, 1974, стр. 32.
7. Ю. А. Василевский, Л. И. Зеленина, Н. М. Нежировская. Труды ГосНИИХИМФотопроекта, 8, 5 (1972).
8. Ю. А. Василевский, Л. И. Зеленина, Н. М. Нежировская. Техника кино и телевид., № 1, 29 (1973).
9. Ю. А. Василевский, Л. И. Зеленина, Н. М. Нежировская, С. С. Субботин. Техника кино и телевид., № 2, 19 (1975).
10. Ю. А. Василевский, Л. И. Зеленина, В. С. Литвинов, Н. М. Нежировская, М. И. Руденко. Техника кино и телевид., № 7, 37 (1973).
11. Ю. А. Василевский. Сб. «Современные системы записи и воспроизведения изображений». М., «Искусство», 1972, стр. 122.

С. А. Бонгард

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ГИДРОТИПНОЙ ПЕЧАТИ ЦВЕТНЫХ ФИЛЬМОВ

Гидротипный процесс является первым осуществленным в промышленном масштабе способом получения цветных кинофильмов [1]. Первые цветные гидротипные фильмы были получены фирмой «Техниколор» около 50 лет назад, однако и в настоящее время гидротипия представляет значительный интерес для массового производства цветных фильмокопий. Это, на наш взгляд, объясняется рядом обстоятельств, из которых в первую очередь отметим следующие: качество массовых гидротипных фильмокопий не уступает, а по ряду показателей превосходит качество копий, получаемых на многослойных пленках, при этом сохраняемость цветных изображений во времени намного больше; гидротипия может осуществляться в виде высокопроизводительного автоматизированного поточного процесса с применением относительно простых (по сравнению с цветными многослойными) кинопленок и давать высокую технико-экономическую эффективность; обеспечена цветофотографическая совместимость гидротипии с процессом на многослойных пленках, позволяющая оптимально сочетать их достоинства. Это подтверждается практикой как зарубежной, так и отечественной кинопромышленности.

В настоящее время фирма «Техниколор» имеет лаборатории в Лондоне и Риме с общей мощностью порядка 200 млн. м и выпуском около 150 млн. м гидротипных фильмокопий в год. Процесс массовой гидротипной печати осуществляется на автоматизированных поточных линиях со скоростью 6000 м/час [2].

При массовых тиражах, когда собственно и проявляются преимущества гидротипии, себестоимость гидротипных копий «Техниколора» намного ниже многослойных (на 30-40%).

В развитых капиталистических странах в последние годы, как известно, резко упали общие тиражи кинофильмов, к тому же по многим фильмам они осуществляются мелкими партиями. По-видимому, с учетом отмеченных обстоятельств «Техниколор» прекратил гидротипную печать в своей Голливудской лаборатории (США) и сосредоточил ее в европейских лабораториях. В то же время эта фирма поставила комплексное предприятие в КНР мощностью до 60 млн. м гидротипного позитива в год [3]. Появились сообщения о строительстве крупной лаборатории гидротипной печати в Индии [4].

В Советском Союзе, в основном в послевоенные годы, созданы аппаратура, киноленты и технология советского гидротипного процесса [5, 6]. Введены в действие отделения гидротипной печати на Ленинградской кинокопировальной фабрике (ЛКФ), в Лаборатории обработки цветных фильмов (ЛОЦФ), на Казанском химическом заводе им. В. В. Куйбышева. Они ежегодно выпускают 25 млн. м 35-мм фильмокопий и около 5 млн. м 8-мм фильмокопий. Опыт этих предприятий подтвердил технико-экономическую эффективность гидротипии. По данным основного предприятия — Ленинградской кинокопировальной фабрики — себестоимость гидротипного позитива в среднем на 15-18% ниже себестоимости массовых фильмокопий на цветной позитивной пленке. Качество фильмокопий находится на уровне массовых цветных копий на многослойных пленках [7].

Достиженные показатели являются результатом работы предприятия, выпускающего относительно небольшой объем фильмокопий в условиях приспособленных помещений. В нем не могут быть эффективно реализованы многие из уже разработанных и производственно проверенных более совершенных элементов технологии и аппаратуры. Это должно быть осуществлено в строящемся в настоящее время новом производстве ЛОЦФ.

Следует подчеркнуть, что гидротипный процесс, осуществляемый по уже освоенной технологии на серийно выпускаемых пленках, высвобождает зна-

чительное количество остродефицитного серебра из сферы производства киноленок для цветной кинематографии, а также существенно снижает его безвозвратные потери при массовом тиражировании кинофильмов. Вместе с тем гидротипия является в настоящее время единственным способом печати цветных фильмокопий, открывающим реальные перспективы их получения на пленке, совершенно не содержащей серебра.

Гидротипный способ печати цветных фильмов является сложным процессом, включающим разнородные по физико-химической природе стадии. Вместе с тем его существенной особенностью является взаимозависимость не только цветофотографических характеристик всех промежуточных и конечных фильмокопий (и процессов их получения), но и физико-химических свойств матриц, красителей и бланкфильма. Поэтому, рассматривая основные стадии и элементы гидротипного процесса отдельно, мы попытаемся проанализировать взаимосвязи между ними, без чего, на наш взгляд, трудно обеспечить дальнейшее существенное совершенствование процесса.

МАТРИЧНЫЕ ПЛЕНКИ И ФОРМИРОВАНИЕ ВЫМЫВНЫХ РЕЛЬЕФОВ

Собственно фотографической стадией гидротипного процесса печати цветных фильмов является получение рельефных матриц на галогеносеребряной матричной пленке. К рельефным матрицам, помимо требований, обычно относящихся к киноизображениям, предъявляется и ряд специфических требований, связанных с особенностями гидротипного процесса:

1. Рельефные матрицы должны быстро и интенсивно окрашиваться водорастворимыми красителями и вместе с тем практически полностью отдавать эти красители при контактировании с приемным слоем бланкфильма (гидротипный перенос красителя). Это обуславливает взаимозависимость физико-химических свойств бланкфильма и матрицы, применяемых красителей и условий крашения и переноса, необходимость их оптимизации.

2. Операции окрашивания матриц и гидротипного переноса должны повторяться многократно (100—200 и более раз), что требует большой механической прочности рельефа и его адгезии к подложке, в сочетании с высокими физико-механическими характеристиками основы пленки.

В советском гидротипном способе указанные требования удовлетворяются в разной мере.

Условия цветоделения при получении матриц как в процессе с контратипированием, так и при непосредственной печати с цветного негатива (на зональные матричные пленки) являются вполне удовлетворительными: при наличии в обоих процессах лишь одной стадии цветоделения [8] его качество обеспечивается на уровне аддитивной печати многослойного цветного позитива непосредственно с негатива и намного лучше, чем при контратипировании на многослойных пленках [9].

В процессе с контратипированием градационные характеристики матриц довольно легко варьируются в широких пределах. Градационные свойства матричной пленки для печати матриц с цветоделенных (серебряных) изображений обеспечиваются в основном путем соответствующего выбора областей спектральной чувствительности и светопоглощения эмульсионного слоя, регулируемого введением в него селективно поглощающего вещества (красителя). Коэффициент контрастности рельефа при заданных условиях фотографической обработки и крашения определяется, главным образом, светопоглощением слоя [10, 11].

Характер дисперсности эмульсии практически мало влияет на градацию рельефа. Во всех случаях предпочтительны однородные высокодисперсные эмульсии с возможно более узким распределением микрокристаллов по размерам и светочувствительности [12, 13].

По нашим данным [14], для монохроматического излучения (или излучения, равномерно поглощаемого слоем в области его эффективной спектральной чувствительности) зависимость коэффициента контрастности от основных

факторов строения эмульсионного слоя с хорошим для практики приближением выражается уравнением

$$\gamma_p = \frac{K_p}{d_{ж} \delta F^{-1} + \mu \rho^{-1}}, \quad (1)$$

где δ — объемная концентрация фильтрового красителя (в г/г желатины); $d_{ж}$ — удельный вес желатины; F — «фотометрический эквивалент» фильтрового красителя в желатиновом слое; ρ — отношение массы желатины к массе серебра в эмульсионном слое; μ — коэффициент в уравнении зависимости плотности упаковки галогенида серебра в слое от его оптической плотности в направленном свете ($D^r/h = \mu \rho^{-1}$) (зависит от степени дисперсности галогенида серебра); K_p — показатель светопоглощения окрашенного желатинового рельефа.

При переменном светопоглощении слоя в области его спектральной чувствительности и печати матриц полихроматическим светом различного состава (применение светофильтров при печати) можно также достичь варьирования градации в широких пределах [15, 16].

Градационную характеристику рельефа при экспонировании смешанным светом можно вычислить [17] исходя из уравнения (2)

$$\bar{H}_{(D_p)} = \frac{\int E_{\lambda}^0 S_{\lambda} d\lambda}{\int E_{\lambda}^0 \cdot 10^{-D_p/\gamma_p^{\lambda}} S_{\lambda} d\lambda} \quad \text{или} \quad \bar{H}_{(D_p)} = \frac{\sum E_i^0 S_i}{\sum E_i^0 \cdot 10^{-D_p/\gamma_p^i} S_i}, \quad (2)$$

где $\bar{H}_{(D_p)}$ — значение экспозиции смешанным светом для получения окрашенного рельефа плотностью D_p ; γ_p^{λ} — коэффициент контрастности рельефного изображения при экспонировании монохроматическим светом.

При варьировании соотношений световых потоков, различно поглощаемых эмульсионным слоем, достигается изменение и формы характеристической кривой. Практически получить требуемую градацию рельефа при рассматриваемой схеме процесса можно с помощью матричных пленок М-1-П и М-4, выпускаемых серийно.

Обеспечение требуемой градации матриц на зональных пленках выдвигает специфические задачи, на решении которых мы остановимся несколько ниже. Резкость матриц определяется как структурными характеристиками применяемых пленок, так и условиями (резкостью) печати.

Матричные пленки для получения рельефов интенсивно прокрашены, вследствие чего диффузное светорассеяние в слое сильно снижено и позволяет получать почти идеальные резкостные характеристики [18—20]. Вредное влияние ореолов отражения также практически устраняется [21]. Однако здесь имеют место осложняющие обстоятельства, связанные с природой образования желатиновых рельефов. При формировании задубленного (скрытого) изображения в галогеносеребряных эмульсионных слоях при дубящем проявлении дубление желатины происходит в некоторой зоне вокруг проявляемого микрокристалла серебра. Эта зона, как показали исследования ряда авторов [12, 22], может в 5—6 и более раз превышать размеры образуемого серебряного зерна и, таким образом, в ряде случаев перекрывать соседние микрокристаллы галогенида серебра. Феноменологически это равнозначно превращению их в проявляемые под действием рассеянного света и ведет к некоторому снижению резкости, что должно учитываться.

Опыт показывает, что уже в настоящее время структурные характеристики матричной пленки не являются лимитирующими в достижении высокой резкости изображения. Определяющими являются условия печати, особенно в многоступенчатом процессе с контратипированием [23]. Требуется существенное улучшение резкостных характеристик копировальных аппаратов и тщательный контроль за условиями печати.

Радикальным решением является преимущественное использование одноступенчатого процесса печати, т. е. зональных матриц. Оптический копиро-

вальный аппарат 23НТО-1, снабженный в последние годы флюоритовым объективом, обеспечивает высокую резкость печати через основу матричной пленки [24].

Значительно сложнее обстоит дело с зернистостью рельефных изображений. Здесь специфически определяющим является формирование зернистой структуры при получении рельефа [22, 23, 25, 26]. Пожалуй, единственным качественным показателем, по которому просмотренная нами продукция «Техниколор» уступает позитивам на современных цветных многослойных пленках, является повышенная зернистость. Установлена [22, 27] большая зависимость зернистости рельефа от условий химико-фотографической обработки как в процессах с дубящим проявлением, так и с дубящим отбеливанием. При проведении процесса таким образом, что стадия дубления желатины продуктами реакции протекает менее энергично и эти продукты диффундируют на большие расстояния, образуется более размытая картина зернистости, флуктуации плотности уменьшаются. При этом, как указывалось выше, возникает опасность существенного ухудшения резкости изображения. Осложняющим обстоятельством является и то, что во многих случаях на участках рельефа малой плотности задубленная желатина представляет собой не сплошной слой (очень малой толщины), а состоит из дискретных «комков», заметно усиливающих картину зернистости изображения.

Снижение зернистости представляет сложную задачу, в решении которой немаловажную роль играет строение матричных пленок. Установлено, что во всех случаях с повышением степени дисперсности эмульсии уменьшается зернистость рельефа [25, 28]. Вследствие уменьшения размеров зон задубленной желатины при этом улучшаются и резкостные свойства. Существенную роль играет также объемная концентрация галогенида в слое [23, 29]. С ростом ρ от 1,5 зернистость рельефа снижается, достигая минимума при $\rho \approx 6 \div 9$. При выборе оптимальной концентрации галогенида серебра в слое необходимо, однако, учитывать, что ее снижение, также связанное с уменьшением чувствительности пленки, приводит к значительному снижению прочности рельефа, особенно на участках малых плотностей. С величиной ρ слоя (при данном уровне его прокраски) связаны количество и распределение дубящих продуктов по толщине слоя, а следовательно, и степень дубления желатины [13], что в свою очередь влияет на плотность окраски и градацию изображения [28—30]. Без специальных мер повышение ρ выше 3—4 оказывается недопустимым.

Определенного упрочнения рельефа можно достичь при обработке матриц, например, введенном в процессы с дубящим проявлением дополнительной операции дубящего отбеливания (бихроматного) образованного серебра [31].

Значительно более эффективным является введение дополнительной равномерной засветки матричных пленок. Такая операция была предложена с целью регулирования градиционных характеристик рельефа [32]. Она широко применяется при печати зональных матриц с цветного негатива [2, 12, 33], так как в этом случае спектральный состав света строго определяется требованиями цветоделения и не может варьироваться для регулирования контраста.

Как подчеркивалось рядом авторов [12, 34, 35], общая дополнительная засветка матричной пленки формально соответствует известному явлению латенсификации галогеносеребряных эмульсионных слоев. Общим здесь является то, что при уровнях основной экспозиции, недостаточных для проявления видимого (регистраемого) фотографического эффекта, в эмульсионном слое (или его элементах) происходят такие изменения, сохраняющиеся до момента засветки, которые обеспечивают возможность совместного действия обеих экспозиций, приводящих (после обработки) к появлению видимого эффекта. Однако механизм здесь представляется различным.

При формировании рельефного изображения, помимо достройки центров проявления [36], значительную роль играет сдвиг между порогом сере-

бряного и рельефного изображения, на что в разной форме указывали Балабуха и Дерстуганов с сотр. [34—35]. Это создает принципиально более благоприятные условия для эффективного использования дополнительной засветки.

При достройке рельефного изображения не только будут субпропорционально усиливаться изображение в нижней части характеристической кривой при некотором общем снижении контраста (регулирование градации), выявляться детали в области «допороговой» экспозиции (увеличение эффективной светочувствительности), но, при определенных условиях, и улучшаться структурные характеристики, прочность и адгезия рельефа к подложке, что было четко выявлено при экспериментальных исследованиях в Научно-исследовательском кинофотоинституте (НИКФИ) [37] и ЛОЦФ [38]. На этой основе [13] определены основные особенности строения пленок и условий печати для наилучшей реализации эффекта дополнительной засветки [37, 39]: требуется относительно слабопрокрашенный эмульсионный слой с высокодисперсной однородной эмульсией и относительно высоким ρ . Оптимальные результаты достигаются при $\rho = 0,3 + 0,5 \rho_{\text{крит}}$ (где $\rho_{\text{крит}}$ характеризует ту минимальную концентрацию серебра в слое, при которой в данных условиях процесса еще обеспечивается сплошное дубление желатины).

Если изменение градиционных характеристик на таких слоях может быть обеспечено при дополнительной засветке светом практически любого спектрального состава (естественно, в области спектральной чувствительности пленки), то упрочнение рельефа, улучшение его структурных свойств эффективно достигаются лишь при сосредоточении засветки в нижних (ближайших к подложке) участках слоя, т. е. печати светом, более поглощаемым, чем при основной экспозиции [37]. При этом уровень засветки должен быть достаточно большим — выше порога образования рельефа. Требуемый эффект засветки и вместе с тем отсутствие «вуали» достигаются при применении рассматриваемой ниже операции регулируемой отмывки красителя из матриц, которая, следовательно, становится не только желательной, но и обязательной стадией процесса [38].

Работа по созданию комплекта зональных матричных пленок, приспособленных для процесса с дополнительной засветкой, проведена в последние годы КазНИИТЕХФотопроектом и НИКФИ [39]. В ней в определенной мере реализованы изложенные выше принципы. Испытание опытных партий пленок, изготовленных Казанским химическим заводом им. В. В. Куйбышева, подтвердило получение на них высокого эффекта дополнительной засветки и хорошей цветопередачи. Однако в целом этот комплект не полностью удовлетворяет поставленным требованиям, главным образом, из-за образования очень грубозернистого рельефа на «голубой» зональной пленке, эмульсионный слой которой содержит не вполне подходящий фильтровый краситель [40, 41]. Представляется более целесообразным применение в пленках этого типа неселективного светопоглощающего вещества, например сажи, как в соответствующих пленках «Техниколор» [2]. Предпринимавшиеся ранее у нас попытки применения сажи терпели неудачу из-за отсутствия надежного способа ее диспергирования в водно-желатиновой среде. В настоящее время эти трудности преодолены; в лаборатории НИКФИ при содействии Центральной заводской лаборатории Московского шинного завода получена требуемая дисперсия сажи. Образцы пленок с этой дисперсией показали вполне удовлетворительные свойства, разработка промышленной технологии реальна уже в ближайшее время.

Наряду с совершенствованием эмульсионного слоя должны быть проведены работы по применению в матричных пленках лавсановой основы, что позволит значительно повысить кратность использования матриц (150—200 и более) и существенно упростит условия достижения точного совмещения цветоделенных изображений.

ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МАТРИЧНЫХ ПЛЕНОК

Характеристики рельефных матриц во многом определяются процессом химико-фотографической обработки пленки при их получении.

В нашей стране промышленностью осуществлялись оба известных процесса получения рельефа на галогеносеребряных эмульсионных слоях — дубящее проявление и дубящее отбеливание [6]. Производственное и лабораторное сопоставление этих процессов выявило определенные преимущества дубящего проявления при печати цветных кинофильмов, которое и применяется в настоящее время [42, 43].

Достигнутые результаты не снимают задачи изыскания новой рецептуры и, возможно, иных путей обработки матричных пленок, тем более, что применяемый пирогаллол является относительно дефицитным продуктом. Дело в том, что изыскание дубящих проявляющих веществ, состава растворов и режимов обработки [12, 27, 44—46] проводилось относительно давно; в нашей стране — на матричных пленках, разработанных в свое время для процесса дубящего отбеливания. Не исключено, что применение для этой цели пленок, приспособленных для дубящего проявления при печати с дополнительной засветкой, позволит получить новые положительные результаты. Представляется целесообразным в ходе этих исследований возвратиться и к процессу дубящего отбеливания. Проведение его в «мягких» условиях [30], которые обеспечивают получение достаточно мелкозернистого рельефа (но при снижении его прочности), также может быть перспективным.

В более долгосрочном плане коренного улучшения структурных свойств изображения и технологии гидротипной печати следует вести исследования путей получения и применения принципиально иных типов матриц (не с вымывными рельефами), например планографических [47—49].

КРАСИТЕЛИ И КРАШЕНИЕ МАТРИЦ

Принципиальным достоинством гидротипии является применение водорастворимых красителей, триады которых могут быть подобраны из широкого ассортимента текстильных или близких к ним по строению красителей. Задача подбора гидротипных красителей, естественно, много легче, чем изыскание компонент цветного проявления для многослойных пленок, но и при ее решении возникают серьезные затруднения [50].

К таким красителям [51] предъявляется ряд специфических технологических требований: способность к хорошему и быстрому окрашиванию рельефных матриц пропорционально массе желатины на отдельных участках и вместе с тем достаточно полному и быстрому переходу красителя из матрицы в бланкфильм при их контактировании; стабильность водных растворов красителей; достаточная устойчивость к изменениям их солевого состава; возможность поддержания постоянства красящего действия растворов и отсутствие загрязнения матриц при длительном использовании; способность к дозированному вымыванию из матриц при кратковременной водной промывке (операция регулируемой отмывки матриц) [52] и др.

Найдено [53] несколько триад красителей, с успехом используемых в производстве [54]. Их цветовой охват и градационные характеристики [55], как правило, лучше, чем у красителей многослойной пленки.

В большинстве триад применены ванны со смесью двух или более красителей [50]. Таким путем относительно просто достигается желаемое спектральное поглощение составляющей триады. Более того, целенаправленно используя различную красящую способность индивидуальных красителей в ванне, можно, в принципе, регулировать градационные характеристики матриц [56] и улучшать цветовоспроизведение [55, 57]. Применение растворов со смесями красителей, расширяя возможности получения более высокого цветофотографического качества изображения, вместе с тем вызывает более

или менее серьезные затруднения в обеспечении стабильности получаемых результатов при массовой печати [53, 58—60].

Цветофотографические возможности однокомпонентных растворов использованы частично. Даже с уже имеющимися в нашем распоряжении красителями можно получить приемлемые результаты. При изменении спектральных характеристик голубого красителя в сторону некоторого расширения светопоглощения в длинноволновую область и уменьшения вредного поглощения в зеленой области спектра (это относится и к ванне со смесью красителей) качество цветного изображения может быть существенно улучшено. Возможность применения таких красителей подтверждает и опыт фирмы «Техниколор» [2], которая в последнее время, по-видимому, перешла к однокомпонентным растворам.

В ближайшее время, помимо дальнейшего совершенствования технологии крашения [67], должны быть интенсифицированы работы по изысканию красителей, более пригодных для однокомпонентных окрашивающих растворов. Изыскание таких красителей представляется вполне реальным среди уже исследованных классов красителей [61—66]. Оно облегчается тем, что в последние годы применяется бланкфильм с активным фиксатором, что значительно смягчает ограничения, связанные с диффузионными характеристиками красителей.

При совершенствовании процесса крашения матриц обязательно следует учитывать необходимость дозируемой отмывки красителя и сочетания физико-химических характеристик современных рельефных матриц и приемных слоев бланкфильма.

Дозированная отмывка преследует следующие основные цели: регулирование плотности окрашенных цветоделенных матриц (без заметного изменения контраста) с целью обеспечения хорошего баланса цветного изображения; снижение плотности матриц, подвергшихся сильной равномерной дополнительной засветке, настолько, чтобы свести к нулю (или допустимому минимуму) обусловленную этой засветкой оптическую плотность рельефа на участках, не подвергшихся основной экспозиции; поддержание постоянства эффективной окраски матриц при многократном гидротипном переносе (с учетом их возможного засорения). Исходя из этого вымывание красителя должно быть, с одной стороны, довольно значительным (снижение D_0 на 0,1—0,5), с другой — весьма тонко регулироваться. Влияние основных технологических факторов (рН, солевой состав, температура воды, продолжительность) на эффективность отмывки изучалось довольно подробно [68]. Однако при этом, по-видимому, недостаточно учитывалась взаимосвязь между условиями крашения матриц и их отмывки (а в последующем и гидротипного переноса).

Как известно из данных работы [29], матрицы, получаемые в процессе с дубящим проявлением, обладают пониженной емкостью к кислотным красителям. Несмотря на это, по принятой технологии крашение матриц осуществляется при значении рН (около 3,5), значительно превышающем то, при котором сродство красителя к рельефу и емкость последнего по красителю [66] максимальны (рН 2). Это приводит как к неоправданному завышению толщины рельефа, так и к неоптимальным условиям отмывки красителя. Чем больше будет различие в рН крашения и отмывки и соответственно больше различие в сродстве красителя к рельефу, тем эффективнее может протекать отмывка.

Желательно сокращение продолжительности крашения матриц (и гидротипного переноса). Проведенные в последние годы работы [69—71] показали, что небольшой эффект дает применение некоторых поверхностно-активных веществ.

Однако существенного результата можно, по-видимому, добиться, значительно повысив температуру крашения и подобрав более быстро диффундирующие красители.

ГИДРОТИПНЫЙ ПЕРЕНОС КРАСИТЕЛЕЙ И ПЛЕНКА БЛАНКФИЛЬМ

Цветное позитивное изображение в гидротипии получают при последовательном контактировании трех окрашенных цветоделенных матриц с бланкфильмом в операции так называемого гидротипного переноса красителя. Помимо обязательного строгого совмещения контуров цветоделенных изображений при проведении этой операции должны быть соблюдены по меньшей мере два основных условия: 1) получение в приемном слое распределения оптических плотностей красителей, возможно более точно воспроизводящих таковое в матрице; 2) отсутствие значительного расплывания красителя («боковой диффузии»), которое приводит к потере резкости изображения. Вся операция должна протекать в возможно короткий промежуток времени, с чем связана длина тракта гидротипной машины и, как следствие, ее производительность.

Физико-химические принципы гидротипного переноса красителей были теоретически и экспериментально установлены еще в 1940-х годах [72—75]. Были развиты представления о гидротипном переносе красителей, как диффузионном процессе, осложненном обратимой сорбцией красителя на активных центрах приемного слоя бланкфильма. Полнота перехода красителя из матрицы в бланкфильм обуславливается, согласно этим работам, соотношением емкости слоев по красителю. На скорость переноса, при прочих равных условиях, оказывает влияние прочность связывания красителя активными центрами, определяющая, по Бромбергу, «длительность жизни красителя в связанном состоянии», а также концентрация этих центров. Был установлен весьма существенный факт изотропности желатиновых слоев на подложке в отношении диффузии в них красителей [74, 76]. Для повышения резкости необходимо уменьшение диффузионного пути красителя в приемном слое.

Еще в 1947 г. Бромберг и Мальцева [72] впервые в мировой литературе высказали идею о необходимости создания в приемном «...слое бланкфильма высокой концентрации адсорбирующих или связывающих краситель центров, которые, к тому же, не должны диффундировать и не должны менять оптических свойств слоя». Эта идея оказалась чрезвычайно плодотворной, в последующие годы появилось множество патентов [77], а также публикации [65] о введении в желатиновый приемный слой бланкфильма специальных веществ — фиксаторов по типу «мордантов», давно применяемых в текстильной промышленности. Реализация указанного принципа позволила в 50—60-х годах поднять качество гидротипной печати на существенно более высокий уровень.

В Советском Союзе работы по синтезу и применению в бланкфильме отдельных классов фиксаторов велись в ЛОЦФ [78], в Казанском филиале НИКФИ (ныне КазНИИТЕХФотопроект) [79]. Систематическая работа по изысканию и исследованию фиксаторов, природы закрепления красителей в бланкфильме проведена в НИКФИ с участием НИОПиК [80—88]. На основе работ указанных организаций разработаны и (начиная с 1963 г.) выпускаются Казанским химическим заводом им. В. В. Куйбышева последовательно несколько типов бланкфильма с фиксатором: тип-4, тип-5, тип-6 и тип-7. Этот бланкфильм позволяет получать резкое изображение при трехкратном последовательном переносе красителей; частотно-контрастная характеристика переноса красителя при бланкфильме с активным фиксатором составляет для пространственной частоты $\nu = 30$ лин/мм, $T_0 \approx 0,9$; $\nu = 50$ лин/мм, $T_0 \approx 0,5$. Расплывание красителя при гидротипном переносе, таким образом, перестало быть основным фактором, лимитирующим резкость цветного изображения.

Выполненные исследования позволили расширить и уточнить представления о природе закрепления красителей в приемных слоях бланкфильма, физико-химической сущности протекающих при этом процессов. Был изучен ряд классов соединений и найдены пригодные для промышленного применения вещества. Установлено, что повышение резкости гидротипного отти-

ска при переносе кислотных красителей достигается введением в желатиновый приемный слой аминосодержащих веществ различной активности [77], причем для достижения эффекта требуется некое минимальное количество дополнительных активных центров — порядка $1 \cdot 10^{-2}$ г/жв на 1 г желатины [81]. Улучшение резкости симбатно с увеличением прочности связывания красителя фиксатором, а последнее для большинства исследованных веществ (за исключением хитозана) — с их основностью [82, 83]. Связывание красителя в слоях с фиксаторами также обратимо [85]. Выявлено принципиальное преимущество применения в качестве фиксаторов полимерных веществ с регулярным расположением активных групп одинаковой основности [84, 89].

Введение фиксаторов в желатиновый слой резко изменяет всю картину распространения в нем красителя: кривая фронта диффузии красителя по мере увеличения основности фиксатора становится все более выпуклой и крутой [65, 87], диффузионный путь сильно сокращается [86], следовательно, обеспечивается весьма высокая резкость изображения. Вследствие замедления диффузии при прочном закреплении красителя в приемном слое за время повторных операций гидротипного переноса остальных красителей триады первый краситель диффундирует на незначительное расстояние и резкость оттиска практически не изменяется [88].

Результаты экспериментов позволяют расширить и теоретические представления о механизме гидротипного переноса. Полнота перехода красителя из матрицы в бланкфильм обуславливается не только соотношением их емкости по красителям, но в большей мере и соотношением величин сродства к ним соответствующих активных центров. Этот же фактор оказывает значительное влияние на форму и глубину распространения фронта красителя, а отчасти и на скорость переноса красителя (время достижения определенной концентрации в приемном слое).

Попытки установить количественные закономерности диффузии красителей в желатиновые слои были затруднены даже для относительно простых случаев. Большинство авторов [13, 63, 65, 90—92] для этой цели использовали основное уравнение диффузии — уравнение Фика, применяя решения при различных граничных условиях. Вычисления «кажущихся» коэффициентов диффузии с большим или меньшим приближением дают представление о скорости диффузии красителя в чисто желатиновых слоях. Однако они едва ли применимы для диффузии при контакте резко различных по абсорбционной способности слоев матрицы и бланкфильма с фиксатором.

В последние годы в НИКФИ [93, 94] с учетом приведенных выше экспериментально установленных фактов проведено моделирование процессов гидротипного переноса. В основу его положены следующие физические представления: краситель в отдающем и приемном слоях одновременно находится в свободной и связанной форме; процесс связывания красителя на активных центрах желатины и фиксатора является обратимым; в системе отдающий слой — приемный слой имеет место равновесное распределение влаги. Для описания диффузионно-химических процессов гидротипного переноса используется система уравнений

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (\text{уравнение баланса}), \quad (3)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k(S^* - S) \quad (\text{уравнение кинетики}), \quad (4)$$

$$S^* = S_{\infty} \left(\frac{c}{c + \alpha} \right) \quad (\text{уравнение изотермы}), \quad (5)$$

где c — концентрация свободной формы красителя; S — концентрация связанной формы; S^* — равновесная концентрация связанной формы; k — константа скорости связывания; D — коэффициент диффузии свободной формы; S_{∞} — предельная концентрация связанной формы; α — константа диссоциации связанной формы красителя (комплекса краситель — активный центр).

Решение нелинейной системы уравнений было получено в численном виде с помощью цифровой ЭВМ с применением метода конечных разностей. Найдено, что распределение красителей в системе отдающий — приемный слой достаточно полно может определяться совокупностью нескольких безразмерных параметров, характеризующих относительную предельную концентрацию красителя в приемном слое, константу скорости связывания красителя, соотношение предельных концентраций красителя в отдающем и приемном слоях, константы диссоциации связанного красителя в этих слоях. Расчеты, проведенные при варьировании этих параметров, в соответствии с экспериментальными фактами доказали, что скорости связывания красителя в приемном слое с фиксатором велика и не может определять кинетику переноса, который, следовательно, имеет диффузионный характер.

Кривые и глубина фронта проникновения красителя в приемный слой и связанные с ними резкость изображения и скорость определяются достаточно точно при задании предельных концентраций красителя в отдающем слое и соотношениях: $\frac{C_{10}}{C_{20}}$ и $\frac{K_1}{K_2}$. При этом предельная концентрация красителя имеет всего одно значение, а кривые распределения красителя по слою C_1 и C_2 однозначно определяются. Крутизна фронта и ширина фронта зависят от скорости диффузии в отдающем слое и скорости связывания красителя в отдающем слое. Для заданной скорости диффузии в отдающем слое крутизна фронта и ширина фронта зависят от скорости связывания красителя в отдающем слое. При этом предельная концентрация красителя в отдающем слое и соотношение $\frac{C_{10}}{C_{20}}$ и $\frac{K_1}{K_2}$ являются параметрами процесса.

Получены следующие теоретические данные: доказано, что процесс переноса красителя в матрицу blankфильма, применяемые красители, при определенных условиях и положении дозирования, обеспечивают получение пленки с заданными параметрами процесса. Некоторые из возможных путей реализации указанного процесса при получении и красительной матрицы в приемном слое рассмотрены. Что касается blankфильма, то это в значительной мере достигается выбором в приемном слое требуемого количества высокоактивного плавающего фиксатора, а также выбором оптимального соотношения высокой активности фиксатора с хорошей воспроизводимостью и однородностью свойств, с уменьшением желатинной фотографической чувствительности, отсутствием диффузии в желатине и др.

Для гидротипного процесса весьма существенны физико-механические свойства приемных слоев blankфильма: они должны обладать достаточной прочностью и вместе с тем эластичностью для обеспечения контакта с пленкой равномерной матрицы, оптимальной для диффузионного переноса красителей, способностью к набуханию и достаточной вязкой текучестью. Приемлений уровень физико-механических показателей blankфильма подбирается, в основном, эмпирически и достигается дублированием приемного слоя.

Обстоятельно изучена специфика дублирования тонких желатиновых слоев, особенно хронового дублирования приемных слоев blankфильма [96]. На основе этих работ создана технология дублирования blankфильма перед гидротипной печатью [95], много лет применяющаяся на наших предприятиях и дающая относительно стабильные результаты [54]. Несмотря на это, перспективным является получение blankфильма, задубленного при его производстве. Это связано с известными трудностями. Во-первых, уровень дублирования должен быть таким, чтобы в течение всего периода возможного практического использования пленки (примерно от одного до четырех месяцев с момента выхода) степень набухания приемного слоя находилась в заданных узких пределах.

¹ «Технополи» уже ряд лет применяет такой blankфильм, изготовленный фирмой «Бодик» и «М.Ферранни».

Во-вторых, дублирование не должно ухудшать условий закрепления красителя в слое, т. е. отрицательно влиять на резкость и другие характеристики процесса.

Решение задачи упрощается при введении в blankфильм фиксаторов высокой активности. Это, с одной стороны, позволяет несколько расширить границы технологически приемлемой степени набухания приемного слоя, с другой — снижает ограничения в применении дубителей: отрицательное влияние некоторых из них на закрепление красителя в желатиновом слое практически мало сказывается на резкости и плотности оттиска.

С учетом этого институтом КазНИИТЕХФотопроект с участием НИКФИ разработаны два типа задубленного blankфильма (тип-6 и тип-7), промышленный выпуск которых осуществляется Казанским химическим заводом им. В. В. Куйбышева. Однако задачи совершенствования blankфильма этим не исчерпываются. Предстоящий в ближайшие годы переход к более высокопроизводительному поточному процессу с существенно увеличенной кратностью использования матриц повышает требования к blankфильму, особенно в отношении стабильности его свойств и отсутствия диффузии из него веществ, «запирающих» краситель.

Предварительные исследования позволили выявить некоторые пути дальнейшего совершенствования физико-химических свойств приемных слоев blankфильма.

С уже изученными фиксаторами лучшие результаты по стабильности дублирования и качеству переноса достигаются при применении новых типов дубителей [96], в частности эпоксидных. Определенную роль должны сыграть совершенствование и модификация существующих, а также изыскание новых типов фиксаторов. Важнейшим условием улучшения blankфильма является разработка технологии получения полимерных фиксаторов без низкомолекулярных примесей или фракций, способных к диффузии в матрицу. Устранение диффузии фиксатора (или его фракций) может быть достигнуто и введением в состав полимера групп, взаимодействующих с применяемыми дубителями [97]. Еще более перспективным представляется применение бифункциональных полимерных веществ, обладающих свойствами как фиксатора, так и дубителя желатины [98]. С подобным фиксатором-дубителем получены образцы blankфильма с вполне удовлетворительными свойствами. В ближайшее время нужно провести технологическую разработку пленки с веществами (включающую и технологию получения этих веществ) такого типа, при этом, конечно, следует воспользоваться и двухслойным строением пленки с тем, чтобы обеспечить оптимальные свойства, в том числе и эластичность приемного слоя.

В современном гидротипном процессе цветные позитивные изображения требуемого качества получают только из красителей, поэтому мы основное внимание уделили физико-химическим свойствам приемного слоя. Однако до настоящего времени качественную фонограмму на blankфильме удается получить лишь из серебра², что требует применения галогеносеребряной эмульсии. Эта эмульсия должна обеспечивать получение фонограммы при достаточно быстрой обработке, в том числе вязкими растворами.

Несмотря на то, что основное количество серебра, вводимое в blankфильм (более 80%), возвращается при регенерации, использование бессеребряной пленки blankфильм представляет значительный интерес, так как позволит почти полностью исключить применение серебра в процессе массового тиражирования кинофильмов.

² На гидротипной фильмокопии, естественно, может быть получена известными способами высококачественная магнитная фонограмма. Однако массовое применение таких фонограмм в наиболее распространенных 35-мм копиях в настоящее время вряд ли перспективно. В 8- или 16-мм копии это в определенных масштабах применимо. Такие копии, как и немые варианты, можно получить и уже получают на blankфильме с бессеребряным приемным слоем (отечественная пленка тип-6).

В настоящее время практическое решение этой задачи связано с изысканием путей получения в гидротипной фильмокопии бессеребряной фотографической фонограммы. Важнейшей предпосылкой здесь является успешное проведение исследований в рассмотренных выше направлениях, обеспечивающих достижение стабильных и высоких сенситометрических и структурных характеристик гидротипного оттиска. Вместе с тем требует решения и ряд сложных специфических вопросов собственно получения фонограммы [99].

Перспективным представляется получение фонограммы с использованием гидротипного переноса с матрицы красителей (или одного из них), применяемых для синтеза цветного изображения. Проведенные в ЛОЦФ и НИКФИ эксперименты показали практическую осуществимость таких процессов [99—101]. Одновременно выяснился и ряд осложняющих обстоятельств. Так, ни один из красителей применяемой триады (поглощающий свет в одной из трех зон видимого спектра) не может обеспечить требуемой модуляции светового потока для используемых при звуковоспроизведении в кинематографии светочувствительных приемников, так как спектральная чувствительность большинства из них (фотоэлементов и фотодиодов) находится в дальней красной и инфракрасной областях спектра. Для достижения широкой полосы светопоглощения, в том числе и в инфракрасной области, предложено [102] переводить красочную фонограмму в фонограмму из солей железа. Такой процесс опробован, получены обнадеживающие результаты, однако он связан с определенным осложнением технологии гидротипной печати и, кроме того, вызывает ухудшение физико-механических свойств фильмокопии. Работы в направлении модификации красочной фонограммы следует продолжать, однако нужно иметь в виду, что любая разрабатываемая операция должна вписываться в высокопроизводительный поточный процесс. Приемлемое решение, вероятно, возможно и с чисто красочной фонограммой. Для этого следует интенсифицировать изыскание голубых красителей со значительным поглощением в дальней красной области. Естественно, и при разработке новых фотодиодов для звукоблоков проекционных аппаратов нужно стремиться к увеличению чувствительности в этой области.

Перспективными представляются исследования и в направлении отчувствления бланкфильма негалогеносеребряными светочувствительными веществами (например, диазосоединениями) с оптической печатью на них фонограмм. Помимо решения достаточно сложных фотохимических задач это, по-видимому, потребует изыскания новых методов и приемов печати фонограмм кинофильмов, применения иных источников света, например, лазерах.

Улучшение качества цветного изображения и технологии гидротипной печати, как показано выше, во многом определяется совершенствованием комплекта пленок и красителей. Однако не исчерпаны возможности усовершенствования и собственно технологических условий гидротипного переноса. В частности, представляется возможным достичь увеличения скорости переноса красителя за счет более целесообразной системы нагрева сконтактированных пленок на гидротипных машинах.

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА

Для осуществления массовой печати цветных фильмов гидротипным способом, когда важнейшим условием является незамысловатое, точное (микронное) совмещение цветоделенных изображений при их печати на одну пленку, огромное значение имеет аппаратное оформление процесса. Это большая самостоятельная область научных и инженерных разработок, которая заслуживает особого рассмотрения. В рамках данной статьи представляется возможным лишь в общих чертах изложить состояние вопроса и указать заметнейшие перспективы.

Усилиями ЛОЦФ, конструкторских бюро киноаппаратуры, НИКФИ, ЛКФ в нашей стране создано и освоено основное прецизионное гидротипное оборудование [6]. Для печати цветоделенных матриц (с цветного негатива или отдельных контратипов) Центральным конструкторским бюро киноаппаратуры создан и серийно выпускается кинокопировальный аппарат точной оптической печати с иммерсией — 23НТО-1, обладающий высокими резкостными характеристиками [24]. Собственно печать фильмокопий производится на гидротипных машинах оригинальной конструкции [103]. Совмещение и контактирование матрицы с бланкфильмом осуществляется на зубчатом колесе. С целью достижения прецизионного совмещения контуров изображений пленки перед этим растягиваются до заданного номинала с помощью четырех 64-зубцовых барабанов. Сконтактированные пленки, желатиновые слои которых фактически склеены и таким образом строго фиксированы, проходят через специальную подогреваемую камеру, в которой и осуществляется перенос красителя. Одесским конструкторским бюро киноаппаратуры сконструированы и выпущены последовательно несколько типов гидротипных машин с производительностью от 400 до 4000 м/час. Последняя модификация машины 35-ГМ-5 прошла эксплуатационные испытания и в 1975 г. рекомендована к серийному производству. В ней предусмотрены устройства для регулируемой отмывки красителя из матриц, закольцевания матриц при массовой печати, синхронизация ходовых двигателей трех машин для их агрегирования и др. [104, 105]. На Ленинградской кинокопировальной фабрике в течение нескольких лет успешно эксплуатируются модернизированные фабрикой машины 35-ГМ-2 с доведением их производительности до 3000 м/час [106].

Весьма перспективными являются работы по созданию на базе отечественной аппаратуры поточной автоматизированной линии гидротипной печати с непрерывным прохождением бланкфильма от печати фонограммы и переноса трех цветоделенных изображений до контроля готовых фильмокопий [107]. Основные звенья такой поточной линии к настоящему времени опробованы в макетном и частично производственном исполнении. Это позволяет перейти к изготовлению, монтажу и опытной эксплуатации поточной линии в производственных условиях, что в полном объеме будет осуществлено в строящемся новом корпусе ЛОЦФ.

Советский гидротипный способ печати цветных фильмов, в течение ряда лет промышленно осуществляемый на трех предприятиях, обеспечивает получение фильмокопий, по качеству соответствующих массовым фильмокопиям на многослойных пленках. При этом себестоимость гидротипных копий на 15—20% ниже.

Гидротипный процесс непрерывно совершенствуется. Разработаны и проверены в опытном производстве новые типы аппаратуры, кинопленок и технология, позволяющие обеспечить повышение качества массовых фильмокопий (до уровня, близкого к копиям с негатива) и технико-экономической эффективности процесса. Комплексная реализация этих разработок будет осуществлена в ближайшее время в строящемся новом производственном корпусе ЛОЦФ.

Вместе с тем проведенные исследования открывают реальные перспективы дальнейшего совершенствования процесса и его отдельных элементов, о чем свидетельствует и анализ передового зарубежного опыта. С этой целью научно-исследовательские, технологические и опытно-конструкторские работы должны развиваться в следующих основных направлениях: 1) создание автоматизированного поточного процесса гидротипной печати с непрерывным прохождением бланкфильма до получения готовой цветной фильмокопии и контроля ее на экране; 2) разработка комплекта зональных матричных пленок, приспособленных к процессу с дополнительной засветкой, с неселективным светопоглощающим веществом в эмульсионном слое, на высокопро-

ной (лавсановой) основе; 3) совершенствование процессов химико-фотографической обработки матричной пленки с целью повышения прочности и улучшения структурных характеристик рельефа; 4) изыскание красителей для создания однокомпонентных окрашивающих растворов, выбор оптимальных условий крашения матриц, процессов их дозированной отмывки и гидротипного переноса; 5) разработка blankфильма с улучшенными и стабильными во времени физико-химическими и механическими свойствами приемного слоя путем применения полимерных фиксаторов-дубителей, новых типов дубящих и пластифицирующих веществ; 6) интенсификация гидротипного переноса красителей из матрицы в blankфильм, в том числе с применением новых методов нагрева пленок; 7) разработка методов и технических средств получения фотографической фонограммы на бессеребряном blankфильме.

Достигнутые практические результаты и реальные возможности совершенствования процесса показывают большую технико-экономическую эффективность гидротипного способа печати цветных фильмов. Этот способ особенно перспективен в условиях советской кинематографии, применяющей большие тиражи фильмов. Однако в настоящее время масштабы осуществления гидротипии в нашей стране неоправданно малы, она дает лишь около 10% общего тиража цветных фильмов. Запланированное еще в начале 60-х годов строительство крупного гидротипного предприятия на Казанском химическом заводе им. В. В. Куйбышева не осуществлено, что, несомненно, отрицательно сказалось на темпах широкого введения цветного кино.

Дальнейшее развитие цветной кинематографии в нашей стране настоятельно требует внедрения гидротипной печати в больших масштабах. Это не только позволит эффективно реализовать рассмотренные преимущества этого процесса, но и в общегосударственном масштабе существенно облегчит задачи, стоящие перед химико-фотографической промышленностью. Вместо обеспечения значительного прироста производства цветных позитивных многослойных пленок потребуется выпуск соответствующего количества более простой пленки — blankфильма с намного меньшим расходом серебра.

Целесообразно, наряду с вводом в действие в текущей пятилетке нового производства ЛОЦФ и доведением общего объема гидротипной печати до 50—70 млн. м, дальнейший прирост мощностей кинокопировальной промышленности по массовой печати цветных фильмов, а также реконструкцию отдельных предприятий осуществлять путем внедрения гидротипии.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Clune. Colour cinematography. London, Chapman, 1951.
2. L. V. Harpe. Basic motion picture technology. London, Focal Press, 1971.
3. Screen Digest, 2, 114 (1973).
4. J. Florstedt. Brit. J. Photogr., 120, 340 (1973).
5. С. А. Бонгард, В. С. Чельцов. Успехи научн. фотогр., 15, 218 (1970).
6. С. А. Бонгард, Б. Б. Беркенгейм. Техника кино и телевид., № 2, 9 (1974).
7. Б. Б. Беркенгейм. Техника и технология печати кинофильмов. Доклады II Всесоюзной конференции. М., изд. НИКФИ, 1975, стр. 171.
8. С. А. Бонгард, Л. Ф. Артюшин, Е. Г. Широкова. Труды НИКФИ, 71, 7 (1974).
9. С. А. Бонгард, Л. Ф. Артюшин, Н. Ф. Семенова. Техника кино и телевид., № 4, 11 (1974).
10. К. С. Ладиков. В кн.: А. Клейн. Цветная кинематография. М., Госкиноиздат, 1939, стр. 158.
11. С. А. Бонгард. Труды НИКФИ, 29, 73 (1959).
12. A. G. Tull. J. Photogr. Sci., 11, 1 (1963).
13. С. А. Бонгард. Рефераты докладов Международного конгресса по фотографической науке, т. 1. Дрезден, 1974, стр. 193.
14. С. А. Бонгард. Труды НИКФИ, 83, 5 (1976).
15. L. Troland. Пат. США 2044864 (1936); С. А., 30, 5518 (1937).
16. С. А. Бонгард, М. И. Вилицкая. Успехи научн. фотогр., 8, 92 (1969).
17. С. А. Бонгард. Труды НИКФИ, 83, 22 (1976).
18. G. A. Istomin. J. Signal AM, 1, 7 (1973).
19. H. Friese, H. Kramer. Photogr. Kongress., 104, N 12, 221 (1968).
20. Г. Г. Грибакин. Автореф. канд. дисс. М., НИКФИ, 1969.
21. Л. Ф. Артюшин, С. А. Бонгард, А. И. Вейцман. Труды НИКФИ, 71, 21 (1974).

22. Б. Б. Беркенгейм, Т. Н. Байкалова, Е. А. Коробова, Э. Я. Потшман. Успехи научн. фотогр., 13, 186 (1968).
23. С. А. Бонгард, А. И. Вейцман, В. П. Борисова. Труды НИКФИ, 83, 32 (1976).
24. И. С. Голод, В. Ф. Пилевский. Техника кино и телевид., № 3, 25 (1972).
25. Т. М. Леонберг, Л. К. Локуцневская. Успехи научн. фотогр., 10, 175, 195 (1964).
26. Б. Б. Беркенгейм, В. А. Кузьмина, К. А. Шаханова, С. И. Луженовская. Труды НИКФИ, 71, 25 (1974).
27. Е. Ф. Руль. Автореф. канд. дисс. М., НИКФИ, 1967.
28. С. А. Бонгард. Рефераты докладов на II Совещании по химии фотографических эмульсий (Казань). М., Изд-во АН СССР, 1963.
29. С. А. Бонгард, М. И. Вилицкая. Доклады Международного конгресса по фотографической науке (Москва, 1970). Секция Е. М. Внешторгиздат, 1970, стр. 23.
30. Б. Б. Беркенгейм. Автореф. канд. дисс. Л., ЛИКИ, 1955.
31. Т. Н. Байкалова, Б. Б. Беркенгейм. Труды НИКФИ, 71, 61 (1974).
32. A. Weaver. Англ. пат. 263331 (1926).
33. С. А. Бонгард. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1, 67 (1956).
34. Д. К. Балабуза. Техника кино и телевид., № 6, 6 (1961).
35. Г. В. Дерстуганов, М. И. Арбузова, М. И. Степанин. Техника кино и телевид., № 7, 25 (1968).
36. А. Л. Картужанский. Успехи научн. фотогр., 2, 175 (1953).
37. Е. Г. Широкова, Л. Ф. Артюшин, С. А. Бонгард. Труды НИКФИ, 71, 33 (1974).
38. Т. Н. Байкалова, Б. Б. Беркенгейм, О. И. Смирнова. Там же, стр. 45.
39. С. А. Бонгард, Г. В. Дерстуганов, З. П. Докучаева, Н. В. Пругло. Техника и технология печати кинофильмов. Доклады II Всесоюзной конференции. М., изд. НИКФИ, 1975, стр. 176.
40. С. А. Бонгард. Труды НИКФИ, 29, 81 (1959).
41. С. А. Бонгард, М. И. Вилицкая, В. И. Юрченкова. Авт. свид. СССР 103075 (1956); Бюлл. изобр., № 19 (1969).
42. R. Godberg, L. Levinson. Пат. США 2837430 (1958); С. А., 52, 14401b (1958).
43. Т. Н. Байкалова, Б. Б. Беркенгейм. Авт. свид. СССР 169397 (1959); Бюлл. изобр., № 6 (1965).
44. Е. Ф. Руль, М. С. Хайкин, Г. В. Дерстуганов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 10, 146 (1965); 12, 62 (1967).
45. Е. Ф. Руль, Б. Б. Беркенгейм, Г. В. Дерстуганов, М. С. Хайкин, Г. А. Егорова. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 13, 252 (1968).
46. Е. Ф. Руль, М. С. Хайкин, Г. В. Дерстуганов, Г. А. Егорова. Труды ГосНИИХИМФотопроекта, 16, 2 (1974).
47. A. G. Tull. Пат. США 2930691 (1960); С. А., 54, 117821 (1960).
48. R. E. Whitmore, J. Williams. Пат. США 2940849 (1960); С. А., 55, 23137b (1961).
49. Ph. J. James. J. Soc. Motion Picture and Telev. Engrs, 74, N 11, 989 (1965).
50. Н. С. Спасокукоцкий, Г. В. Величко. Труды НИКФИ, 71, 73 (1974).
51. Л. Ф. Артюшин. Основы воспроизведения цвета. М., «Искусство», 1970, стр. 277.
52. Г. В. Дерстуганов, М. П. Арбузова, В. И. Никифорова. Труды ГосНИИХИМФотопроекта, 16, 23 (1974).
53. Н. С. Спасокукоцкий, С. Е. Тиханович. Успехи научн. фотогр., 8, 115, 125 (1962).
54. РТМ-Кино, 19-37-74. «Кинофильмы 35-мм цветные. Типовой технологический регламент гидротипной печати фильмокопий». М., изд. НИКФИ, 1974.
55. Н. В. Алексеева. Труды НИКФИ, 71, 79 (1974).
56. Л. Ф. Артюшин, Г. В. Величко, С. А. Бонгард. Техника кино и телевид., № 5, 40 (1970).
57. Л. Ф. Артюшин, С. А. Бонгард, Н. В. Алексеева. Доклады IV кино-технической конференции. Будапешт, 1969, стр. 10.
58. Н. С. Спасокукоцкий, Г. В. Величко. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 11, 406 (1966).
59. Н. С. Спасокукоцкий, Г. В. Величко. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 13, 39 (1968).
60. Г. В. Величко. Труды НИКФИ, 71, 87 (1974).
61. Т. Виккерстафф. Физическая химия крашения. М., Гизлегпром, 1956.
62. М. П. Арбузова, Н. С. Спасокукоцкий, О. А. Голубева. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 14, 323 (1969).
63. Г. В. Величко, Н. С. Спасокукоцкий. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 15, 135 (1970).
64. М. П. Арбузова, Н. С. Спасокукоцкий, Г. В. Дерстуганов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 16, 165 (1971).
65. E. E. Jelley, R. V. Pontius. J. Photogr. Sci., 2, 15 (1954).
66. Г. В. Величко, Н. С. Спасокукоцкий. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 18, 324 (1972).
67. Н. С. Спасокукоцкий, А. С. Каширин, А. Я. Львова. Техника кино и телевид., № 11, 54 (1966).
68. М. П. Арбузова. Автореф. канд. дисс. М., ГосНИИХИМФотопроект, (1970).
69. Н. С. Спасокукоцкий, С. С. Лесникова. Труды НИКФИ, 71, 95 (1974).
70. Н. С. Спасокукоцкий, Н. Г. Геодакян. Там же, стр. 105.
71. Н. С. Спасокукоцкий, С. С. Лесникова. Техника и технология печати кинофильмов. Доклады II Всесоюз-

СОВРЕМЕННОЕ РАЗВИТИЕ ПРОЦЕССОВ
ОБРАБОТКИ КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ

В настоящее время в фотографии и кинематографии применяются в основном галогеносеребряные черно-белые и цветные светочувствительные материалы, существенно модернизированные за последние 5—10 лет. При этом в репродукционной и копировальной технике имеет место своеобразная конкуренция со все возрастающим использованием различных бессеребряных и необычных регистрирующих материалов с простыми и быстрыми способами их обработки [1], а в телевидении и в некоторых кинематографических процессах — магнитной записи и воспроизведения изображений [2], в которых не требуется никакой обработки экспонированного материала, поэтому он может применяться повторно.

В настоящем обзоре не представляется возможным рассмотреть все проблемы замены первоначальных длительных процессов обработки кинофотоматериалов современными быстрыми процессами; здесь будут затронуты лишь те новые вопросы и проблемы, которые представляются наиболее важными и существенными, причем механизм и химизм процесса проявления и других стадий обработки рассматриваться не будут.

БЫСТРЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАБОТКИ КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ

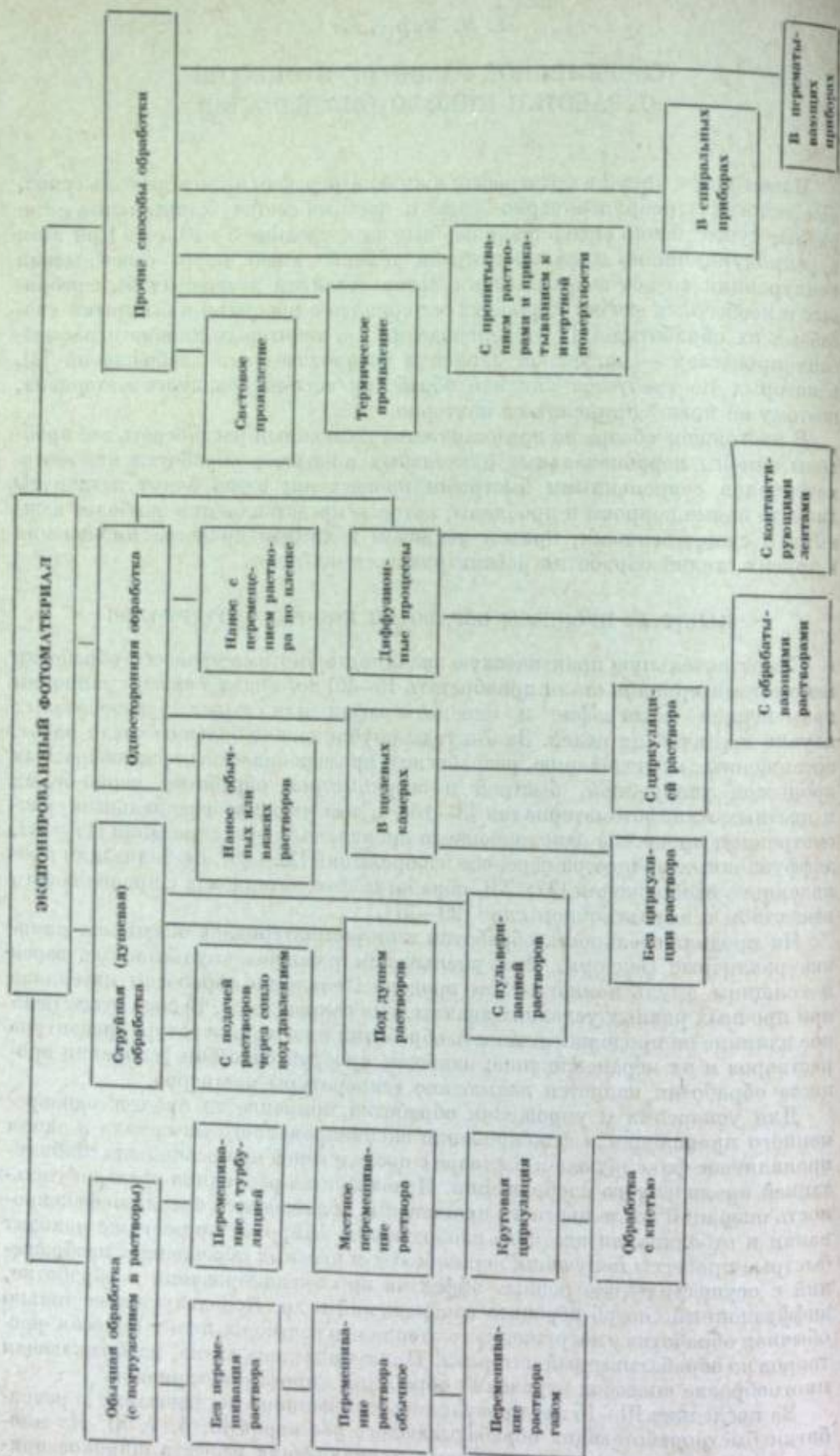
Самостоятельную практическую значимость быстрые процессы обработки кинофотоматериалов стали приобретать 15—20 лет назад в связи с широким применением фотографии и кинематографии для самых разнообразных научно-технических целей. За эти годы опубликовано большое число работ, посвященных исследованию, разработке и применению самых разнообразных процессов ускоренной, быстрой и сверхбыстрой обработки черно-белых и цветных кинофотоматериалов [3—16], в том числе со специальным рассмотрением процессов одновременного проявления и фиксирования [17—21], диффузионных процессов переноса изображений [22—26], стабилизации проявленного изображения [27, 28], обработки фотоматериалов с проявляющим веществом в эмульсионном слое [29—31].

На продолжительность обработки кинофотоматериалов оказывают влияние различные факторы. При уменьшении размеров эмульсионных зерен и толщины эмульсионного слоя продолжительность обработки материала при прочих равных условиях значительно сокращается. Весьма существенное влияние на продолжительность обработки имеют температура, рецептура растворов и их перемешивание; наиболее простым способом ускорения процесса обработки является повышение температуры растворов.

Для ускорения и упрощения обработки применяется процесс одновременного проявления и фиксирования экспонированного материала в одном проявляюще-фиксирующем растворе с последующей промывкой или стабилизацией проявленного изображения. Используется различная последовательность операций после цветного проявления, совмещаются операции фиксирования и отбеливания цветного изображения. Широкое применение находят быстрые процессы получения черно-белых и цветных обращенных изображений с осуществлением разных эффектов при экспонировании и обработке, диффузионный способ переноса изображений и др. Используется не только обычная обработка с погружением материала в растворы, но и с нанесением растворов на обрабатываемый материал. Ниже приведена схема, изображающая многообразие способов и условий обработки кинофотоматериалов.

За последние 10—15 лет проводились интенсивные исследования и разработки быстроработающих обрабатывающих растворов [3, 4, 7, 8]. Из многочисленных синтезированных новых проявляющих веществ широкое при-

- ной конференции. М., изд. НИКФИ, 1975, стр. 181.
72. А. В. Бромберг, О. С. Мальцева. ЖПХ, 20, 422, 539, 549 (1947).
 73. А. В. Бромберг. Колл. ж., 11, 211 (1949); 12, 9 (1950).
 74. К. В. Чумов, А. В. Бромберг. ЖПХ, 22, 261 (1949).
 75. К. В. Чумов, Г. Н. Юшкевич. Колл. ж., 9, 309 (1947).
 76. R. V. Pontius, J. A. Wenrich. Photogr. Sci. and Engng, 2, 131 (1958).
 77. С. А. Бонгард, Н. С. Спасокукоцкий, Н. В. Пругло. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 10, 286 (1965).
 78. Б. Б. Беркенгейм, К. А. Шаханова, В. Л. Забелло, З. М. Чуева, М. К. Масленикова. Авт. свид. СССР 106885 (1955); Бюлл. изобр., № 23 (1964).
 79. Г. Т. Беннинг, Г. Н. Нургалеева, Г. В. Дерстуганов, Н. Н. Кудряцева. Труды НИКФИ, 46, 36 (1962).
 80. S. A. Bongard, M. I. Vinitzkaya, N. V. Pruglo, N. S. Spasokukotskii. International Congress of photographic science. Tokio, 1967.
 81. Н. В. Пругло, В. Н. Евдокимов-Скопинский, Н. С. Спасокукоцкий, С. А. Бонгард. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 10, 424 (1965).
 82. Н. В. Пругло, С. А. Бонгард, А. И. Вейцман. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 13, 96 (1968).
 83. Н. В. Пругло, С. А. Бонгард, Н. С. Спасокукоцкий. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 11, 194 (1966).
 84. С. А. Бонгард, Н. В. Пругло, Н. С. Спасокукоцкий. Успехи научн. fotogr., 16, 51 (1972).
 85. Н. В. Пругло, С. А. Бонгард, Н. С. Спасокукоцкий. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 17, 222 (1972).
 86. S. A. Bongard, N. S. Spasokukotskii, N. V. Pruglo. J. Soc. Motion. Picture and Telev. Engng, 76, N 11, 1122, 1124 (1967).
 87. Н. В. Пругло. Автореф. канд. дисс. М., НИКФИ, 1968.
 88. Н. В. Пругло, С. А. Бонгард, Л. Ф. Артюшин. Труды НИКФИ, 71, 117 (1974).
 89. С. А. Бонгард, М. И. Витницкая, А. Н. Евдокимов-Скопинский, Н. С. Спасокукоцкий. Успехи научн. fotogr., 16, 45 (1972).
 90. Н. Б. Блякберг, И. М. Давидкин. Успехи научн. fotogr., 8, 106 (1962).
 91. Н. Б. Блякберг, И. М. Давидкин. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 8, 81 (1963); 9, 31 (1964).
 92. И. М. Давидкин. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 9, 241, 327 (1964).
 93. Л. Ф. Артюшин, С. А. Бонгард, Н. В. Пругло. Доклады Международного конгресса по фотографической науке (Москва, 1970). Секция Е. М., Вьетторгиздат, 1970, стр. 6, 25.
 94. Л. Ф. Артюшин, С. А. Бонгард, Л. И. Вороновский, Н. В. Пругло. Рефераты докладов Международного конгресса по фотографической науке, т. 1. Дрезден, 1974, стр. 195.
 95. Б. Б. Беркенгейм, З. М. Чуева. Авт. свид. СССР 124798 (1959); Бюлл. изобр., № 23 (1959).
 96. С. А. Бонгард, Н. С. Спасокукоцкий, М. И. Витницкая, Т. В. Краснова. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 12, 8 (1967).
 97. Н. С. Спасокукоцкий, М. И. Витницкая, А. Н. Евдокимов-Скопинский. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 16, 268 (1971).
 98. Н. С. Спасокукоцкий, С. А. Бонгард, И. М. Витницкая и др. Труды НИКФИ, 71, 127 (1974); Авт. свид. СССР 289388 (1970); Бюлл. изобр., № 1 (1971).
 99. Б. Б. Беркенгейм, Т. Н. Байкалова, Л. Ф. Артюшин и др. Труды НИКФИ, 71, 143 (1974).
 100. Н. В. Пругло, Т. А. Пирогова. Там же, стр. 155.
 101. Т. Н. Байкалова, Б. Б. Беркенгейм, С. А. Бонгард, О. В. Петрик, Н. В. Пругло. Техника и технология печати кинофильмов. Доклады II Всесоюзной конференции. М., изд. НИКФИ, 1975, стр. 178.
 102. A. G. Tull. Англ. пат. 855438 (1960); С. А., 55, 9125с (1961).
 103. Л. П. Крылов, А. Г. Шамаков. Авт. свид. СССР 124803 (1959); Бюлл. изобр., № 23 (1959).
 104. В. М. Бызовский. Техника кино и телевид., № 4, 25 (1971).
 105. В. М. Бызовский. Труды НИКФИ, 71, 163 (1974).
 106. В. И. Михалева, Г. М. Резников, К. Ф. Соловьев. Техника и технология печати кинофильмов. Доклады II Всесоюзной конференции. М., изд. НИКФИ, 1975, стр. 173.
 107. Б. Б. Беркенгейм, Н. Д. Бернштейн, С. А. Бонгард, Г. Б. Лехциер. Там же, стр. 169.



менение нашли фенидон (1-фенил-3-пиразолидин) и его производное — метилфенидон, которое характеризуется лучшей сохраняемостью в щелочных растворах. В сочетании с гидрохиноном и другими проявляющими веществами фенидоновые проявители обладают высокой суперрадикальностью; при этом можно считать, что при проявлении в них уровень светочувствительности повышается примерно в полтора раза. В быстрых процессах обработки применяются обычно проявители с высокой концентрацией компонентов, высоким рН раствора, различными противуалирирующими и активирующими добавками.

В цветной фотографии и кинематографии в качестве проявляющих веществ кроме диэтилпарафенилендиамина и его производных широкое распространение получили некоторые несимметричные производные парафенилендиамина (при проявлении цветных кинофотоматериалов фирмы «Кодак»), обладающие меньшим токсическим действием [3—5]. Используется разнообразная рецептура черно-белых проявляюще-фиксирующих растворов (в основном с фенидоном и гидрохиноном в качестве проявляющих веществ) с последующей промывкой или стабилизацией проявленного изображения. Кроме тиосульфата натрия фиксирующие растворы приготавливаются также с тиосульфатом аммония, что позволяет значительно ускорить фиксирование проявленного материала. Распространение получили кислые стабилизирующие растворы с тиомочевинной и роданидами, существенно ускоряющие обработку материала перед его сушкой [7, 8, 29]. Кроме регенерации использованных фиксирующих растворов значительный интерес проявляется к регенерации отбеливающих и отбеливающе-фиксирующих растворов [32], к регенерации тиосульфата и стабилизирующих веществ непосредственно в процессах фиксирования и стабилизации [33] подобно тому, как это происходит в диффузионных процессах.

Указанное выше многообразие различных способов и условий обработки кинофотоматериалов обуславливает большой интервал изменения общей продолжительности обычной, ускоренной и быстрой обработки разных материалов. Ниже приводится примерная продолжительность проявления галогеносеребряных кинофотоматериалов в различных процессах их обработки:

Проявитель и процесс обработки	Продолжительность
Медленно работающие и сильно разбавленные (одноразовые) проявители в обычных процессах	Десятки минут и часы
Обычные проявители в обычных процессах	До 10—20 мин.
Быстрые проявители в быстрых и сверхбыстрых процессах обработки	Десятки секунд; секунды и доли секунды (при высоких температурах)
Термическое и световое проявление	То же

Можно считать, что общая продолжительность обработки примерно в 2—3 раза больше продолжительности проявления. Отсюда нетрудно видеть практические выгоды в отношении общей продолжительности обработки материала при применении его стабилизации вместо длительных операций фиксирования и промывки. Если в обычных процессах обработки нормальная температура составляет 18—20° С, то в ускоренных процессах ее повышают примерно до 25—30° С с использованием обычно тех же обрабатывающих растворов. В быстрых же процессах обработки температуру растворов повышают до 50—60° С, что требует применения не только специальных обрабатывающих растворов, но и сильно задубленных светочувствительных материалов. Общая продолжительность ускоренных процессов обработки черно-белых кинофотоматериалов обычно не превышает 5—10 мин., а в некоторых специфических быстрых цветных процессах (в том числе и обработки цветной фотобумаги) она уменьшается до 3—5 мин. Продолжительность быстрых процессов со световым и термическим проявлением изменяется от нескольких секунд (и даже долей секунды) до десятков секунд. Особенно простой и быст-

рой становится обработка фотоматериалов с проявляющим веществом в эмульсионном слое [29—31]. Технические сорта фотобумаги с проявляющим веществом в эмульсионном слое получают все большее распространение и характеризуются простой обработкой в растворах щелочи и затем стабилизирующих веществ в течение 5—10 сек.; применяется также термическое проявление данного типа фотобумаг.

В настоящее время стали выпускаться более тонкослойные, более мелкозернистые, сильнозадубленные черно-белые и цветные кинофотоматериалы, позволяющие проводить их быструю обработку при высоких температурах. Наряду с этим происходит замена обычной рецептуры обрабатывающих растворов на новую, пригодную для осуществления быстрой обработки. Одновременно изготавливается и выпускается необходимое портативное и автоматизированное проявочное оборудование, так как без него не могут практически осуществляться быстрые процессы обработки как черно-белых, так и цветных кинофотоматериалов.

До недавнего времени считалось, что качество фотографического изображения в быстрых процессах обработки и получаемые сенситметрические характеристики обрабатываемых пленок понижены. В настоящее время это справедливо лишь по отношению к очень быстрому (сверхбыстрому) процессам, когда основным является быстрота получения изображения и к его качеству не предъявляются особо жесткие требования.

ОБРАБОТКА КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ В СТРУЯХ РАСТВОРОВ И С НАНОСОМ НА НИХ ОБРАБАТЫВАЮЩИХ РАСТВОРОВ

Около двадцати лет назад в развитии технологии обработки кинофотоматериалов наметилось два основных направления. В одном из них ставилась задача максимально возможного обмена компонентами, образующимися внутри эмульсионных слоев, с внешним раствором, в другом же, наоборот, — сведение этого обмена к минимуму. Таким образом, стали разрабатываться, с одной стороны, быстрые процессы обработки кинофотопленок в струях растворов, и, с другой стороны, процессы с наносом на них обрабатывающих растворов с одной лишь эмульсионной стороны [3, 7, 8]. На этих видах быстрых процессов обработки кинофотоматериалов следует остановиться более подробно.

Первоначально наибольшее внимание уделялось разработке проявочных машин со струйной обработкой пленок [7, 8, 34—40], поскольку считалось, что она создает требуемую равномерность обработки пленки, позволяет устранить образование различных эффектов проявления и достигать наиболее быстрой обработки материала за счет интенсивного перемешивания раствора. Процесс обычно применяемого способа обработки непрерывно движущейся пленки в струях растворов схематически показан на рис. 1.

В результате исследований гидродинамических условий струйной (и душевой) обработки пленки найдено, что особенно сильное ускорение процесса проявления (более чем в 10 раз) достигается при больших значениях критерия Рейнольдса ($Re > 100\ 000$); при этом устраняется эффект направления. Вместе с тем эффект направления может устраняться и без принудительной турбулентности раствора при скорости движения пленки в проявочной машине 2000—4000 м/час [38, 40]. Это обусловлено тем, что при наличии перфораций в пленке при такой скорости создается интенсивное перемешивание раствора вблизи пленки и достигается хорошая равномерность проявления. К недостаткам струйной обработки относится повышенное окисление и пенообразование проявляющего раствора.

Обработка пленки в струях раствора находит применение в проявочных устройствах для различных научно-технических целей, однако в промышленной обработке пленки вследствие сложности она не получила распространения. В промышленных условиях не вызывает возражений рациональность применения промывки пленки в струях воды (под душем) и сушка пленки

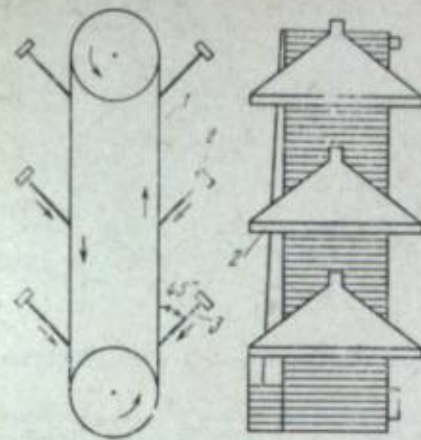


Рис. 1. Общая схема обработки пленки в струях растворов
1 — пленка; 2 — сопла; 3 — струи раствора

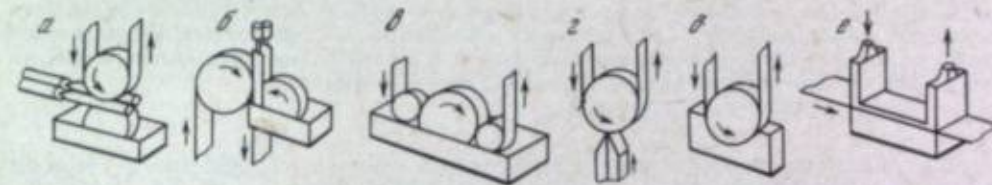


Рис. 2. Схема различных устройств для нанесения растворов на непрерывно движущуюся пленку

a — с набрасывающим роликом; б — с набрасывающим роликом и боковым наносом раствора; в — с купающим роликом; г — с виструзионным наносом раствора; д — с цилиндрической щелевой камерой; е — с плоской щелевой камерой

в направленных струях воздуха, поскольку это дает возможность во много раз сократить продолжительность данных стадий обработки. Что же касается проявления и в особенности фиксирования пленки в струях раствора, то по этому вопросу имеются разные мнения. Ускорение проявления и фиксирования может быть получено другими, более простыми способами, например, повышением температуры или применением более энергично работающих растворов. К этому надо добавить, что процесс подачи на пленку фиксирующего раствора в виде струй практически не может считаться целесообразным, так как в нем нельзя создать рациональные и экономически выгодные условия противоточного фиксирования пленки с исключением излишних потерь серебра при промывке.

В последнее время возрастает интерес к процессам обработки кинофотоматериалов с наносом на них обычных или вязких растворов [7, 8, 41—53]. Это объясняется рядом их существенных достоинств:

- 1) простотой процесса и его стабильностью (обработка проводится всегда в свежих растворах и определяется их составом и толщиной наноса);
- 2) возможностью отказаться от применения сложных систем для циркуляции рабочих растворов и химического и фотографического контроля для поддержания постоянства состава и свойств;
- 3) возможностью быстрой замены одних растворов другими, что позволяет в одной и той же машине оптимально обрабатывать разные как негативные, так и позитивные материалы и даже в некоторой мере исправлять погрешности экспозиции;
- 4) улучшением оперативности в работе (за счет простоты и простоты процесса), уменьшением габаритов проявочных машин, уменьшением усадки пленки за счет ее обработки с одной эмульсионной стороны и др.

Устройства для одностороннего наноса растворов на обрабатываемый материал схематически показаны на рис. 2 и 3. Простотой применения характеризуются различные роликовые устройства для наноса растворов. Практически применяется обработка как с наносом обычных, так и вязких растворов. В процессах, в которых не применяется принудительное перемещение нанесенного раствора на обрабатываемом материале, создаются благоприятные условия для повышения светочувствительности за счет условий выравниваю-

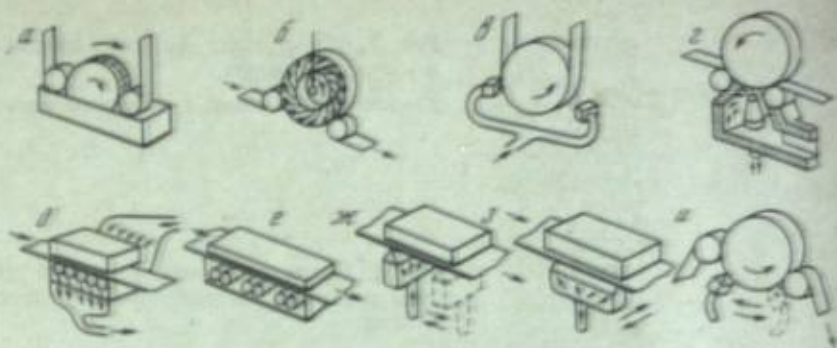


Рис. 3. Схема различных устройств для односторонней обработки пленки с перемещением раствора по ее поверхности

а — с быстровращающимся нагрывающим роликом (скорость движения ролика — в 300 раз больше скорости пленки); б — с центробежноструйной подачей раствора; в — со струйной подачей раствора через сопла; г — с пульверизацией раствора; д — с циркуляцией раствора по канавкам перпендикулярно движению пленки; е — с парными нагрывающими роликами, вращающимися в противоположных направлениях; ж — с непрерывным перемещением наносщего узла в прямом и обратном направлениях параллельно движению пленки; з — с непрерывным перемещением наносщего узла в прямом и обратном направлениях перпендикулярно движению пленки; и — с непрерывным перемещением наносщего узла в прямом и обратном направлениях параллельно движению пленки.

щего «голодного» проявления. Такого рода процесс обработки с наносом растворов обычно и находит применение как более простой для осуществления.

При использовании соответствующей рецептуры проявителя при обработке пленки с наносом растворов можно получить семейство характеристических кривых (показавших скученный характер) как негативных, так и позитивных пленок. Это положительно отражается на повышении стабильности получаемых результатов, что особенно важно в быстрых процессах обработки.

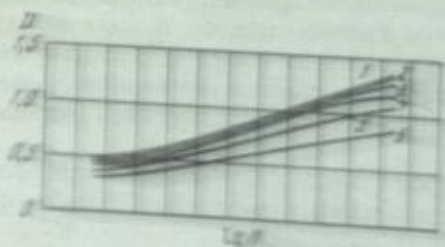
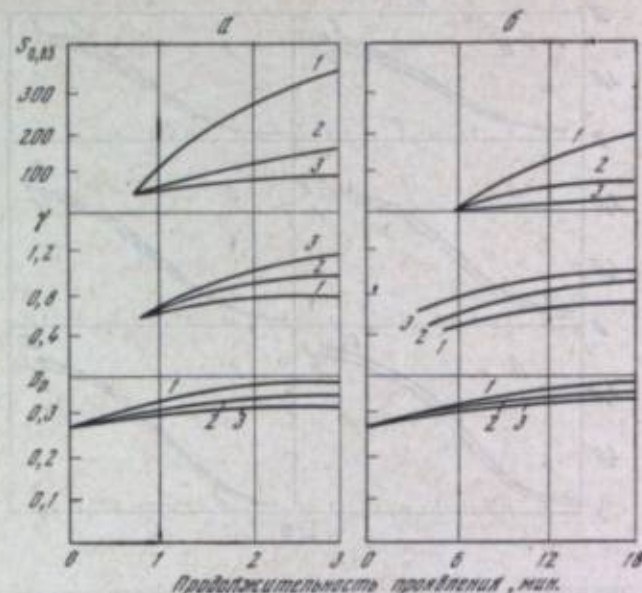


Рис. 4. Характеристические кривые черно-белой негативной пленки (тип А) при ее проявлении с наносом проявляющего раствора [41]. Продолжительность проявления (мин.): 1 — 20; 2 — 12; 3 — 10; 4 — 4; 5 — 2.

При обработке черно-белых негативных пленок с наносом растворов можно осуществлять их «голодное» выравнивающее проявление до низких значений коэффициента контрастности ($\sim 0,3-0,4$) при наличии достаточно высокой пороговой светочувствительности (рис. 4). Считание этого негативного процесса с печатью на дисперсионконтрастных позитивных материалах создает возможность повышения практической светочувствительности без увеличения зернистости полученного изображения и с улучшением качества фотোগрамм. Стабильность полученных результатов при несколько большей (чем обычно) светочувствительности и разрешающей способности при обработке с наносом раствором подтвердилась в в недавнее проведенной разработке быстрого варианта этого процесса для негативных пленок КН-1, КН-2 и КН-3 (рис. 5).

Исследованиями Т.С. А. КН показали, что процесс обработки пленки с наносом раствора без допроявления его по обрабатываемому материалу можно успешно применять при обработке цветных негативных и позитивных пленок с получением при этом стабильных результатов. При этом можно быть устранено различие негативных пленок без снижения светочувствительности сравнительно с процессом их обычной обработки. Это иллюстри-

Рис. 5. Зависимость сенситометрических характеристик кинонегативных пленок КН-3 (1), КН-2 (2) и КН-1 (3) от продолжительности их проявления с наносом проявляющего раствора (а) и обычным образом (б) [52]



руется на рис. 6 в виде сравнительных характеристических кривых цветной негативной пленки ДС-3, обработанной обычным образом в контрольном процессе и с наносом на пленку вязкого цветного проявителя. В недавно опубликованном исследовании [32] указано, что при обработке современных цветных негативных пленок ЛН-7 и ЛН-8 с наносом растворов без их допроявления достигается несколько повышенный уровень светочувствительности при практически тех же коэффициентах контрастности и уровне вуали, что и при обычном контрольном проявлении (с допроявлением во время промывки), как это можно видеть из данных табл. 1. В этом исследовании отмечаются те же достоинства процесса обработки с наносом растворов, что и выше, и указывается его перспективность для обработки цветных пленок.

Процессы обработки кинофотоматериалов с наносом на них обычных и вязких обрабатывающих растворов находят широкое применение для раз-

Таблица 1

Сравнительные сенситометрические характеристики негативных пленок ЛН-7 и ЛН-8, обработанных обычным образом и с наносом из них вязкого проявителя (без допроявления) [32]

Пленка	Тип проявления	Проявление			γ			$S_{D_{90}+0,85}$			D_{90}		
		температура, °C	pH	продолжительность, мин.	с	а	к	с	а	к	с	а	к
ЛН-7 (ось 12606)	Обычный	20	10,70	7	0,88	0,70	0,60	64	72	56	0,81	0,55	0,38
	С наносом	30	9,61	9,5	0,90	0,52	0,54	100	32	36	0,91	0,47	0,34
				14,5	1,22	0,68	0,76	220	150	150	1,20	0,66	0,51
ЛН-7 (ось 117508)	Обычный	20	10,70	7	0,83	0,61	0,57	100	50	50	0,78	0,52	0,34
	С наносом	30	9,84	9,5	0,82	0,61	0,65	140	90	100	0,81	0,45	0,34
				10	0,85	0,63	0,68	180	100	110	0,80	0,50	0,38
ЛН-8 (ось 9462)	Обычный	20	10,88	5	0,64	0,64	0,57	206	150	116	1,01	0,60	0,25
	С наносом	30	9,88	10	0,67	0,67	0,71	410	120	170	1,04	0,55	0,28

Примечание. Свет-фильтры: с — синий; а — зеленый; к — красный.

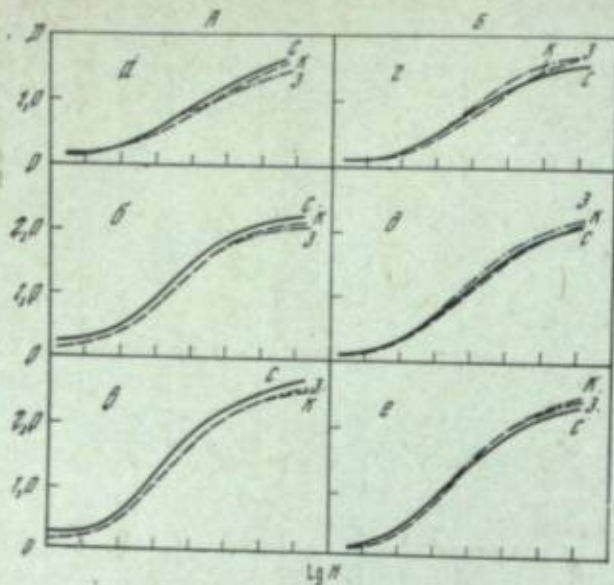


Рис. 6. Сравнительные характеристические кривые цветной негативной пленки ДС-3, обработанной обычным образом (А) и с наносом на нее вязкого цветного проявителя (Б) [43]
Продолжительность проявления (мин.): а — 4; б, в — 6; г, д — 8; е — 10. с, к, з — светофильтры синий, красный, зеленый

личных научно-технических целей в различном аппаратном оформлении. Малогабаритные проявочные машины «Визкомат» фирмы «Кодак» [7, 8, 44, 45] (и подобные им) для быстрой обработки различных 16- и 35-мм негативных и позитивных киноплёнок находят применение в документальной кинематографии, телевидении и т. д. Вместе с тем для промышленной обработки пленки в кинематографии этот процесс пока не используется, хотя и имеются данные [46, 50, 53] о разработке специальных проявочных машин.

РАЗЛИЧНЫЕ СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАБОТКИ КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ

С целью упрощения и ускорения обработки кинофотоматериалов в современной фотографии разрабатываются различные специфические процессы их обработки, в той или иной мере отличающиеся от обычных процессов с последовательным проявлением, фиксированием и другими стадиями обработки. К таким процессам относится и процесс одновременного проявления и фиксирования светочувствительных материалов в одном проявляюще-фиксирующем растворе, часто называемый «однованным» процессом [3, 7, 8, 17—21]. В данном процессе создаются специфические условия обработки фотоматериала, исключающие его перепроявление, поскольку становлению (проявлению) галогенидов серебра сопутствует их растворение. Это стабилизирует получаемые результаты и резко уменьшает влияние на них температуры и перемешивания раствора, что успешно используется для различных научно-технических целей. Влияние температуры при обработке пленки в проявляюще-фиксирующем растворе может быть значительно уменьшено при условии выравнивания температурных коэффициентов процесса-фиксирующего раствора для ускорения процесса бывает более выгодно подвергать ее не обычной промывке, а стабилизации в соответствующих кислых растворах стабилизирующих веществ [28, 55, 56].

Одновременное проявление и фиксирование фотоматериала успешно используется в известных диффузионных съемочных и копировальных процессах («ПолярOID-Ленд», «Гевакопи», «Копираид», «Момент» и др.) изображений непосредственно в съемочной камере через $\frac{1}{4}$ —2 мин. после съемки. В данных процессах в результате пропитывания или нанесения на негативный слой проявляюще-фиксирующей пасты образуются растворимые комплексы соли серебра (пропорционально плотности изображения), ко-

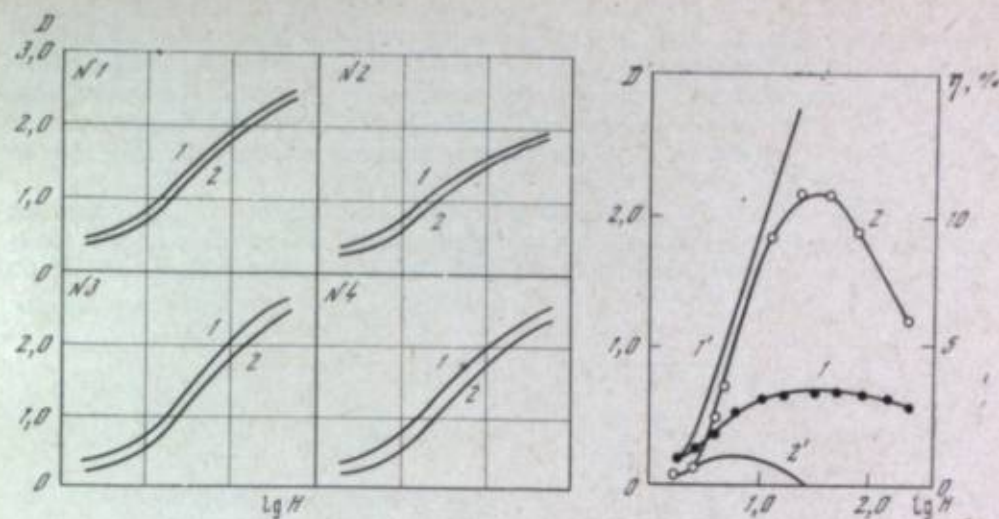


Рис. 7. Сравнительные характеристические кривые разных образцов (№ 1—4) тонкослойных сильнозадублинных пленок, обработанных в проявляюще-фиксирующем растворе при разных температурах (°C) [54]

1 — 50; 2 — 30

Рис. 8. Зависимость оптической плотности D (I, I') и дифракционной эффективности η ($2, 2'$) от экспозиции голограмм в сходящихся лучах на фотопластинках Микрат-ВРЛ, проявленных в выравнивающем проявителе ГП ($I, 2$ — 40 мин.) и проявителе Д-19 ($I', 2'$ — 5 мин.) [63]

торые затем при контактировании с несветочувствительным приемным слоем образуют позитивное изображение (в результате физического проявления).

Недавно опубликованные данные [57, 58] указывают, что в процессе «ПолярOID-Ленд» с положительными результатами используется влияние растворимости при начальном проявлении, когда достигаемая эффективная светочувствительность фотоматериала при получении обращенных изображений является весьма высокой и достигает 20 000 ед. АСА. Это явление представляется в некоторой мере подобным ранее описанным явлениям образования обращенных изображений при обработке фотоматериала в проявляюще-фиксирующих растворах обычным образом (псевдосоляризация) [8, 59], и в целевой камере при малой толщине ($\sim 0,1$ — $0,2$ мкм) проявляюще-фиксирующего раствора с 1-фенил-5-меркаптотетразолом над эмульсионным слоем [8, 60]. В таких процессах обращенное изображение строится в области недодержек характеристической кривой со значительным повышением при этом эффективной светочувствительности. Подобное же образование обращенного изображения можно наблюдать при обработке фотоматериала в проявляюще-фиксирующем растворе с его промежуточной засветкой после начала обработки [8, 61].

Особенности формирования голографических изображений в виде дифракционных решеток разной пространственной частоты обуславливают использование в голографии не только особомелкозернистых высокоразрешающих фотоматериалов, но и специфических процессов их обработки, существенно отличающихся от обычно применяемой обработки кинофотоматериалов [62]. Объясняется это тем, что при специфической и необычной обработке могут быть существенно повышены эффективная светочувствительность фотоматериала, дифракционная эффективность и другие характеристики получаемых голограмм.

Вначале казалось, что для достижения наиболее высокого качества голограмм их следует проявлять в контрастируемых проявителях с получением контрастных штрихов решеток с высокой плотностью. Но более

поздние исследования показали, что при применении разбавленных выравнивающего типа проявителей ГП [63] оптимальная дифракционная эффективность пропускающих голограмм резко возрастает, при этом максимальная плотность и контрастность проявленного изображения во много раз меньше сравнительно с проявлением в обычном контрастнороботающем проявителе Д-19 (рис. 8).

Подобные результаты получены при применении других разбавленных выравнивающих проявителей для пропускающих и отражательных голограмм. Перевод серебряного изображения обычных амплитудных голограмм

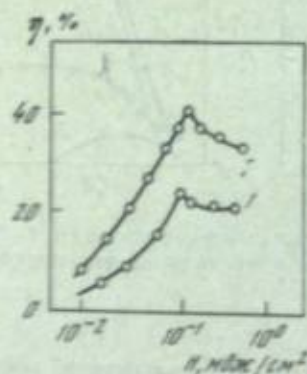


Рис. 9. Зависимость дифракционной эффективности отражательных голограмм (η) от экспозиции (H) до устранения (1) и после устранения (2) эмульсионного слоя [64]

в отбеленное (например, в кислых растворах двуххромовокислого калия с бромистым или подкисленным калием) приводит к образованию так называемых фазовых голограмм, характеризующихся резко повышенной дифракционной эффективностью (до 70—80%). После обработки обычно происходит усадка эмульсионного слоя (уменьшение его толщины), при этом цвет получаемого голографического изображения отражательных голограмм смещается в сторону коротковолновых лучей. Дифракционная эффективность получаемых голограмм становится значительно более высокой после устранения усадки слоя (рис. 9) [64]. При обработке высоко разрешающих голографических фотоматериалов наблюдается большое число других необычных и специфических явлений, объяснение которых требует проведения более детальных исследований.

В практике фотографии применяются и различные другие специфические фотоматериалы и процессы их обработки. К ним относятся: получение особо контрастных изображений путем применения так называемого литпроявления [8, 65], обусловленного инфекционным характером проявления; улучшение выявления деталей в различных изображениях с использованием методов эквиденситометрии [8, 65, 66]; достижение различных эффектов путем выделения мелких деталей при одновременном экспонировании и проявлении фотоматериалов; отбеливание проявленного изображения с последующим его неполным проявлением [67, 68].

Интересно рассмотреть некоторые особенности осуществления быстрых процессов обработки цветных кинофотоматериалов, когда приходится считаться с возможностью образования повышенной цветной вуали отбеливания [3, 4, 8]. На основании имеющихся данных можно считать, что в быстрых процессах вуаль отбеливания проще всего устраняется не обычной промывкой материала перед отбеливанием, а созданием специфических условий обработки, обуславливаемых процессом НИКФИ [3, 8, 69], когда этот вид вуали устраняется за счет более быстрого образования в слабнокислой или кислой среде сульфонов и тиосульфонов цветного проявляющего вещества. Ускоренный процесс НИКФИ и подобный ему процесс ЦНИИГАиБ [3, 8, 70] находят применение при обработке цветных аэрофотоматериалов и цветных фотобумаг, он используется в любительской практике, контрольных испытаниях по ГОСТ и др.

Таблица 2

Сравнительная характеристика процесса НИКФИ для обработки цветных материалов в первоначальном виде [69] и при его возможной современной модернизации

Операция	Негативная пленка		Позитивная пленка		Фотобумага	
	первоначальный процесс *	после модернизации **	первоначальный процесс *	после модернизации **	первоначальный процесс *	после модернизации **
Цветное проявление	6—9	2—4	8—11	2—4	2—5	1—2
Промывка	5—6	3—4	0,5—1	0,3—0,5	2—4	0,5—1
Фиксирование	5—7	1—2	5—7	1—2	2—3	1—2
Отбеливание	3—5	0,5—1	3—4	0,5—1	0,5—1	0,5—1
Промывка	8—12	3—5	8—12	3—5	8—12	3—5
Итого	27—39	8,5—16	24,5—36	6,8—12,5	14,5—25	6—11

* Нормальная температура. ** Повышенная температура.

Учитывая современное состояние быстрых процессов обработки цветных кинофотоматериалов (с применением энергично работающих растворов, повышенной температуры и др.), можно считать, что первоначально разработанный 20 лет назад процесс НИКФИ может быть существенно модернизирован со значительным сокращением его продолжительности, что видно из сравнительных данных, приведенных в табл. 2 применительно к обработке отечественных материалов. При форсировании режимов обработки продолжительность процесса может быть еще сокращена. Для фиксирования могут использоваться не только слабнокислые фиксажи, которые первоначально применялись из-за опасения обесцвечивания красителей цветного изображения, но и кислые дубящие и быстроработающие фиксажи с различной кислотностью. Вместо фиксажей могут также применяться различные стабилизирующие растворы или же стабилизирующие вещества могут добавляться к фиксажам. Подходящие стабилизирующие вещества могут добавляться в отбеливающие растворы для гарантирования полного растворения галогенидов серебра. В промышленных процессах наиболее целесообразно применять раздельное отбеливание цветного изображения. Нельзя не отметить, что полученные за прошедшие 10—20 лет экспериментальные данные указывают на хорошую сохраняемость цветных изображений, обработанных в процессах НИКФИ.

В тех случаях, когда к качеству цветного изображения не предъявляется жестких требований, обработка цветных материалов может проводиться без удаления серебра, восстановленного при цветном проявлении. Подобная простая и быстрая (несколько десятков секунд) обработка, включающая лишь цветное проявление и фиксирование, находит применение при обработке цветных осциллографических бумаг [8, 71]. Исследование [72] показало, что если в аэрофотоизображениях на цветных спектральнозональных пленках остается некоторое количество серебра, то различаемость разной лесной кроны и других деталей сохраняется удовлетворительно. Это делает возможным для некоторых целей проведение простой и быстрой обработки спектральнозональных пленок без отбеливания. На первый взгляд кажется заманчивым совмещение фиксирования и отбеливания в одном отбеливающе-фиксирующем растворе не только при обработке цветных фотоматериалов в фотографической и любительской практике [3, 8], но и в промышленных процессах [32]. Однако при более детальном рассмотрении данного вопроса приходится констатировать сложность и длительность предлагаемых способов регенерации отбеливающих веществ, при этом возникают серьезные затруднения для применения раздельной обработки фонограммы на позитивных пленках.

ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ В ПРОЦЕССАХ ОБРАБОТКИ КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ И НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Многими авторами публикуются интересные данные о возможности значительного повышения светочувствительности различных черно-белых и цветных кинофотоматериалов при их обработке [3, 8, 32]. Для этого увеличивается продолжительность проявления, повышается температура, используются различные специальные проявители с различными добавками (гидрамин и его производные, полиэтиленгликоли с антиувалирующими веществами и др.). Однако исследования показывают, что повышение светочувствительности при этом, как правило, сопровождается ухудшением качества получаемого изображения. Вместе с тем форсирование проявления иногда все же находит применение для некоторых целей, в том числе и при обработке цветных обрабатываемых пленок [8, 30] с увеличением светочувствительности в несколько раз. В голографической

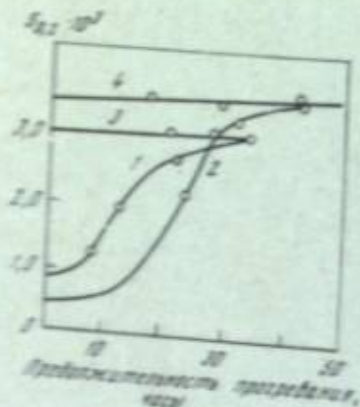


Рис. 10. Сравнительные кривые светочувствительности высоко-разрешающих фотопластинок ЛОИ-2-63 (1) и ЭВР-ЛИКИ (2) при их прогревании (70 °C) и гиперсенсibilизации в ТЭА (3, 4 соответственно) [73]

практике для резкого повышения светочувствительности (на один порядок и выше) высоко-разрешающих фотоматериалов применяется их гиперсенсibilизация в растворах триэтианоламина. При этом качество голографического изображения не ухудшается [62]. Подобный же результат (резкое повышение светочувствительности) достигается предварительным прогреванием высоко-разрешающих фотоматериалов (рис. 10) [73], но в от-материалов остается нормальной.

Новые проблемы требуют нового подхода. Это касается процесса физического проявления, который вследствие малой стабильности и других причин пока не находит широкого практического применения, но является перспек-тивным.

В связи с острым дефицитом серебра представляет существенно практи-ческий интерес исследование и разработка так называемого бессеребряного физического проявления [1, 8, 74], в котором фотографическое изображение формируется не из серебра, а из неблагородных металлов (медь, никель, хром и др.). Исследования показали, что обычный недостаток физических проявителей, заключающийся в их малой сохранности и стабильности свойств, может быть в значительной мере устранен. Его можно практически ликвидировать, если применять нанос исходных запасных растворов физиче-ского проявителя на обрабатываемый материал. Это указывает на возмож-ность практического разрешения важной проблемы и успешного применения рассмотренного процесса бессеребряного физического проявления для про-мышленной обработки кинофотоматериалов. Достоинством процесса физиче-ского проявления является получение в нем мелкозернистого изображения. Рассмотрение физико-химической сущности физического проявления и его моделирование приводят к выводу, что оно также дает возможность ши-

роко регулировать светочувствительность при проявлении. Возникает новая проблема регулирования светочувствительности фотоматериалов (до и после экспонирования) с устранением при этом фона от космических излучений путем различной обработки фотоматериалов [75].

Практически важно решить, что выгоднее (с точки зрения достигаемого уровня светочувствительности, качества получаемого изображения и практи-ческих удобств): оптимальное проявление более мелкозернистых фотомате-риалов или, наоборот, недопроявление более крупнозернистых, что обычно применяется в существующих процессах [7, 8]. Развитие этой проблемы при-водит далее к вопросу, выгоднее ли применять разные по светочувствитель-ности негативные материалы с обработкой их практически в одном или не-скольких универсальных процессах (что используется в существующей прак-тике фотографии и кинематографии) или же, наоборот, использовать один или несколько негативных кинофотоматериалов, но проявлять их в каждом конкретном случае до требуемых показателей светочувствительности и дру-гих сенситометрических характеристик. Представляется, что последнее во многих случаях практически более выгодно и реально для осуществления при применении способа обработки с наносом на обрабатываемый материал разных оптимально работающих проявителей с изменением продолжитель-ности и температуры проявления.

РАЦИОНАЛЬНОЕ ПОСТРОЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА И ЕГО АВТОМАТИЗАЦИЯ

Для рационального построения различных непрерывных процессов обра-ботки кинофотоматериалов и рецептуры рабочих и освежающих растворов большую роль сыграла разработанная у нас более тридцати лет назад мате-матическая теория непрерывных процессов [7, 8, 76]. По данному вопросу в последнее время публикуются новые работы, в которых уточняются и де-тализируются первоначальные положения, что позволяет их использовать для дальнейшего совершенствования различных технологических процессов обработки кинофотоматериалов и их отдельных стадий.

При выпуске различных кинофотоматериалов, наряду с рекомендацией ре-цептуры обрабатывающих растворов и режимов обработки, одновременно выпускается автоматизированное оборудование для проявления во многих случаях с программным управлением, так как без этого не может гаранти-роваться достижение требуемого качества изображения и стабильность полу-чаемых результатов. Для составления обрабатывающих растворов выпуска-ются также готовые смеси химикатов и концентрированные обрабатывающие растворы, которые используются не только в фотолюбительской практике, но и при промышленной обработке кинофотоматериалов и применении их для различных научно-технических целей. Не теряют актуальности работы по разработке непрерывных процессов массовой печати кинофильмов в виде одной поточной технологической линии, включающей процесс печати филь-мов в копировальных аппаратах, быструю их обработку и контроль полу-чаемых фильмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Шеберстов. Настоящий сборник, стр. 18.
2. Ю. А. Васильевский. Настоящий сбор-ник, стр. 51.
3. К. И. Мархилевич, В. И. Шеберстов, Н. И. Кириллов, Н. Г. Масленкова и др. Сб. «Современное развитие ф-тографических процессов». М., «Ис-кусство», 1960, гл. 1—8.
4. К. Е. Миз, Т. Д. Джеймс. Теория фотографического процесса. М., «Хи-мия», 1973.
5. G. Haak, H. Frieser, E. Klein. Grund-lagen der photographischen Prozesses mit Silberhalogenen. Frankfurt am Main. Acad. Verlagsges., 1968, p. 570.
6. И. Б. Блюмберг. Технология обра-ботки кинофотоматериалов. М., «Ис-кусство», 1967.

1970). Секция С. М., Венторгниадат, 1970, стр. 92.

61. H. A. Miller. *Photogr. Sci. and Techn.*, 14, 103 (1948); *Photogramm. Engng.*, 5, N 3, 182 (1954).

62. Н. И. Кириллов. Сб. «Регистрирующие среды для голографии». Л., «Наука», 1975.

63. О. Е. Усанов, М. М. Ермолаев. *Оптико-механич. промыш.*, № 12, 39 (1972).

64. М. И. Дюбенко, А. П. Пятиков, В. В. Шевченко. *Оптическая голография и ее применение*. Л., изд. Ленингр. Дома научно-технической пропаганды, 1974, стр. 120.

65. E. Lau, W. Krug. *Die Equedensitometrie*. London — New York, Focal Press, 1968.

66. Н. М. Зюскин, Е. Ю. Брайчевская. *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 13, 92, 326 (1968).

67. E. Lau. *Bild und Ton*, N 11, 322 (1969); N 3, 71; N 8, 230; N 12, 363 (1972); N 1, 22 (1973).

68. E. A. Jofia. *Images non habituelles dans la cinematographie. Les techniques modernes Intern. Audiovisuel. Antwerpen, 1971, Ch. 1, p. 8.*

69. Н. И. Кириллов, С. М. Антонов, Г. С. Пож, Н. Е. Кириллова. *Успехи научн. фотогр.*, 4, 209 (1955).

70. В. Я. Михайлов, М. И. Циганков. *Труды ЦНИИГАиК*, 107, 5 (1955).

71. X. Шенштейн, Р. Новак и др. *Советское фото*, № 7, 38 (1970).

72. Г. Г. Чурилин. *Техника кино и телевид.*, № 12, 29 (1974).

73. Н. Н. Ярославская, О. В. Андреева, В. И. Суханов. Сб. «Регистрирующие среды для голографии». Л., «Наука», 1975.

74. В. В. Сеиридзе, Т. В. Гасская, Г. П. Шевченко и др. *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 20, 460 (1975).

75. В. И. Захаров, Н. Д. Новикова, Н. А. Перфилов. Там же, стр. 272.

76. Н. И. Кириллов. *Теория непрерывных процессов обработки светочувствительных материалов*. М., Госкиноиздат, 1948.

К. В. Вендровский

ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ РЕЗКОСТНЫХ СВОЙСТВ
КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ

В течение многих лет, практически с самого возникновения научной фотографии, единственным общепринятым критерием оценки резкостных свойств кинофотоматериалов была разрешающая способность. Популярность разрешающей способности как критерия резкостных свойств основывалась прежде всего на простоте метода и наглядности получаемого результата. Прочность ее позиций в фотографической структурометрии можно объяснить также тем, что разрешающая способность — важнейший критерий оценки оптических систем, поскольку считается, что ею определяется минимальный размер воспроизводимых деталей объекта.

Необходимо, однако, иметь в виду, что для фотографических материалов в отличие от оптических систем разрешающая способность вообще не является оценкой резкостных свойств. По существу, это интегральный критерий, характеризующий расплывание изображения вследствие нерезкости, шумовые свойства материала, т. е. его зернистость, а также свойства оптической системы, используемой для определения разрешающей способности. Этот критерий (и в фотографии, и в оптике) небезупречен в том отношении, что он дает оценку лишь предела разрешения, ничего не говоря о передаче деталей более крупных. Между тем оптико-фотографические системы всегда имеют разрешение намного меньшее, чем разрешающая способность их отдельных элементов. Поэтому величина наиболее мелких деталей, передаваемых отдельным элементом системы, обычно не представляет особого интереса. Зато качество воспроизведения деталей более крупных, соответствующих разрешению системы в целом, имеет решающее значение. Этот недостаток разрешающей способности пытались устранить двумя путями.

С одной стороны, искали соотношение между разрешающей способностью оптико-фотографической системы в целом и разрешающей способностью ее

отдельных элементов. Эти попытки основывались как на теоретических представлениях, так и на эмпирических данных [1—5]. В обоих случаях результат был весьма приблизительным. Теоретические расчеты неизбежно базировались на некоторых модельных представлениях, которыми не всегда полностью описываются реальные системы. Эмпирические соотношения, естественно, справедливы лишь в тех условиях, в которых они получены. В иных условиях всегда есть опасность значительных ошибок.

С другой стороны, для определения разрешающей способности использовали тест-объекты (миры) малого контраста. Это приводило к тому, что предельно разрешаемыми становились детали относительно более крупные, близкие к разрешаемым системой в целом. Обосновывая такой подход, обычно указывают на то, что в реальных условиях преобладают детали малого контраста, следовательно, переход к тест-объектам с небольшим интервалом плотностей приближает условия испытания к практическим условиям. Имеющиеся данные о контрасте малых деталей, например в аэроландшафте [6—8], указывают, что эти контрасты весьма разнообразны и в большинстве случаев намного меньше обычно принимаемого контраста тест-объекта порядка 0,2 [9, 10]. Поэтому приближение к практике получается весьма условным, а разрешающая способность, определенная по мирам малого контраста, по существу, сохраняет все недостатки разрешающей способности, определенной по мирам абсолютного контраста. Вместе с тем при оценке разрешающей способности по мирам малого контраста сильнее сказываются субъективные ошибки экспериментатора, так как переход от хорошо воспроизводимых штрихов к порогу разрешения выражен в этом случае значительно менее четко, чем при мире абсолютного контраста. К тому же для определения разрешающей способности оптико-фотографической системы снова приходится обращаться к упомянутым не вполне надежным соотношениям. Учитывая многочисленные работы [11—15], показывающие, что известные формулы Сендика [11] и Фризера [12] в подавляющем большинстве случаев хорошо соответствуют эксперименту, следует признать, что резольвентрия по мирам малого контраста практически ничем не отличается от обычной резольвентрии по мирам абсолютного контраста, но существенно уступает ей по надежности результатов. Последнее не очень важно в лабораторных исследованиях, где высококвалифицированный персонал легко устраняет случайные ошибки путем повторных испытаний, но приобретает решающее значение при испытаниях фотоматериалов в промышленности и при опытных работах.

Резкозные свойства фотографических материалов необходимо оценивать независимо от их шумовых свойств. Оценка должна быть объективна (т. е. не зависеть от субъективных предпочтений наблюдателя). При такой постановке задачи наиболее естественным методом измерения резкости представляется исследование воспроизведения фотографическим слоем края полуплоскости. Так как глаз оценивает не абсолютные, а относительные перепады яркости, то измеряют на краю фотографического изображения полуплоскости изменение логарифма яркости, т. е. изменение оптической плотности (D). Такой подход к оценке резкости был предложен еще в 1912 г. Гольдбергом [16], который определял показатель резкости Δ следующим образом:

$$\Delta = \frac{dD}{dx} = \frac{dD}{d(\lg H)} \frac{d(\lg H)}{dx} = \frac{\gamma}{x}, \quad (1)$$

где x — фактор мутности; H — экспозиция; γ — коэффициент контрастности фотографического материала; x — расстояние от края полуплоскости.

Измерять резкость таким способом предлагалось неоднократно. Суть всех предложений, сделанных за последние шестьдесят лет, одна и та же: впечатленное изображение. Разница заключалась лишь в способе интерпретации результатов микрофотометрирования (пограничной кривой) [11—25].

Но постепенно интерес к исследованиям пограничной кривой сильно уменьшился. Одна из причин этого — противоречивость самой постановки

задачи: получить численную оценку резкости изображения, соответствующей визуальному восприятию, и тем же числом охарактеризовать свойства фотоматериала. При такой постановке вопроса ставится знак равенства между изображением и фотографическим материалом. Допустим, что пограничная кривая, оцененная по какому-то критерию, дает правильную оценку восприятия резкости изображения края полуплоскости. Но на одном и том же материале можно получить бесконечное разнообразие пограничных кривых, изменяя экспозицию, степень проявления и интервал теста. Иначе говоря, можно определить численно резкость данного изображения, но выражение «резкость фотоматериала», строго говоря, бессмысленно.

Противоречивость задачи определения «резкости фотоматериала» проистекает из того, что форма пограничной кривой обусловлена совместным действием по крайней мере двух независимых процессов: линейного процесса рассеяния и поглощения света в эмульсионном слое и нелинейного процесса преобразования фотографической экспозиции в почернение. Однозначную характеристику можно дать только для линейной стадии, т. е. для рассеяния и поглощения света. Эти процессы много раз исследовались с помощью более или менее сложных моделей [26—34]. Но хорошее приближение можно получить исходя из простейшего предположения, что поглощение света в эмульсионном слое весьма близко к бугеровскому. Если положить, что из света, достигшего в фотослое глубины h , в сторону рассеивается доля α и что коэффициенты экстинкции для падающего и рассеянного света соответственно равны k_1 и k_2 , то вклад в свет, рассеянный на расстоянии x от элемента слоя, составит

$$dI = \alpha \exp\left(-\frac{h}{k_1}\right) \exp\left(-\frac{x}{k_2}\right) dh. \quad (2)$$

Для простоты принято, что весь рассеянный свет направлен параллельно поверхности и по нормали к оси световой линии, наложенной на слой. Из (2) получается распределение рассеянного света по x в зависимости от толщины слоя:

$$I(x) = \int_0^h \alpha \exp\left(-\frac{h}{k_1}\right) \exp\left(-\frac{x}{k_2}\right) dh = \alpha \exp\left(-\frac{x}{k_2}\right) \int_0^h \exp\left(-\frac{h}{k_1}\right) dh. \quad (3)$$

Если $h \gg k_1$, то интервал в правой части (3) практически равен единице. Учитывая, что светорассеяние не зависит от знака при x , получаем после обычной нормировки

$$L(x) = \frac{1}{k_2} \exp\left(-\frac{|x|}{k_2}\right). \quad (4)$$

Эту функцию, описывающую распределение эффективных экспозиций вблизи наложенной на слой световой линии, обычно называют функцией рассеяния линии.

Если толщина слоя h сравнима с коэффициентом k_1 , то это означает, что некоторая часть света пройдет слой не рассеявшись:

$$I(x) = \alpha k_1 \exp(-x/k_2) (1 - e^{-h/k_1}). \quad (5)$$

Член $e^{-h/k_1} = \rho$ представляет долю нерассеянного света, который можно описать δ -функцией. Тогда функция рассеяния принимает вид

$$L(x) = \frac{1-\rho}{k_2} \exp\left(-\frac{|x|}{k_2}\right) + \rho \delta(x). \quad (6)$$

Выведенные выражения полностью аналогичны известным формулам Фризера [35, 36], с именем которого обычно связывают исключение градиационных свойств при оценке резкозных свойств фотоматериалов. Нетрудно видеть, однако, что это разделение вполне четко осуществлялось еще Гольдбергом и что фактор мутности x в пределах линейного участка характеристической кривой тождествен коэффициенту k_2 в формуле (4).

Несмотря на некоторую произвольность предположений, принятых при выводе формул (4) и (6), экспериментальная проверка, проведенная в ряде работ [36—43], показала, что во многих случаях они оказываются справедливыми по крайней мере для черно-белых материалов.

Функция рассеяния является однозначной характеристикой фотографического слоя, не зависящей в принципе от величины экспозиции, контраста тест-объекта, зернистости и градационных свойств материала. Зная функцию рассеяния фотографического материала и распределение экспозиций, создаваемое на слое фотографируемым объектом, можно рассчитать распределение действующих экспозиций и затем с помощью характеристической кривой получить распределение почернений на проявленном слое. Возможен и расчет передачи объекта сложной оптико-механической системой, если известны функции рассеяния для отдельных ее элементов. Но нахождение с достаточной точностью самой функции рассеяния является непростой задачей. Обычно ее определяют путем дифференцирования краевой функции $F_R(x)$, т. е. распределения эффективных экспозиций в изображении края полуплоскости поскольку

$$F_R(x) = \int_{-\infty}^x L(u) du. \quad (7)$$

Основные трудности в определении функции рассеяния заключаются в особо жестких требованиях к системе перемещения образца, точности ориентировки и фокусировки сканирующей щели и чрезвычайной чувствительности результата к дефектам фотографического слоя и его зернистости [44—50].

Если отказаться от полных измерений функции рассеяния и оценивать ее только в одной точке, то можно существенно упростить измерения, используя в качестве тест-объекта вместо края полуплоскости узкую полосу. Такой метод предложил Фризер [51], исходя из того, что функция рассеяния в первом приближении может быть описана одним параметром. Однако и в этом случае измерения остаются весьма кропотливыми, а надежность результата невелика. Вообще, если измерения совершенно свободны от ошибок, то число промеров для определения известной функции должно быть равно числу параметров. Но как хорошо известно из экспериментальной практики, любые реальные измерения подвержены ошибкам. Фактически проводят гораздо большее число измерений, чтобы путем усреднения устранить случайные ошибки [52, 53]. Очевидно также, что, ограничиваясь определением одной точки на графике функции рассеяния, экспериментатор заранее принимает, что функция рассеяния полностью описывается каким-то однопараметрическим выражением, в частности формулой (4). Для этого не всегда бывают достаточные основания. Например, в случае цветных материалов распыление изображения связано не столько со светорассеянием, сколько с диффузией продуктов проявления. В этом случае нет никаких оснований принимать изложенную выше модель и соответствующую ей формулу. Как справедливо отмечал Перрен: «...хотя тот или иной численный критерий зачастую может принести пользу при сопоставлении фотографических систем, он может также и обмануть наши ожидания, а в определенных условиях даже ввести в заблуждение» [44].

В силу указанных недостатков при массовых испытаниях, требующих высокой надежности результатов, измерять функцию рассеяния неудобно. Для этой цели более удобной оказывается частотно-контрастная характеристика (ЧКХ), которая является полным аналогом амплитудно-частотной характеристики в электронике с той разницей, что вместо амплитуд рассматриваются коэффициенты модуляции, а вместо временных частот — пространственные. То, что частотные представления передаточных функций в настоящее время являются наиболее распространенным подходом в различных отраслях науки и техники, является важным доводом в пользу их использования для

фотографических материалов. В частности, активное использование ЧКХ в фотографии явилось следствием ее широкого применения в оптике.

По определению ЧКХ является преобразование Фурье-функции рассеяния линии:

$$T(v) = \int_{-\infty}^{\infty} \cos(2\pi v\xi) L(\xi) d\xi. \quad (8)$$

Поэтому с точки зрения оценки резкостных свойств эти две функции совершенно равноценны. Разница заключается лишь в том, что функция рассеяния дает пространственное описание процесса расплывания изображения, а ЧКХ — частотное. Какое из них считать более наглядным, зависит от традиций, существующих в данной отрасли науки, и навыков исследователя.

Пользуясь выражением (8), из одной функции всегда можно получить другую. Обычно указывают на большую по сравнению с функцией рассеяния простоту вычисления передаточных свойств оптико-фотографических систем с помощью ЧКХ. Однако трудоемкость вычислений при современном распространении ЭВМ имеет второстепенное значение. Гораздо важнее то, что ЧКХ можно определять по сравнительно протяженным тест-объектам. Хотя ЧКХ можно определять путем сопоставления наложенных и действующих спектров любых тест-объектов, чаще в качестве тест-объектов для определения ЧКХ используют миры с синусоидальным или прямоугольным (П-образным) профилем штрихов. Это резко повышает надежность измерений, поскольку такие тест-объекты обладают дискретным спектром с ярко выраженной первой гармоникой. Если при определении функции рассеяния необходимо точное определение и расстояния, и величины почернения, то при измерениях ЧКХ частота штрихов известна и измерять нужно только величину почернения. Для этого выбирается обычно группа рядом расположенных штрихов, что позволяет легко исключить случайные отклонения от среднего.

Надо оговориться, что в ряде работ [49, 54—57] ЧКХ определяли через функцию рассеяния с пересчетом по формуле (8). Такой подход не обладает отмеченными преимуществами, так как вся информация получается при измерении функции рассеяния, а ЧКХ является лишь формой представления результата. Не очевидны также достоинства методов, в которых тест-объектом служат случайные структуры [58—60]. Такие структуры, как и единичные тест-объекты, обладают сплошным спектром. Поэтому в узких частотных полосах, применяемых при измерениях ЧКХ, мощность сигнала оказывается весьма небольшой и сравнимой с мощностью шумов (гранулярностью) испытуемых материалов. Вместе с тем следует признать, что измерения ЧКХ традиционными методами весьма трудоемки. Из-за нелинейности градационной характеристики фотографических слоев для нахождения ЧКХ фотоматериала после экспонирования и проявления необходимо проделать следующие операции:

- 1) фотометрирование изображения тест-объекта на исследуемом материале и регистрация результатов измерения;
- 2) промер изображения сенситометрического клина и построение характеристической кривой;
- 3) пересчет по характеристической кривой измеренных величин почернений на изображении тест-объекта в значения действующих экспозиций;
- 4) математическая обработка полученных величин действующих экспозиций.

Эти четыре операции, выполняемые последовательно, так или иначе имеют место во всех практически применяемых способах измерения ЧКХ фотографических материалов. Необходимость их отдельного и последовательного выполнения есть основная причина того, что эти измерения до последнего времени были столь трудоемки. Между тем непрерывно растущие требования введения контроля ЧКХ фотографических материалов как в процессе их разработки, так и в производстве могут быть удовлетворены только

при использовании высокопроизводительного метода измерений, основанного на автоматизации и совмещении всех его основных этапов. Автоматизация измерений и быстрота получения ЧКХ важны не только сами по себе, но потому, что позволяют исключить субъективные ошибки и незамедлительно повторить измерения в случае сомнительного результата.

Автоматизированный метод измерения ЧКХ фотографических материалов разработан в ГосНИИХИМФотопроекте [61—63]. Он основан на использовании аналоговых методов обработки результатов микрофотометрирования в реальном масштабе времени на всех стадиях, начиная от сигнала с фотоприемника до выдачи конечного результата. Основную идею этого метода можно сформулировать схемой: радиальная мира — непрерывное круговое сканирование — автоматическая линейаризация — автоматический частотный анализ. Такая схема позволяет достичь высокой производительности измерений за счет непрерывного автоматизированного учета нелинейности фотографического процесса и непрерывного частотного анализа. С другой стороны, достигается высокая надежность измерений за счет использования периодического тест-объекта с большим числом элементов и автоматической компенсации шумов, что в целом приводит к высокому отношению сигнал/шум на выходе системы.

Исходным моментом, определяющим возможности этого метода измерений, является выбор в качестве тест-объекта радиальной мира с коэффициентом модуляции около 0,5 и П-образным профилем штрихов. Вращающаяся радиальная мира позволяет получить непрерывный сигнал, необходимый для аналоговой обработки в реальном масштабе времени. Сама техника фотометрирования на вращающемся изображении радиальной мира значительно упрощается, так как с трудом поддающиеся автоматизации операции фокусировки и ориентации сканирующей щели в этом случае легко контролируются по максимуму сигнала на выходе. Дополнительным преимуществом является то, что поскольку для измерений гранулярности в химико-фотографической промышленности принят метод кругового сканирования, то применение для измерений ЧКХ тест-объекта с круговой симметрией обеспечивает методологическое и аппаратное единство измерений обеих фундаментальных характеристик фотографического слоя: частотно-контрастной характеристики и гранулярности.

Операция пересчета по характеристической кривой при измерениях ЧКХ по сути своей является нелинейным преобразованием, обратным тому, которое осуществляется в фотографическом процессе. В описываемой системе преобразование осуществляется в соответствии с выражением

$$H = \tau^{-1/\gamma}$$

(для обрабатываемых материалов γ считается отрицательной).

Преобразование в такой форме позволяет автоматически производить пересчет величины коэффициента пропускания образца τ в относительные величины действующих экспозиций H для большей части характеристической кривой. Исследования показали, что при коэффициенте модуляции мира, не превышающем 0,6, ожидаемая систематическая погрешность при работе на нижнем криволинейном участке, где появление погрешностей наиболее вероятно, не превышает 3—4%. Случайные погрешности измерения ЧКХ на отдельной частоте составляют около 2,5%.

Электрический сигнал со сканирующего устройства после линейаризации пропорционален уже не коэффициенту пропускания фотографического изображения, а экспозиции, вызвавшей его. Поэтому для автоматического Фурье-анализа сигнала от изображения мира с П-образным профилем штрихов используются линейные фильтры. При измерениях ЧКХ фотографических слоев используются линейные фильтры. При измерениях ЧКХ фотографических слоев еще важную функцию подавления шумов, вызванных фотографической гранулярностью. Фильтрация сигнала и усреднение его по большому числу штрихов (72 или 180) позволяет проводить измерения ЧКХ фотографических

слоев по радиальной мире с малыми геометрическими размерами сканирующей щели при отношении сигнал/шум, превосходящем достигаемое при применении гораздо более трудоемких традиционных методов. При этом описанный метод сочетает высокую производительность с точным следованием классической процедуре определения ЧКХ фотографических материалов по периодическому тест-объекту. Результатом измерения является реальная ЧКХ фотографического слоя, включающая как эффект светорассеяния в эмульсионном слое, так и действие процесса проявления.

Создание высокопроизводительного и надежного метода измерения ЧКХ фотографических слоев позволило за последние годы широко использовать его на макетной аппаратуре при исследованиях и разработках новых материалов с улучшенными резонансными характеристиками. На очереди стоит задача организации систематического контроля ЧКХ на выпускных испытаниях в промышленности. Решение этой задачи обуславливается в первую очередь серийным выпуском оптико-механической промышленностью приборов, реализующих описанную выше автоматизированную систему измерений ЧКХ фотографических слоев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Мороз. ДАН СССР, 41, 340 (1943); ЖТФ, 14, 251 (1944).
2. А. Katz. J. Opt. Soc. Amer., 38, 604 (1948).
3. Л. П. Мороз. Успехи научн. фотогр., 1, 135 (1951).
4. Н. Б. Блюмберг, Т. М. Засина. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 13, 340 (1968).
5. E. Jost. Photogramm. Engng, 29, 275 (1963).
6. P. D. Carman, R. A. F. Carruthers. J. Opt. Soc. Amer., 41, 305 (1951).
7. Д. А. Януш. Исследование оптических свойств природных объектов и их аэрофотографического изображения. Л., «Наука», 1970, стр. 128.
8. Д. А. Януш, С. Г. Слущка. X Межведомственное совещание по аэрофото съемке. Л., 1969.
9. G. C. Brock. Intern. Arch. Photogramm., XIII, 4, 5 (1961).
10. P. D. Carman, W. N. Charman. J. Opt. Soc. Amer., 54, 1121 (1964).
11. O. Sandvik. J. Opt. Soc. Amer., 16, 244 (1928); Photogr. J., 68, 313 (1928); Z. wiss. Photogr., 27, 60 (1929).
12. H. Frieser. Z. wiss. Photogr., 37, 261 (1938).
13. F. H. Perrin, J. H. Altman. J. Opt. Soc. Amer., 43, 780 (1953).
14. Н. И. Брейдо. Успехи научн. фотогр., 4, 111 (1955).
15. V. Blumova, J. Hrdlicka. Rev. optique, 36, 261 (1957).
16. E. Goldberg. Photogr. J., 36, 300 (1912).
17. G. Higgins, L. A. Jones. J. Soc. Motion Picture and Telev. Engrs, 58, 277 (1952).
18. G. Higgins, L. A. Jones. Phot. Soc. Amer. J., 19B, 55 (1953).
19. R. N. Wolfe, F. C. Eisen. J. Soc. Motion Picture and Telev. Engrs, 61, 590 (1953); J. Opt. Soc. Amer., 43, 914 (1952).
20. G. C. Higgins, R. N. Wolfe. J. Opt. Soc. Amer., 45, 121 (1955).
21. G. C. Higgins, R. N. Wolfe. J. Soc. Motion Picture and Telev. Engrs, 65, 26 (1956).
22. H. F. Nitka. Photogramm. Engng, 7, 190 (1956).
23. R. Müller. Photogr. Korresp., 93, 131 (1957).
24. C. L. Feldman, D. H. Hawkins. Phot. Sci. Engng, 3, 170 (1959).
25. Ю. К. Вуфанский, Ю. Н. Горозовский. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 6, 382 (1961).
26. G. Haase, H. Müller. Optik, 17, 3 (1960).
27. H. Frieser, H. G. Metz. Z. angew. Phys., 15, 184 (1963).
28. H. F. Gilmore. J. Opt. Soc. Amer., 57, 75 (1967).
29. Г. Г. Грибакин, Г. А. Истомина. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 12, 364 (1967).
30. Г. Г. Грибакин, Г. А. Истомина. Техника кино и телевид., № 12, 1 (1968).
31. I. I. De Palma, J. Gasper. Photogr. Sci. and Engng, 16, 181 (1972).
32. A. Bode, R. Reuter. Рефераты докладов Международного конгресса по фотографической науке, т. 1. Дрезден, 1974, стр. 162.
33. M. Scharf. Там же, стр. 160.
34. R. Reuter, F. Schmidt. Там же, стр. 164.
35. H. Frieser. Kinotechnik, 17, 167 (1935).
36. H. Frieser, H. Kramer. Photogr. Korresp., 102, 69 (1966).
37. A. Narath, G. Schimmel. Sci. et inds. Photogr., 23A, 280 (1953).
38. A. Narath, G. Schimmel. Sci. et inds. Photogr., 26, 345 (1955).
39. P. G. Powell. J. Photogr. Sci., 9, 312 (1961).
40. D. P. Paris. J. Opt. Soc. Amer., 51, 988 (1961).
41. К. В. Вендровский, Ю. С. Андреев, А. И. Вейцман. Техника кино и телевид., № 6, 18 (1970).
42. Г. А. Истомина, Г. Г. Грибакин. Ж.

- научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 15, 451 (1970).
43. Г. А. Истомина, З. Л. Петрушкина, Г. Г. Грибакин. Доклады Международного конгресса по фотографической науке (Москва, 1970). Секция D. М., Внешторгиздат, 1970, стр. 148.
 44. F. Perrin. J. Soc. Motion Picture and Telev. Engrs, 69, 151, 239 (1960).
 45. Ю. К. Вуфанский, Ю. Н. Горозовский. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 7, 290 (1962).
 46. R. A. Jones. Photogr. Sci. and Engng, 9, 355 (1965).
 47. R. A. Jones, J. F. Coughlin. Appl. Opt., 5, 1411 (1966).
 48. R. A. Jones. Appl. Opt., 7, 133 (1968).
 49. R. A. Jones, E. C. Jeadon. Photogr. Sci. and Engng, 13, 200 (1969).
 50. А. Н. Вейцман. Канд. дисс. М., НИКФИ, 1970.
 51. H. Fricke. Photogr. Kongress., 91, 69 (1955).
 52. Г. А. Истомина. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 10, 378 (1965).
 53. Г. А. Истомина. J. Signal. AM, 1, 7 (1973).
 54. F. Scott, R. M. Scott, R. V. Schack. Photogr. Sci. and Engng, 7, 345 (1963).
 55. R. A. Jones. Photogr. Sci. and Engng, 11, 102 (1967).
 56. Г. А. Истомина, Л. А. Сизинур. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 17, 467 (1972).
 57. Г. А. Истомина, Л. А. Сизинур. Там же, стр. 224.
 58. P. Hariharan. Доклады Международного конгресса по фотографической науке (Москва, 1970). Секция D. М., Внешторгиздат, 1970, стр. 152.
 59. H. T. Vishman. Photogr. Sci. and Engng, 18, 29 (1974).
 60. А. Н. Вейцман, С. А. Болгард, К. В. Вендровский. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 19, 438 (1974).
 61. К. В. Вендровский, Ю. С. Андреев, А. Н. Вейцман. Иконика. Пространственная фильтрация изображений, фотографические системы. М., «Наука», 1970, стр. 98.
 62. К. В. Вендровский, Ю. С. Андреев, А. Н. Вейцман. Доклады Международного конгресса по фотографической науке (Москва, 1970). Секция D. М., Внешторгиздат, 1970, стр. 144.
 63. К. В. Вендровский, А. Н. Вейцман. Рефераты докладов Международного конгресса по фотографической науке, т. 1. Дрезден, 1974, стр. 169.

II. ЖЕЛАТИНА В ФОТОГРАФИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Е. А. Зимкин

ИНЕРТНАЯ ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ЖЕЛАТИНА, ЕЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Одним из важнейших современных достижений технологии производства галогеносеребряных фотографических материалов является применение инертной желатины для изготовления фотографических эмульсий с введением в них сенсibilизаторов [1]. Пурадье отметил [2], что несмотря на превосходные результаты, достигнутые с активными желатинами, в эмульсионной технике все же постепенно перешли на применение инертных желатин.

Производство и использование инертной желатины в США становится заметным уже к началу 50-х годов [3]. Свидетельством успешного применения инертной желатины в фотографических эмульсиях могут служить патенты того времени, например патент на использование соединений палладия в качестве антиувеличивающих веществ и стабилизаторов для фотографических материалов [4]. Тогда же Штейгман [5] показал, что палладий, введенный в желатину, взаимодействует с ее сернистыми соединениями; впоследствии он уточнил [6], что при этом происходит инертнизация желатины. О различных способах инертнизации фотографической желатины писал и Келли [7], обращая внимание на эффективность обработки желатины окислителями, например надуксусной кислотой; но он отмечал, что фотографические свойства эмульсии, изготовленной на окисленной желатине, не воспроизводятся (по сравнению с исходной желатиной) даже при оптимальной сенсibilизации.

Европейская промышленность фотографических материалов осваивала инертную желатину несколько позднее, чем американская. Так, Глафкиде [8] упоминал в своем руководстве об инертной желатине, однако не придавал ей особого значения для изготовления фотографических эмульсий.

В 1959 г. появилась практически первая европейская публикация сотрудников фирмы «Геверт» [9] об опытах с инертной желатиной, а на конгрессе в Льеже [10] в том же году состоялась большая дискуссия по определению понятия «инертная желатина», не давшая, однако, по словам Берга [11], ясного ответа на поставленный вопрос.

В 1960-х годах для исследования фотографической желатины, особенно инертной, многое было сделано Международными рабочими группами (IAG), которые возглавлял Амманн-Брасс (Швейцария). Первая группа по определению тиосульфата в желатине была создана на конгрессе в Цюрихе в 1961 г. [12]. Вторая группа по изучению тормозителей в фотографических желатинах начала свою работу в 1965 г. [13]. Ведущие желатиновые фирмы «Русселло-Кульман» (Франция), «Лайнер энд Санс» (Великобритания), «Пон Брюле» (Бельгия), «Кайнд энд Нокс» (США) и другие предоставили в распоряжение рабочих групп образцы желатин: для первой — с разным содержанием сернистых соединений, а для второй — с различным количеством тормозителей. Было установлено, что в желатинах с малым содержанием сернистых сенсibilизаторов содержится мало и тормозителей, и наоборот, т. е. такие желатины относятся к типу инертных.

Перед изыскателями — сотрудниками лабораторий различных фирм Европы, США и Японии [12, 13] — были поставлены задачи: во-первых, разработать стандартную методику определения тиосульфата в фотографической желатине и, во-вторых, изучить природу и методы определения тормозителей в ней. По методике определения тиосульфата участники работы не пришли к единому мнению [12], вероятно, потому, что предложенные методы анализа, даже подграфические, оказались недостаточно чувствительными для определения малых количеств тиосульфата в инертных желатинах [14, 15], и еще, возможно, из-за трудностей идентификации именно тиосульфата при определении сернистых соединений, например, по реакции с ионами серебра [16] или фотографически [16, 17], а также по Фейглю [14, 18].

Тормозители созревания фотоэмульсии, содержащиеся в желатинах, в основном относятся к нуклеиновым кислотам и продуктам их химических превращений [19, 20]; в их составе находятся пуриновые (аденин) и пиримидиновые основания. Для оценки тормозящей способности желатины Амманн-Брасс [21] разработал метод, основанный на определении изменения мутности хлоросеребряной эмульсии во время ее созревания, причем для инертных желатин наиболее пригодным оказался вариант методики «F».

На способе Амманн-Брасса основан ряд упрощенных методов оценки тормозящих свойств желатин (например, [22, 23]), но не все они равноценны: так, методика японского стандарта JAGI [24], по которой определяется только одно значение мутности в подкисленной эмульсии, уже подверглась справедливой критике [25], да и сами японские специалисты показали [26], что характеристика торможения резко меняется в зависимости от величины pH среды. Количественное определение нуклеиновых кислот или, например, аденина по методу [27] или [23], разумеется, условно, так как в желатинах содержится смесь нуклеиновых кислот с продуктами их химических превращений [20]. Для определения нуклеиновых кислот в фотографических желатинах предложены методы подграфический (по аденину) [28] или калориметрический (по лейтозу) [29], последние условно применяются в исследованиях. Однако подграфический метод оказался недостаточно чувствительным для анализа инертных желатин, так как в одних и тех же образцах JAGI наблюдается значительная разница в результатах определения аденина, выполненном в разных лабораториях [29].

Тормозящие действие желатин на созревание фотографической эмульсии можно быть оценено, по Бекуневу [30], по ответной реакции фотоэмульсии на введение в нее стабилизаторов. Например, тиосульфат. Значения отклика методики были подтверждены в ряде опытов [19, 31]. Таким образом, характеристика торможения в ряде случаев может быть оценена по реакции на введение в эмульсию стабилизаторов, проявляющихся в снижении скорости созревания подосветки эмульсии [32]. Обобщенные данные о влиянии различных веществ на торможение созревания эмульсии приведены в таблице 1.

пониженной плотности вуали [42], содержали в 1,5—2 раза меньше «альдегидов», чем вуалирующие желатины. Вопрос о механизме золотой сенсibilизации и роли желатины в этом процессе, видимо, еще нуждается в дальнейшей экспериментальной разработке.

Таким образом, инертными желатинами, при некоторой условности данного термина, можно считать те, которые содержат (не более): активной серы 1,4—1,8 мг/кг [28], тормозителей 0—6 мг/кг в расчете на аденин [39] и восстановителей типа SO_2 0—20 мг/кг [40]. Кроме того, по дополнению Руссело [41], с инертными желатинами могут быть получены фотографические эмульсии с золотой сенсibilизацией при минимальном расходе сенсibilизирующих соединений (сернистых соединений, золота и др.), обладающих высокой светочувствительностью при пониженной плотности вуали.

Известно, что инертные желатины проще всего получают из костного сырья после продолжительной золки оссеина [3, 42], причем применение фосфорной кислоты вместо соляной для нейтрализации сырья перед выплавлением из него желатины способствует получению продукта с меньшим вуалирующим действием. Последнее, вероятно, связано не столько с природой кислоты, как таковой, сколько с повышенным значением pH нейтрализации (около 5 против 3—3,5), обычным в случае использования соляной кислоты.

Инертная желатина, изготавливаемая Казанским фотожелатиновым заводом, позволяет синтезировать высокочувствительные фотографические эмульсии с хорошей сохраняемостью сенситометрических показателей [43, 44], часть которых приведена в таблице. В этом заключается одно из существенных преимуществ инертной желатины. При использовании активных желатин избыток сернистых сенсibilизаторов не расходуется полностью во время химического созревания фотографической эмульсии и оставшиеся сернистые соединения оказываются источником образования вуали при хранении фотоматериалов [45].

Сохраняемость сенситометрических показателей фотопленки, изготовленной на активной и инертной желатинах

Сенситометрический показатель	Исходные данные		Данные через год	
	активная желатина	инертная желатина	активная желатина	инертная желатина
Светочувствительность, единицы ГОСТ	470	460	260	370
Оптическая плотность вуали	0,14	0,14	0,35	0,18

Хорошие результаты по сохраняемости, приведенные в таблице, получены не только потому, что инертная желатина была изготовлена из оссеина с длительной золкой и применением фосфорной кислоты для нейтрализации, но также из-за меньшего количества сенсibilизаторов, использованных в эмульсии (тиосульфата примерно в 2 раза, а роданида золота — в несколько раз по сравнению с эмульсией на активных желатинах [43] при практически одинаковом количестве введенного стабилизатора).

За последние годы число исследований фотографических свойств желатины сокращается, но расширяется изучение ее физико-механических характеристик, особенно природы студнеобразования [46]. Но ряд вопросов, относящихся прежде всего к свойствам инертных желатин, остается невыясненным. Продолжается изучение адсорбционного слоя желатины на галогениде серебра [47]. Плодотворными оказались представления о хемосорбции желатины в результате взаимодействия ее с поверхностными ионами серебра [48]. По исследованиям Нарата и Гундлаха [49], взаимодействие желатины с ионами серебра начинается в момент эмульсификации, когда по предположению авторов возникают центры кристаллизации галогенидов серебра непо-

средственно у так называемых «неупорядоченных» участков желатиновых макромолекул, где находятся аминокислотные остатки с реакционноспособными боковыми группами, образующими желатинаты серебра. На поверхности галогенида серебра наиболее прочными являются соединения типа внутрикомплексных солей ионов серебра с остатками аспарагиновой кислоты [50], а также метионина, гистидина и некоторых других. Эти реакции, особенно первая, являются, по всей вероятности, основными, и они не препятствуют образованию дополнительных и менее прочных связей между желатиной и галогенидом серебра, зависящих в сильной степени от условий среды: величины pH, соотношения концентраций и т. п.

Прочность связи желатины с поверхностью галогенида серебра подтверждалась неоднократно [51]. Как показали Фаттузо и Коппо [52], на поверхности эмульсионного микрокристалла желатина создает заряд, направляющий фотоэлектроны от поверхности в глубину кристалла. Влияние адсорбционного слоя желатины на галогениды серебра успешно исследуется Власовым и Мейкляром [53]. Показано действие желатины на ионную проводимость бромистого серебра, по которой можно оценивать тормозящие свойства желатины [33, 54].

Изучение поведения ряда фотографически активных соединений в эмульсии привело к предположению, что их действие, по всей вероятности, связано с вытеснением желатины с поверхности эмульсионных микрокристаллов. Это можно сказать о таком стабилизаторе, как триазаиндолицин [55, 56], о поверхностно-активных веществах типа замещенных сульфоянтарных кислот [57], о полиэтиленгликолях [58, 59] и о других соединениях, способных при соответствующих условиях образовывать комплексы типа хелатов с поверхностными ионами серебра на AgHal, вытесняя при этом в какой-то степени желатину.

Задачи, касающиеся непосредственно инертной желатины: определение малых количеств сернистых сенсibilизаторов и установление их химической природы в желатине, определение восстановителей, их роли при золотой сенсibilизации фотоэмульсий. Были сделаны обзоры по указанным вопросам [2, 60]. Нами был разработан новый метод переменноточковой полярографии с высокой чувствительностью, позволяющий определять весьма малые количества тиосульфата в инертных желатинах [61]. Этот метод сделал возможным также точное определение пентахлорфенола в инертных желатинах [62], дезинфицирующего вещества, применяемого в производстве фотографической желатины. На переменноточковых полярограммах, кроме волны тиосульфата, наблюдались еще и другие волны, по которым было сделано предположение о наличии в инертных желатинах тиосульфата и сульфита в связанной форме. О возможности существования подобных соединений в желатине сообщал Круммэнэрль [63]. Их можно отнести к «белковой сере» Беерсмана и Боржинона [64].

Дальнейшее исследование инертной желатины методом переменноточковой полярографии позволит, вероятно, выяснить ряд вопросов, касающихся ее фотографических свойств.

Фотоэмульсионная техника на основе инертной желатины оказалась более прогрессивной и плодотворной, чем технология, основанная на принципе — для каждой эмульсии своя желатина, отдельная или в композиции. Инертные желатины могут применяться в химическом созревании с соответствующими сенсibilизаторами, а также использоваться для разбавления уже готовой концентрированной фотографической эмульсии перед ее полицией. При разной технологии их применения желатины могут несколько различаться по своим свойствам.

Применение инертных желатин позволяет стандартизировать процесс изготовления фотографических эмульсий, сократить ассортимент желатин и предельно упростить замену желатин в фотографической эмульсии. Инертная желатина открывает широкие перспективы для использования различных способов сенсibilизации и стабилизации фотографических материалов. На-

ряду с применением различных органических стабилизаторов и антиуалирующих веществ, взаимодействующих с ионами серебра, становится эффективным использование соединений палладия, ртути и других веществ, вступающих в реакции с сернистыми соединениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Миз, Т. Джеймс. Теория фотографического процесса. Л., «Химия», 1973, стр. 122.
2. J. Pouradier. J. Signal AM, 3, 209 (1975).
3. J. Cohen. Photogr. Sci. Amer. J., 19B, 105 (1953).
4. E. Kodak Co. Пат. США 2472627 (1949); 2472631 (1949); 2552229 (1951); 2566245 (1951); 2566263 (1951).
5. A. Steigmann. Sci. et inds fotogr., 22, 441 (1951).
6. A. Steigmann. Sci. et inds fotogr., 31, 177 (1960).
7. W. Kelly. J. Photogr. Sci., 16, 6 (1958).
8. P. Glafides. Chimie photographique. Paris, Publ. Paul Montel, 1957.
9. P. Faclens, H. Borginon. Photogr. Korresp., 95, 83 (1959).
10. Scientific Photography. Proc. Intern. Colloq. Held Liège 1959. New York — Oxford, Pergamon Press, 1962, p. 320.
11. W. F. Berg. Ibid., p. 599.
12. H. Ammann-Brass. Chemie, 18, 255 (1964).
13. H. Ammann-Brass. Restrainers in photographic gelatins. Fribourg, Lab. Photogr. Chem. and Technol., 1971, preface.
14. W. J. Timson, P. O. Kliem, A. E. Steigmann, W. D. Kelly. Photogr. Sci. and Engng, 10, 270 (1966).
15. J. W. Janus, D. R. Nellist. J. Photogr. Sci., 15, 270 (1967).
16. G. H. Nawn. Photogr. Sci. and Engng, 12, 108 (1968).
17. В. А. Бекунов. Труды НИКФИ, 35, 5 (1960).
18. H. Ammann-Brass. Photogr. Korresp., 106, 22 (1970).
19. J. Pouradier. Sci. et inds fotogr., 38, 189 (1967).
20. J. Pouradier, A. Rondeau. 6th Conference of Scientific applied photography, t. 2. Budapest, Hungarian Optical, Acoustical and Filmtechnical Society, 1972, p. 3.
21. H. Ammann-Brass. Photogr. Korresp., 106, 5, 22 (1970).
22. J. H. Reindorp. Цит. по [13, стр. 6].
23. О. В. Пясецкая, В. А. Бекунов. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 17, 434 (1972).
24. Testing methods for photographic gelatin (PAGJ Method). Japan, Commission on testing methods for photographic gelatin, 1964, p. 12.
25. H. Ammann-Brass. Photogr. Korresp., 106, 5 (1970).
26. I. Ohno, H. Irie. Рефераты докладов Международного конгресса по фотографической науке, т. 2. Дрезден, 1974.
27. H. Ammann-Brass. J. Photogr. Sci., 20, 37 (1972).
28. P. S. Gordon, E. D. Swann. J. Photogr. Sci., 9, 109 (1961).
29. J. Pouradier, M. C. Gadet, A. Rondeau. Sci. et inds. Photogr., 39, 42 (1968).
30. V. A. Bekunov. Scientific Photography. Proc. Intern. Colloq. Held Liège 1959. New York—Oxford, Pergamon Press, 1962, p. 290.
31. D. J. Cash. J. Photogr. Sci., 20, 223 (1972).
32. G. Russell. J. Photogr. Sci., 15, 151 (1967).
33. Е. А. Зимкин, В. Б. Мезанова, Ю. П. Смирнов, И. А. Ястребова. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 20, 378 (1975).
34. Е. А. Зимкин. Успехи научн. fotogr., 16, 130 (1972).
35. P. Faclens. J. Signal AM, 3, 239 (1975).
36. P. Faclens. Photogr. Korresp., 104, 137 (1968).
37. A. Steigmann. Brit. J. Photogr., 105, 144 (1958).
38. В. А. Бекунов, С. И. Пароник, Л. Н. Пьяиков, О. В. Пясецкая. Тезисы докладов III Международного симпозиума по фотографической желатине. Казань, изд. Казанского фотожелатинового завода, 1972, стр. 36.
39. J. W. Janus, D. R. Nellist. J. Photogr. Sci., 15, 145 (1967).
40. W. Timson, A. Steigmann, G. Nawn, W. Kelly. Photogr. Sci. and Engng, 10, 281 (1966).
41. A. Rousselot. La Gelatin Photographique. Lecture, 1971; цит. по [2].
42. Е. А. Зимкин, В. Ф. Ключевич, Е. Е. Гаранина и др. Труды ГосНИИХИМФотопроекта, 12, 36 (1973).
43. Е. А. Зимкин, М. А. Поплавская, Т. В. Сидорова, Н. В. Макаров. Там же, стр. 44.
44. В. О. Иванов, П. Н. Залесняк, Р. Х. Хабидулина, М. А. Вейнберг. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 19, 216 (1974).
45. F. W. Mueller. International congress of photographic science. Tokyo, 1967. Invited lecture.
46. D. R. Nellist. J. Photogr. Sci., 23, 32 (1975).
47. T. J. Maternaghan, R. H. Ottewill. J. Photogr. Sci., 22, 279 (1974).
48. Е. А. Зимкин, В. Ф. Ключевич. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 10, 397 (1965).
49. A. Narath, D. Gundlach. Photogr. Korresp., 105, 53, 69, 93 (1969).

50. Е. А. Зимкин, В. Ф. Ключевич. Доклады Международного конгресса по фотографической науке (Москва, 1970). Секция А, В., М., Внешторгиздат, 1970, стр. 83.
51. R. Berendsen, H. Borginon. J. Photogr. Sci., 16, 194 (1968).
52. E. Fattuzzo, S. Corro. J. Photogr. Sci., 20, 43 (1972).
53. В. Г. Власов, П. В. Мейклар. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 19, 218 (1974).
54. Ю. П. Смирнов. Там же, стр. 224.
55. E. J. Birr, C. Bartolotto, G. Cibrario, M. Gandino. J. Photogr. Sci., 17, 91 (1969).
56. Е. А. Зимкин, В. Ф. Ключевич. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 18, 486 (1973).
57. Е. А. Зимкин, В. Ф. Ключевич, Н. В. Уварова, Т. Н. Крестовников. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 21, 50 (1976).
58. Iutaka Inabna. Photogr. Sci. and Engng., 18, 138 (1974).
59. Е. А. Зимкин, В. Ф. Ключевич, Т. М. Мошкина. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 21, 208 (1976).
60. J. Pouradier. Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 817.
61. Е. А. Зимкин, В. М. Гороховский, Н. А. Калиновская, Г. Л. Коган. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 20, 427 (1975).
62. Е. А. Зимкин, В. М. Гороховский, Н. А. Калиновская, Г. Л. Коган, В. М. Черепнев. Там же, стр. 44.
63. T. Krummengerl. Wissenschaftliche Photographie. Ergebn. Intern. Konf. Wiss. Photogr., Köln, 1956. Darmstadt — Wien, Helwich, 1958, S. 195.
64. J. Beersmans, H. Borginon. Scientific Photography. Proc. Intern. Colloq. Held. Liège 1959. New York—Oxford, Pergamon Press, 1962, p. 334.

Г. И. Бурдыгина, П. В. Козлов

ОСОБЕННОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ ЖЕЛАТИНЫ

Структурные особенности желатины, ее полезные свойства в фотографических слоях, а также недостатки желатины, вызывающие необходимость поиска методов модификации ее физико-механических свойств, достаточно подробно описаны в работе [1]. Высокая чувствительность свойств желатины к изменению температуры и влажности окружающей среды, повышение хрупкости ее при потере основного количества воды нередко приводят к затруднениям при использовании желатины в изделиях, эксплуатируемых в неблагоприятных температурно-влажностных условиях. Эти недостатки желатины особенно сильно проявляются в многослойных киноплёночных материалах, в которых тонкий желатиновый фотослой в определенных условиях способствует их преждевременному разрушению [2—4]. Это вызывает необходимость в разработке таких методов модификации физико-механических свойств желатины, которые обеспечили бы стабильность этих свойств независимо от изменения внешних температурно-влажностных условий.

Физико-механические свойства желатины могут быть улучшены различными способами, используемыми обычно для модификации свойств жесткоцепных полимеров [5, 6]. Наиболее простым и широко распространенным способом улучшения физико-механических свойств полимерных веществ является физико-химическая модификация путем введения в них низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений. За последние несколько десятилетий теоретические аспекты и практические пути реализации методов физико-химической модификации полимеров претерпели существенную эволюцию, которая привела к получению модифицированных полимерных материалов, обладающих нередко уникальными свойствами, не возникающими при использовании любых других способов модификации. Так, например, именно физико-химическая модификация позволила снизить в десятки раз

вязкость расплавов полимеров [7], повысить (также в десятки раз) сопротивляемость резин утомлению [8] и, наконец, получить ударопрочные полимерные материалы [9—11]. Это разрешило некоторые практически важные технические задачи.

Под физико-химической модификацией свойств полимеров следует понимать целенаправленное изменение их свойств, обусловленное одновременным изменением состава системы и ее структуры без протекания химических реакций между компонентами системы [12]. К физико-химической модификации полимеров, как известно, относятся два основных технологических приема: а) образование смесей из полимера и низкомолекулярного вещества [5]; б) образование смесей из высокомолекулярных соединений [6, 13].

Рассмотрим на примере желатины оба эти приема, приводящие в конечном итоге к различным механизмам получения модифицирующего эффекта. Обоснования выбора методов, позволяющих оценить эффективность модификации свойств полимеров и, в частности, свойств желатиновых слоев в кинофотоматериалах, подробно обсуждены в [1]. Поэтому в связи со специфической направленностью данной работы эффект модификации свойств желатины мы будем оценивать по изменению ударопрочности и усадочных свойств желатиновых пленок, а также по величине понижения температуры конформационного перехода в желатине, макроскопически проявляющегося в сверхсокращении образца ($T_{сск}$).

МОДИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕЛАТИНЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Модификация свойств желатины путем введения в нее низкомолекулярных веществ, т. е. пластификация желатины, как и любого жесткоцепного полимера, должна приводить к повышению ее эластических свойств, снижению температурных переходов из одного физического состояния в другое, а также к изменению других физико-механических характеристик [5].

Желатина является полимером с ярко выраженным жесткоцепным характером строения структурных элементов. Об этом свидетельствует тот факт, что даже при нормальных температурно-влажностных условиях желатина проявляет только хрупкий разрыв и обладает сопротивляемостью ударным воздействиям в 2—3 раза меньшей, чем, например, ацетат целлюлозы, являющийся также жесткоцепным полимером [14, 15]. Более того, в противоположность синтетическим полимерам и тому же ацетату целлюлозы желатина и при нагревании в пределах стеклообразного состояния не обнаруживает вынужденно-эластических или пластических деформаций, а проявляет только хрупкое разрушение [14]. Все это объясняется тем, что в желатине, как ни в одном другом полимере, чрезвычайно сильно развито межмолекулярное взаимодействие, обусловленное ее химическим строением. Поэтому пластификация желатины путем введения в нее низкомолекулярных пластифицирующих веществ должна была бы приводить, прежде всего, к понижению межмолекулярного взаимодействия в желатине, т. е. к повышению подвижности ее структурных элементов. Повышение же подвижности последних на любом уровне структурной организации должно неизбежно изменять весь комплекс физико-механических свойств желатины в твердом состоянии. Однако накопленный в последние десятилетия экспериментальный материал показывает, что поведение желатины в ряде случаев существенно отличается от поведения других природных и синтетических полимерных стекол. Это относится, главным образом, к влиянию пластифицирующих веществ на изменение температурных переходов и механических свойств желатины, в частности ее сопротивляемости ударным механическим воздействиям.

Анализ результатов пластификации желатины низкомолекулярными веществами различной химической природы показывает, что большинство из них приводит к снижению $T_{сск}$ желатины [16]. При этом характер изменения концентрационных зависимостей $T_{сск}$ желатины в общем виде аналогичен

изменению температуры стеклования полимеров при введении в них ограниченно совмещающихся низкомолекулярных пластификаторов. Однако эффект пластификации желатин, оцениваемый величиной снижения $T_{\text{стек}}$, существенно зависит от химического строения и молекулярных размеров вводимых в нее низкомолекулярных соединений, а также от количества и расположения содержащихся в них полярных групп [16].

Найденные для желатин закономерности изменения ее $T_{\text{стек}}$, за исключением некоторых случаев [17], не подчиняются правилу равных мольных концентраций Журкова [18]. Это, по-видимому, объясняется наличием в желатине специфической коллагеноподобной спиральной структуры, температуру разрушения которой и характеризует величина $T_{\text{стек}}$. Действительно, растворители желатин (например, этиленгликоль, диметилсульфоксид, формамид, этилендиолгидрин [19]) практически не снижают ее $T_{\text{стек}}$ либо вследствие необратимых структурных превращений макромолекул желатин, протекающих под действием этих веществ в растворах, либо в результате специфических свойств самого вещества (например, этиленгликоля), проявляющего способность к внутримолекулярному связыванию через водородную связь [19]. В то же время именно в этом случае $T_{\text{стек}}$ желатин должна была бы снижаться пропорционально количеству введенных в нее веществ хотя бы до определенного концентрационного предела их совместимости с желатиной в твердом состоянии. Следовательно, по совместимости желатин с различными низкомолекулярными веществами не всегда возможно судить о влиянии их на $T_{\text{стек}}$ желатин, т. е. об изменении такой практически важной характеристики желатин, как ее теплостойкость [20].

Что касается влияния низкомолекулярных веществ на тепловую усадку желатиновых пленок при нагревании их до температуры 120°C , то, как показали экспериментальные результаты [16], концентрационные зависимости изменения тепловой усадки желатин, как правило, идентичны концентрационным зависимостям изменения $T_{\text{стек}}$. Этот факт представляет большой самостоятельный интерес, так как указанная выше аналогия наблюдается для процессов, имеющих, как известно, различную природу. Действительно, $T_{\text{стек}}$ характеризует температуру конформационного перехода макромолекул желатин спираль — клубок, а тепловая усадка желатин до 120°C вызвана десорбцией из нее воды [21]. Тем не менее влияние низкомолекулярных веществ на обе эти характеристики желатин носит, по существу, одинаковый характер. Так как практические задачи пластификации желатин сводятся обычно к стремлению уменьшить ее тепловую усадку без изменения теплостойкости (о механических свойствах будет сказано ниже), то, как следует из изложенного выше, этот технологический прием физико-химической модификации желатин не всегда может обеспечить получение желаемого эффекта.

Как известно, при пластификации жесткоцепных полимеров путем введения в них низкомолекулярных веществ изменяется весь комплекс физико-механических свойств этих полимеров в стеклообразном состоянии. При этом, как правило, снижаются модуль упругости, предел вынужденной эластичности, прочность при растяжении полимерных веществ и повышаются их эластические свойства. Пластификация жесткоцепных полимеров приводит также к повышению их сопротивляемости ударным механическим воздействиям [22, 23].

Ударные методы испытания полимерных материалов позволяют, на наш взгляд, особенно ярко выявить пластифицирующий эффект, поскольку в этих условиях не успевают осуществляться (даже самые быстрые релаксационные процессы в жесткоцепных полимерах; последние хрупко разрушаются в результате образования быстро растущей трещины [15]). Поэтому повышение ударной прочности желатиновых пленок при их пластификации может быть только результатом модифицирующего эффекта от вводимых в желатин низкомолекулярных веществ, повышающих подвижность структурных элементов желатин и тем самым облегчающих протекание релаксационных процессов.

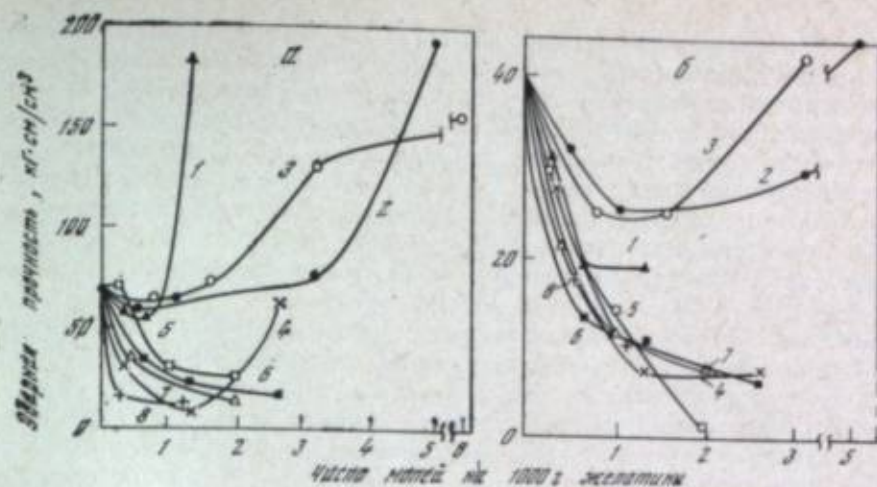
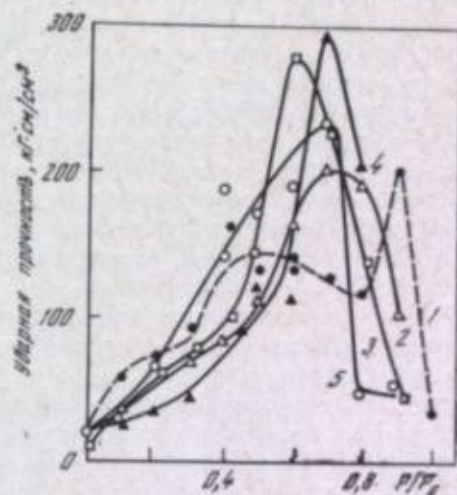


Рис. 1. Зависимость ударной прочности желатиновых пленок от концентрации низкомолекулярных веществ в условиях относительной влажности воздуха 65% (а) и 0% (б)

1 — триэтиламин; 2 — глицерин; 3 — этиленгликоль; 4 — глицерин; 5 — родановый калий; 6 — мочевины; 7 — резорцин; 8 — водный калий

Рис. 2. Зависимость ударной прочности желатиновых пленок от упругости паров воды в воздухе (P/P_0)

1 — желатина (без добавок); 2—5 — желатина с глицерином (20%), мочевиной (20%), триэтиламин (20%) и этиленгликолем (30%) соответственно



Более того, показатель ударной прочности желатиновых слоев кинофотоматериалов является еще и важной эксплуатационной характеристикой таких материалов [1]. При оценке эффекта пластификации желатин многие авторы обычно используют физико-механические характеристики, получаемые при низкоскоростных методах испытания (в частности, динамометрические). Между тем известно, что при низких скоростях механических воздействий даже хрупкая желатина (в частности, глобулярная) в соответствующих условиях может проявлять высокую деформируемость [24].

Для правильной оценки эффекта пластификации следует учитывать влагосодержание пластифицированной желатин [1]. Зависимость пластифицирующего эффекта низкомолекулярных веществ от влажностных условий окружающей среды приведена на рис. 1, а, б [16]. Как видно из этих рисунков, ударопрочностные свойства желатиновых пленок находятся в прямой зависимости от влагосодержания системы желатина — низкомолекулярное вещество. Изучение сорбционных свойств этих систем показало, что увеличение ударной прочности желатиновых пленок наблюдается только в том случае, когда введенное в них низкомолекулярное вещество способно повысить влагосодержание всей системы по сравнению с влагосодержанием желатин без добавок. Многие вещества понижают ударную прочность желатин даже в условиях нормальной относительной влажности окружающего воздуха (65%).

Проведенные нами в последнее время систематические исследования сопротивляемости желатиновых пленок ударным механическим воздействиям

во всем интервале упругости паров воды ($P/P_0 = 0 \div 1,0$) [25], а также аналогичные исследования пластифицированных желатиновых пленок [26] показали отчетливую зависимость указанных выше свойств желатины от ее влагосодержания (рис. 2). Оптимальные ударопрочностные свойства самой желатины в пределах ее стеклообразного состояния (см. рис. 2, кривая Г) соответствуют содержанию воды в ней $\sim 12\%$ ($P/P_0 \approx 0,4$). Понижение влагосодержания желатины приводит к почти пропорциональному понижению и ее ударной прочности. Экстремальная зависимость ударопрочностных свойств желатины наблюдается при переходе ее из стеклообразного в высокоэластическое ($P/P_0 = 0,8 \div 0,9$) и затем вязкотекучее ($P/P_0 = 0,9 \div 1,0$) состояние при соответствующем повышении влагосодержания желатины [25].

Указанные на рис. 2 низкомолекулярные вещества обладают различной сорбционной способностью по отношению к воде и различной природой взаимодействия с желатиной. Мы не случайно привели пример с глицерином и этиленгликолем в качестве пластификаторов желатины; им посвящено наибольшее количество опубликованных исследований, так как сложилось мнение, что пластифицирующий эффект глицерина и подобных ему гигроскопических веществ основан на способности их либо удерживать воду в желатине, либо ее заменять. Как видно из рис. 2, зависимость ударной прочности пластифицированных желатиновых пленок от упругости паров воды во всех случаях имеет экстремальный характер. В условиях пониженной относительной влажности окружающего воздуха (до $P/P_0 = 0,5 \div 0,6$) все исследованные низкомолекулярные вещества, даже при концентрациях их 20%, не проявляют пластифицирующий эффект: ударная прочность таких пленок ниже или находится на уровне ударной прочности желатиновых пленок без добавок. И только при определенном влагосодержании систем ($P/P_0 = 0,5 \div 0,8$), соответствующем, как и для самой желатины, $\sim 12\%$ воды, наблюдается пластифицирующий эффект низкомолекулярных веществ с проявлением обычных для пластификации полимеров закономерностей [26]. При этом вызывает интерес то обстоятельство, что этот минимум воды, необходимый для проявления пластифицирующего эффекта, не зависит от типа вводимого в желатину низкомолекулярного вещества (например, глицерина, триэтиленгликоля, мочевины). Следовательно, при влагосодержании системы желатины — низкомолекулярное вещество ниже $\sim 12\%$ ударная прочность такой системы зависит от количества воды, а не от содержания пластификатора (до крайней меры, до 20%-ной его концентрации). При повышении влагосодержания системы выше этого критического уровня наблюдается уже зависимость ударной прочности от концентрации пластифицирующего низкомолекулярного вещества и от его типа (например, зависимость величины максимума ударной прочности) [26].

Таким образом, введение в желатину взаимодействующей с ней низкомолекулярных веществ, способных понижать влагосодержание желатины, блокируя ее полимерные группы, приводит к ухудшению ударопрочностных свойств желатиновых пленок во всем рабочем интервале относительных влажностей воздуха (до $P/P_0 < 0,5$), соответствующем стеклообразному состоянию пластифицированной желатины.

МОДИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕЛАТИНЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

В последнее время получила широкое распространение модификация физико-механических свойств полимеров путем введения в них высокомолекулярных веществ [6, 13, 15]. Созданием двух- и трехкомпонентных смесей полимеров при оптимальном их соотношении осуществляются процессы усиления каучуков пластиками и упрочнения хрупких полимеров каучуками. Так, были получены ударопрочные полистирол, поливинилхлорид и другие пластики путем введения в них частиц каучука — правякаой или смешанной [6].

С целью модификации физико-механических свойств желатины, в частности желатиновых слоев кинофотоматериалов, были предложены и исследованы различные полимерные соединения, такие, как полиэтиленгликоли и их производные [27—29], полиуретаны [30], алифатические предельные полиоксиспирты [31], производные поливинилового спирта, латексы натурального [32] и синтетических каучуков [33—38]. Модифицирующий эффект полимерных веществ авторы большинства указанных выше работ оценивали динамометрическим методом и в условиях нормальной влажности окружающей среды. И только в работе [38] показано повышение ударной прочности киноплочных материалов при введении в желатиновый фотослой латексов. Более подробно было изучено [26, 39, 40] модифицирующее действие полиэтиленгликолей и других полимерных веществ на физико-механические свойства желатины, в частности на ее сопротивляемость ударным механическим воздействиям.

Рассмотрение действия гомологического ряда полиэтиленгликолей [40] показывает, что если олигомерные полиэтиленгликоли уменьшают тепловую усадку и теплоустойкость желатины, подобно низкомолекулярным веществам, то полимерные полиэтиленгликоли незначительно влияют на эти характеристики желатины. Что же касается влияния высокомолекулярных соединений на сопротивляемость желатиновых пленок ударным механическим воздействиям, то для всех исследованных систем желатина — синтетический полимер [39, 40] наблюдается повышение их ударной прочности. При этом концентрационные зависимости изменения ударной прочности желатиновых пленок имеют экстремальный характер с наличием на кривых максимума, величина которого и положение по шкале концентраций зависит от химической природы [39] и молекулярного веса [40] полимерного вещества.

Введение в желатину полимерных веществ приводит к значительному повышению ударной прочности желатиновых пленок даже при низком их влагосодержании. В качестве примера на рис. 3 приведены кривые зависимости изменения ударной прочности желатиновых пленок, модифицированных полиэтиленгликолями различного молекулярного веса, от упругости паров воды окружающего воздуха [26]. Исследования сорбционной способности самих полиэтиленгликолей, а также желатиновых пленок, содержащих последние, показали, что эффект повышения ударной прочности таких систем связан только с их собственной спецификой и не определяется специфическими особенностями желатины.

Подробное изучение взаимодействия желатины с гидрофильными полимерными неэлектролитами на примере полиэтиленгликолей [39] показало, что модифицирующий эффект этих соединений обусловлен образованием микрорегетерофазной системы желатина — синтетический полимер. В таких системах ассоциаты гидрофильных полимеров или частицы латексов гидрофобных полимеров, составляющие дисперсную фазу, выполняют роль зародышей трещинообразования [41], распространяющегося от магистральных трещин, проходящих в жесткой желатиновой матрице при ударных воздействиях, и тем самым способствуют поглощению энергии удара [6, 14]. Именно поэтому все концентрационные зависимости ударной прочности систем желатина — полимер проходят через максимум, соответствующий той критической

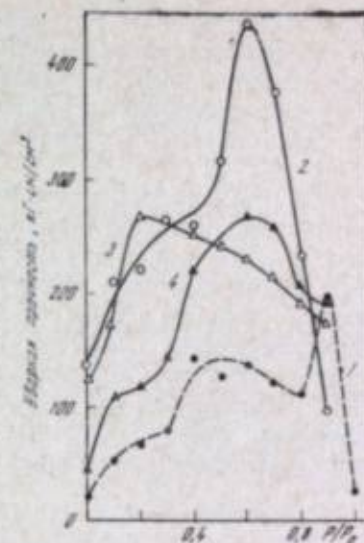


Рис. 3. Зависимость ударной прочности желатиновых пленок от упругости паров воды в воздухе (P/P_0)

1 — желатина без добавок; 2—4 — желатина с полиэтиленгликолями: мол. вес 300 (20%), 3000 (5%) и 40000 (0,1%) соответственно

концентрации модифицирующего полимера, которая обеспечивает оптимальную степень микрорасслаивания системы. Естественно, что эта критическая концентрация полимера зависит от его молекулярного веса и условий приготовления желатиновых пленок. К этому сводится и роль воды в повышении ударопрочностных свойств систем желатина — полимер (см. рис. 3) [28, 39, 40].

Действительно, максимум ударной прочности желатиновых пленок, содержащих полиэтиленгликоли, соответствует такому влагосодержанию системы, которое также обеспечивает оптимальную степень ее микрорасслаивания. Было замечено, что чем выше влагосодержание системы, тем ниже концентрационный предел ее расслаивания и при более низкой концентрации модифицирующего полимера наблюдается максимум ударной прочности. Следовательно, при модификации желатины полимерными веществами интервал влажностных условий, в котором желатиновые пленки обладают повышенными ударопрочностными свойствами, может быть сдвинут практически до относительной влажности воздуха 0%.

Одной из основных эксплуатационных характеристик физико-механических свойств फिल्मовых материалов является показатель сопротивляемости их ударным механическим воздействиям [1, 42]. Это определяется тем, что в процессе эксплуатации फिल्मовых материалов последние подвергаются в аппаратах с зубчатыми фильмопротяжными трактом многократным ударным воздействиям. Максимально приблизив условия испытания फिल्मовых материалов к условиям их использования, можно правильно оценить их эксплуатационную прочность. Это особенно важно для материалов с желатиновым слоем, обладающим в неблагоприятных температурно-влажностных условиях высокой хрупкостью и низкой сопротивляемостью ударным механическим воздействиям.

Задача получения ударопрочных желатиновых слоев сводится к получению такой системы, которая поглощала бы значительную часть энергии удара при возникновении в материале множества микротрещин [6, 15]. Такая картина наблюдается, например, в полимерных стенках, модифицированных каучуком, когда каучук способен релаксировать напряжения впереди растущей трещины. Немодифицированная желатина в условиях ударных воздействий крупно разрушается в результате мгновенного распространения магистральных трещин без образования микротрещин.

Переход желатины в высокоэластическое состояние при повышении ее влагосодержания или при введении в нее низкомолекулярных веществ создает условия для релаксации напряжений в процессе ударного воздействия, что и приводит к повышению сопротивляемости удару. Введение в желатину полимерных веществ, образующих с ней микрогетерофазную систему, также приводит к благоприятным условиям для образования многочисленных микротрещин, снимающих напряжения впереди растущей магистральной трещины. Как тот, так и другой путь физико-химической модификации желатины может привести к получению достаточно высоких значений ударной прочности желатиновых пленок и слоев. В этом заключается общность между модифицированной желатиной низко- и высокомолекулярными веществами. Отличие есть между ними и принципиальные различия, которые и определяют целесообразность и целесообразность применения каждого из этих путей для модификации желатины, используемой в кинофотоматериалах.

Высокие ударопрочностные свойства желатины, модифицированной низкомолекулярными веществами, соответствуют той области влажности, в которой желатина находится в высокоэластическом состоянии, когда практически используются желатиновые пленки и слои не представляется возможным вследствие их повышенной деформативности и липкости. В то же время во всем рабочем интервале влажности воздуха ($P/P_s < 0,5$) соответствующим стеклообразному состоянию модифицированной желатины, наблю-

дается понижение ее сопротивляемости ударным воздействиям при введении в желатину взаимодействующих с ней низкомолекулярных веществ, способных уменьшать ее влагосодержание [26]. Это обстоятельство, а также способность низкомолекулярных веществ понижать теплостойкость желатины, ставит под сомнение целесообразность использования подобных веществ для модификации физико-механических свойств желатины, используемой в фотографических слоях кинофотоматериалов, хотя для желатиновых изделий, которые не подвергаются ударным механическим воздействиям, такой путь модификации свойств желатины может быть полезным.

Естественно, что более перспективен способ модификации желатины высокомолекулярными веществами, основанный на создании микрогетерофазных систем и свободный от такой строгой влажностной зависимости. С учетом многообразия возможностей варьирования различными факторами при получении таких полимерных систем этот способ может привести к созданию желатиновых композиций с заданным комплексом физико-механических свойств. Модификация свойств желатины введением в нее высокомолекулярных веществ представляет особый интерес еще и потому, что такая гетерофазная система, обладая повышенными ударопрочностными свойствами, характеризуется отсутствием изменения теплостойкости [39, 40] и модуля упругости, которые практически остаются на уровне значений, соответствующих желатиновой матрице.

Для кинофотоматериалов этот факт имеет немаловажное значение, так как в процессе эксплуатации они подвергаются термическим воздействиям и претерпевают значительный поверхностный износ фотослоя, зависящий, естественно, от его жесткости. Между тем пластификация желатинового фотослоя низкомолекулярными веществами, как правило, приводит к понижению модуля упругости слоя и тем самым может способствовать его износу. Однако в случае модификации желатины полимерными веществами имеются некоторые ограничения, связанные с опасностью возникновения мутности в желатиновых пленках и слоях, что также имеет существенное значение для кинофотоматериалов. Во избежание этого недостатка, обусловленного макрорасслаиванием полимер-полимерной смеси, следует выбирать условия (например, состав композиции), соответствующие восходящей ветви экстремальной зависимости ударной прочности системы от факторов, приводящих к помутнению, т. е. макрорасслаиванию.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Коллов, Г. И. Бурдигина, И. М. Фридман, Ж. Ф. Мотенева, Л. М. Яришева. Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинофотогр., 17, 59, 228 (1972).
2. И. М. Фридман. Продление жизни кинофильма. М., Госкиноиздат, 1944.
3. П. В. Коллов, И. М. Фридман. Труды НИКФИ, 7, 184 (1947).
4. И. М. Фридман. Успехи науч. фотогр., 16, 185 (1972).
5. П. В. Коллов. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 650 (1964).
6. Многокомпонентные полимерные системы. Под ред. Г. Ф. Голда. М., «Химия», 1974.
7. Г. Б. Андрианова, В. А. Каргин. ДАН СССР, 183, 587 (1968).
8. Е. В. Рязцова, З. Ф. Жарикова, З. Я. Берестникова, В. А. Каргин, П. Ф. Баденков. ДАН СССР, 187, 1343 (1969).
9. К. Frieze. Plaste und Kautschuk, 18, 881 (1971).
10. G. Pohl, K. Gruber, E. Faeger. Plaste und Kautschuk, 19, 255 (1972).
11. G. V. Bucknell. Brit. Plast., 40, 84, 118 (1967).
12. Н. В. Михайлов. Высокомолек. соед., А13, 395 (1971).
13. В. И. Кузнецов. Докт. дисс. М., Ин-т тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, 1973.
14. И. М. Фридман, Л. И. Зелкина, Г. И. Бурдигина, П. В. Коллов. Настоящий сборник, стр. 120.
15. И. Уорд. Механические свойства твердых полимеров. М., «Химия», 1975.
16. Ж. Ф. Мотенева, Г. И. Бурдигина, И. М. Фридман, П. В. Коллов. Высокомолек. соед., А16, 1113 (1974).
17. Г. И. Бурдигина, И. М. Фридман, П. В. Коллов, В. А. Каргин. Высокомолек. соед., А11, 632 (1969).
18. С. Н. Журиков. ДАН СССР, 47, 493 (1945).
19. J. Q. Umberger. Photogr. Sci. and Engng, 11, 385 (1967).
20. Г. И. Бурдигина, И. М. Фридман, П. В. Коллов, В. А. Каргин. Доклады Международного конгресса по фото-

- графической науке (Москва, 1970). Секция В. М., Внешторгпат, 1970, стр. 246.
21. Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, В. А. Каргин. Высокомолекуляр. соед., А11, 118 (1969).
 22. Т. Аалфрей. Механические свойства высокополимеров. М., ИЛ, 1952.
 23. К. Тиниус. Пластификаторы. М.—Л., «Химия», 1964.
 24. E. Braddury, C. Martin. Proc. Roy. Soc., A214, 183 (1952).
 25. Г. И. Бурдыгина, Ж. Ф. Мотенева, Э. З. Файнберг, П. В. Козлов. ДАН СССР, 231, 116 (1976).
 26. Г. И. Бурдыгина, Ж. Ф. Мотенева, Н. П. Краснова, П. В. Козлов. Высокомолекуляр. соед., А19, 932 (1977).
 27. С. М. Левин, О. К. Смирнов. Хим. наука и пром., 4, 629 (1959).
 28. Н. В. Макаров, С. М. Левин, А. М. Чураева и др. Успехи научн. фотогр., 11, 85 (1966).
 29. K. M. Milton. Пат. США 2860980 (1958); 2904434 (1959); K. M. Milton, F. Spangler. Пат. США 3033680 (1962); J. F. Suter. Пат. США 3164560 (1965).
 30. D. Dieterich, O. Bayer, W. Himmelman, H. Ulrich. Англ. пат. 1066489 (1967).
 31. Ch. P. Albus, D. E. Sargent. Пат. США 3042524 (1962); J. W. H. Faber, W. F. Fowler. Пат. США 3411913 (1968).
 32. Ю. М. Манжак, К. С. Богомолов, И. Ф. Разоренова. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 18, 380 (1973).
 33. J. A. Kemp. Англ. пат. 955061 (1964); Gevaert Photogr-Prod. Belgian Co. 1053043 (1966); Agfa—Gevaert. Англ. пат. 1161619 (1969).
 34. R. F. Ofstead, St. P. Minn. Пат. США 3507661 (1970); Пат. США 3632534 (1972); Изобр. за рубежом, № 4 (1974); Agfa—Gevaert. Пат. США 3791857 (1974).
 35. Франц. пат. 2181027 (1974); Изобр. за рубежом, № 26 (1974).
 36. Японск. пат. 9304 (1972); Изобр. за рубежом, № 8 (1972).
 37. Л. М. Яришева. Канд. дисс. МГУ, 1975.
 38. Р. С. Виктимиров, Л. Г. Виктимирова, Т. М. Мошкина и др. Техника кино и телевид., № 2, 36 (1975).
 39. О. К. Бойко. Канд. дисс. МГУ, 1975.
 40. Г. И. Бурдыгина, Ж. Ф. Мотенева, О. К. Бойко, П. В. Козлов. Колл. ж., 37, 9 (1975).
 41. M. Matsuo. Polymer Eng. Sci., 9, 206 (1969); 10, 253 (1970).
 42. И. М. Фридман, Ж. Ф. Мотенева, Г. И. Белорусец, М. Г. Мазурин. Труды НИКФИ, 55, 5 (1968).

И. М. Фридман, Л. И. Зенкина, Г. И. Бурдыгина, П. В. Козлов

КОНСТРУКЦИОННЫЙ МЕТОД МОДИФИКАЦИИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ЖЕЛАТИНОВЫЕ СЛОИ

Кинофильмовые материалы представляют собой многослойные пленочные системы, состоящие из слоев, различных по своей природе и физико-механическим свойствам (гидрофобные эфирцеллюлозные или полиэфирные подложки и гидрофильный желатиновый фотослой). Ранее было показано [1—4], что, несмотря на сравнительно небольшую толщину желатинового слоя, его роль в формировании некоторых физико-механических свойств всей многослойной системы в неблагоприятных температурно-влажностных условиях является определяющей. В условиях эксплуатации кинофильмовые материалы подвергаются значительным механическим и термическим воздействиям. Эти воздействия приводят к возникновению в них сложно-напряженного состояния, обусловленного, в основном, отсутствием корреляции между свойствами слоев, составляющих такие многослойные материалы.

Одним из способов модификации физико-механических свойств пленочных материалов является конструкционный метод. Под конструкционным методом модификации следует понимать целенаправленное формирование физико-механических свойств многослойной пленочной системы подбором слоев с необходимым комплексом свойств при учете масштабного фактора без изменения химического состава и структуры отдельных составляющих систему слоев.

Применительно к кинофотоматериалам такой метод включает возможность полной замены хрупкого желатинового слоя на слой из синтетических полимеров. Правильный выбор заменителя желатины с точки зрения его физико-механических свойств в этом случае может быть основан на знании закономерностей поведения многослойных пленочных систем в зависимости от свойств и соотношения толщин составляющих их полимерных слоев в широком интервале температурно-влажностных условий.

Другой возможный путь конструкционного метода модификации физико-механических свойств двухслойных пленочных систем (в частности, систем из ацетатцеллюлозной подложки и желатинового слоя) заключается в введении в них дополнительных поверхностных либо промежуточных слоев, обладающих надлежащим комплексом механических свойств [5, 6]. С практической точки зрения этот путь улучшения свойств кинопленочных материалов, по-видимому, более приемлем по сравнению со способом полной замены желатины в фотослоях, так как к синтетическим полимерам, используемым в качестве заменителей желатины, предъявляется ряд специфических требований. Такие полимеры должны обладать не только определенными физико-механическими характеристиками, но и нести в себе основные функции желатины, обеспечивающие получение необходимых фотографических свойств. Весь многолетний опыт поиска заместителей желатины для фотослоев различных типов кинофотоматериалов свидетельствует о том, что эта задача является весьма сложной.

Тем не менее анализ научной литературы показал, что работы в направлении поиска синтетических заменителей желатины продолжаются во всем мире [7—14]. К сожалению, эти работы в основном ограничиваются исследованием фотографических свойств слоев, содержащих синтетические полимеры, и не рассматривают их физико-механические свойства. Однако, как уже указывалось выше, проблема улучшения физико-механических свойств многослойных кинопленочных систем, содержащих желатиновые слои, является не менее важной и нуждается также в установлении необходимых требований к физико-механическим свойствам синтетических заменителей желатины.

Конструкционный метод модификации свойств полимерных пленочных материалов находит широкое применение в различных областях промышленности [15—19]. Действительно, путем сочетания двух или более полимерных слоев можно получать комбинированные пленочные материалы практически с любыми заданными физико-механическими свойствами. Кинопленочные же материалы, являясь многослойными уже по своей природе в силу специфики их назначения, требуют особого подхода к применению конструкционного метода модификации их физико-механических свойств. Это вытекает, прежде всего, из особенностей технологии получения кинофотоматериалов и необходимости сохранения определенного уровня фотографических свойств. Поэтому для изыскания наиболее рационального и технологичного способа конструкционной модификации кинопленочной системы необходимо провести систематические исследования по влиянию тонких полимерных слоев на физико-механические свойства двух- и трехслойных систем, основным слоем в которых остается подложка, используемая в фильмо-материалах (эфирцеллюлозная или полиэфирная).

Изучение поведения таких систем при различных температурах и влажности окружающего воздуха позволит определить физико-механические параметры тонких полимерных слоев, обеспечивающие стабильность эксплуатационных характеристик многослойной системы в целом в неблагоприятных температурно-влажностных условиях. В данной работе делается попытка обобщить накопленный экспериментальный материал для целенаправленного выбора метода конструкционной модификации многослойных кинофильмовых материалов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были двухслойные и трехслойные пленки из полимеров (характеристика приведена в табл. 1).

1. Двухслойные пленки: АЦ — желатина, АЦ — ПВА, АЦ — ВХАН, АЦ — казеин, АЦ — ЖМЭАК.

2. Трехслойные пленки с промежуточным слоем из синтетического полимера: АЦ — ХСПЭ — желатина и АЦ — МХ — желатина.

3. Трехслойные пленки АЦ — желатина с поверхностным слоем из синтетического полимера: АЦ — желатина — ДММА, АЦ — желатина — КМАК, АЦ — желатина — ЖМЭАК, АЦ — желатина — ЖБАК (10), АЦ — желатина — ЖБАК (60), АЦ — желатина — ХСПЭ и АЦ — желатина — МХ.

Двух- и трехслойные пленочные системы получали путем нанесения растворов указанных выше полимеров различной концентрации на подложку из АЦ или на желатиновый слой с помощью специально приспособленной поливочной машины.

Во всех случаях толщина АЦ-подложки составляла 140 мкм, толщина желатинового слоя в трехслойных системах 15 ± 2 мкм. Адгезия между слоями, оцениваемая методом косого разрыва, была удовлетворительной независимо от толщины слоев.

Исследование динамометрических свойств пленочных материалов и внутренних термических напряжений в них проводили на приборе УМПП-1 [22]. Скорость растяжения образцов составляла 4 мм/мин. Сопротивление пленок продолжению раздира изучали в широком интервале температур на динамометре со скоростью раздира надрезанного образца 100 мм/мин по методике, описанной в работе [23].

Испытание на ударную прочность проводили на маятниковом копре при комнатной и повышенной (70° С) температурах.

Таблица 1
Характеристика полимеров

Полимер	Условное обозначение	$T_c, ^\circ\text{C}$	$E, \text{кг/мм}^2$	Промышленное обозначение
Ацетатцеллюлоза	АЦ	130	312	
Желатина	—	~210	320	
Казеин	—	—	—	
Поливинилацетат	ПВА	30	118	
Сополимер винилиденхлорида (80%) и акрилонитрида	ВХАН	19	—	СВН-80
Полидивинилметилметакрилат	ДММА *	48	—	
Привитый сополимер казеина (20%) и метилакрилата (80%)	КМАК *	146	—	МТ-2
Привитый сополимер желатин и бутилакрилата (10%)	ЖБАК (10)	210[20]	$205 \pm 17[21]$	
Привитый сополимер желатин и бутилакрилата (60%)	ЖБАК (60)	~190[20]	—	
Привитый сополимер желатин и метоксиэтилвинилгидролевого эфира акриловой кислоты (50%)	ЖМЭАК	—	—	КФ-2142
Сополимер метилакрилата с хлорпреном (30%)	МХ *	42	—	МХ-30
Хлорсульфированный полиэтилен	ХСПЭ	—	—	Хайпадон

* Для получения равномерных покрытий из сополимеров КМАК, МХ и ДММА в их водные эмульсии были введены добавки желатин в количестве соответственно 30:1 ($T_c=165^\circ$), 6,6:1 и 7:1 ($T_c=158^\circ$ С).

Исследование сопротивления пленок многократному изгибу проводили на фальцере WRM. При этом фиксировали число двойных изгибов образца до его разрушения.

Все образцы пленок перед испытанием кондиционировали при комнатной температуре и относительной влажности воздуха (ϕ) 65% (не менее 2 суток) и 0% (не менее 6 суток).

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХСЛОЙНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ

Двухслойные пленочные системы с желатиновым слоем

Физико-механические свойства многослойных пленочных систем в условиях термического и механического воздействий находятся в непосредственной зависимости как от изменения физико-механических свойств отдельных слоев, входящих в состав комбинированных материалов, так и от физических и химических процессов, протекающих на границе раздела слоев. Известно, что одной из причин понижения прочностных свойств многослойных пленочных систем являются внутренние напряжения, возникающие в них уже при формировании в силу специфики получения пленок на твердых подложках, и далее — в условиях их эксплуатации под влиянием различных температур и механических нагрузок [24—26]. Внутренние напряжения в таких системах могут возрастать до значений, соизмеримых с их прочностью, в результате чего может происходить разрушение материала. Поскольку термические напряжения, являющиеся частью внутренних напряжений в системе, задаются разностью деформации ее отдельных слоев, прочностные свойства многослойных систем при тепловых воздействиях будут зависеть от согласованности поведения составляющих систему слоев в этих условиях. Очевидно, большие различия в деформационных свойствах слоев в многослойных системах могут приводить к их преждевременному разрушению.

Проведенные исследования температурной зависимости изменения линейных размеров АЦ- и желатиновых пленок и составленной из них двухслойной пленочной системы с помощью метода линейной дилатометрии показали, что в каждом температурном интервале поведение системы и отдельных слоев различно (рис. 1) [27]. Из приведенного графика видно, что температурные переходы в системе АЦ — желатина практически совпадают с температурными переходами свободной желатиновой пленки. Полученные результаты показали, что индивидуальные пленки, входящие в систему АЦ — желатина, обладают неравновесной структурой. Это приводит в большинстве случаев в условиях термических воздействий к частично или полностью необратимой усадке этих пленок.

Исключение составляет температурный интервал от 0 до -100° С, в котором каждый из составляющих систему слоев как при нагревании, так и при охлаждении изменяется равномерно и практически на одну и ту же величину, определяемую коэффициентом линейного расширения материалов. Естествен-

Таблица 2
Изменение линейных размеров пленок (в %) в широком интервале температур

Тип пленки	Температура, $^\circ\text{C}$					
	0+(-100)	(-100)+0	30+0	0+30	30+120	120+200
АЦ	-0,47	+0,54	-0,15	+0,08	-0,14	-11,4
Желатина	-0,47	+0,52	-0,63	+0,01	-3,7	-2,1
АЦ — желатина	-0,62	+0,57	-0,15	+0,06	-0,88	-3,0

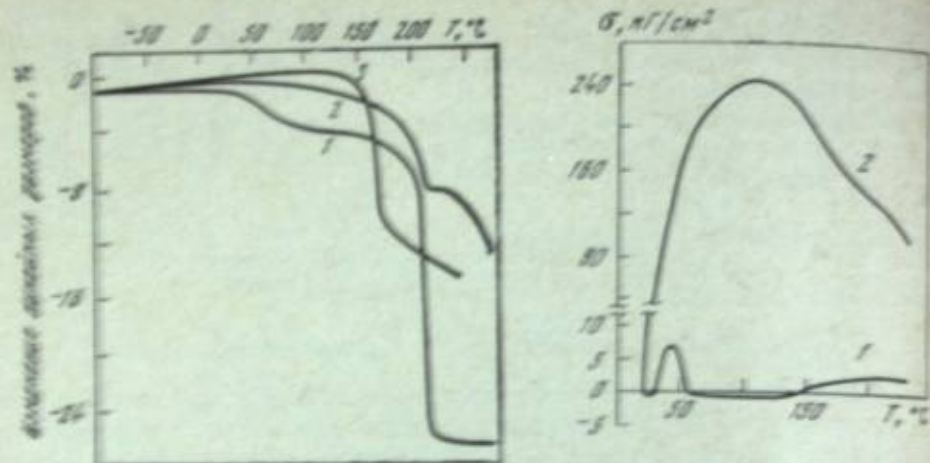


Рис. 1. Температурная зависимость изменения линейных размеров пленок из желатина (1), АЦ (2) и системы АЦ — желатина (3)

Рис. 2. Температурная зависимость внутренних напряжений (σ) пленок из АЦ (1) и желатина (2)

но, что в этом интервале температур термические напряжения в двухслойной системе возникать не должны и прочностные свойства таких систем будут зависеть только от корреляции температурной зависимости изменения механических свойств слоев, входящих в эти системы. В то же время при нагревании индивидуальных пленок в интервале температур от 0 до 200°С нет ни одного температурного участка, где бы изменение линейных размеров этих пленок было бы идентично (табл. 2).

В системе АЦ — желатина каждый из слоев с повышением температуры будет ограничивать изменение линейных размеров соседнего слоя, в результате чего в двухслойной системе в целом будут возникать термические напряжения.

Изучение внутренних напряжений в желатиновых и АЦ-пленках в широком интервале температур показало, что в желатиновой пленке в отличие от АЦ-пленки значительные упругие напряжения развиваются до 130°С (рис. 2).

Температурные зависимости модулей упругости пленок из АЦ и желатина (табл. 3, рис. 3) свидетельствуют о существенном различии жесткости этих полимерных материалов в интервале температур от 20 до 220°С. Если модуль упругости АЦ-пленки с повышением температуры (до $T_c = 140^\circ\text{C}$) постепенно понижается, то модуль упругости желатиновой пленки до 70°С повышается, по-видимому, вследствие сильной контракции пленки при удалении из нее воды [28], а затем изменяется уже сравнительно немного.

Во всем интервале температур модуль упругости желатиновой пленки существенно превышает модуль упругости пленки из АЦ. Диаграммы растяжения пленок из АЦ и желатина также показывают резко отличное поведение

Таблица 3

Температурная зависимость модуля упругости (ν в $\text{кг}/\text{мм}^2$) индивидуальных пленок

Тип пленки	Температура, °C						
	20	70	100	120	150	200	220
АЦ	312	284	187	117	—	—	—
Желатина	321	442	293	290	260	257	239

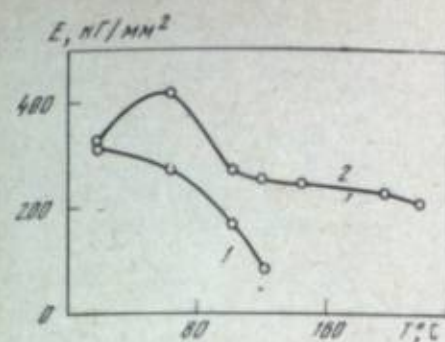
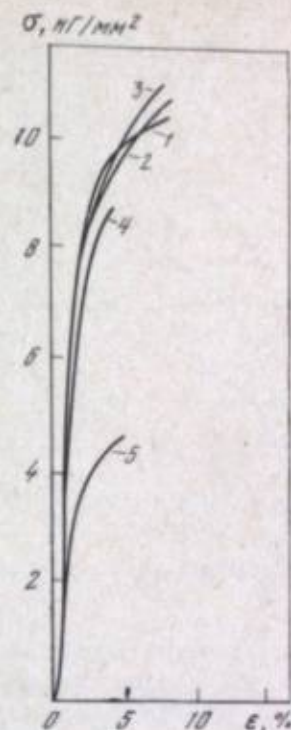


Рис. 3. Температурная зависимость модуля упругости (E) пленок из АЦ (1) и желатина (2)

Рис. 4. Зависимость напряжения (σ) от деформации (ϵ) желатиновой пленки при различных температурах испытания (°C):

1 — 20; 2 — 70; 3 — 100; 4 — 150; 5 — 220



этих пленок в широком интервале температур в условиях малых скоростей (4 мм/мин) механического нагружения (рис. 4, 5). Как видно из приведенных кривых, желатиновой пленке свойственно хрупкое разрушение во всем интервале температур, в то время как АЦ-пленка обнаруживает эластические деформации, увеличивающиеся с повышением температуры. Сравнение сопротивляемости АЦ- и желатиновой пленок раздиру в широком интервале температур (при скорости раздира 100 мм/мин) показывает отсутствие корреляции и в этой характеристике указанных пленок (рис. 6). Если энергия раздира АЦ-пленки увеличивается с повышением температуры вплоть до температуры стеклования пластифицированной АЦ-пленки, то энергия раздира желатина в этом интервале температур не изменяется и остается чрезвычайно низкой, практически равной нулю. Пленки из АЦ и желатина обладают также различной способностью сопротивляться ударным механическим воздействиям, что следует из данных табл. 4.

Как видно из приведенных в табл. 4 данных, ударная прочность желатиновых пленок в несколько раз ниже ударной прочности АЦ-пленки и в противоположность последней сильно зависит от температурно-влажностных условий испытания.

Таким образом, приведенные выше результаты исследований показывают, что основные слои, формирующие кинофильмовые материалы, по-разному реагируют на термические и механические воздействия. Действительно,

Таблица 4

Ударная прочность ($\text{кг}\cdot\text{см}/\text{см}^2$) АЦ- и желатиновой пленок

Тип пленки	$\phi = 65\%$			
	$\epsilon = 65\%$		$\epsilon = 0\%$	
	20° C	70°	20°	70° C
АЦ	210	235	170	250
Желатина	70	25	40	15

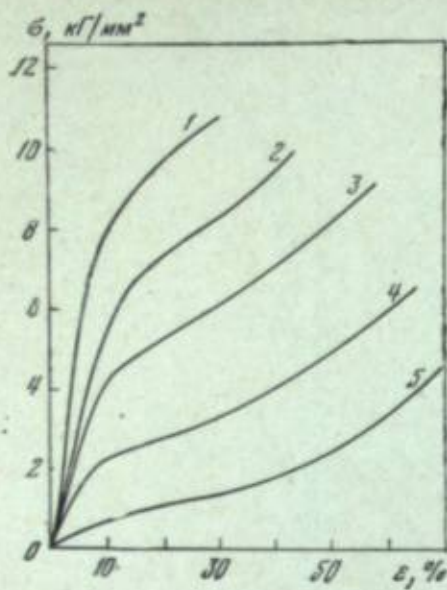
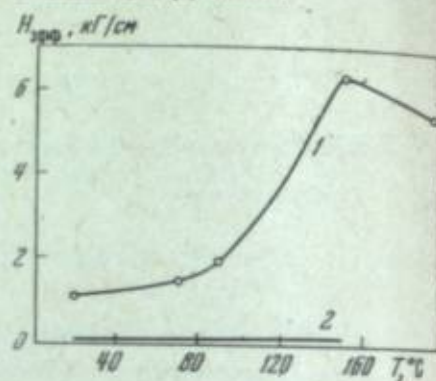


Рис. 5. Зависимость напряжения (σ) от деформации (ϵ) АЦ-пленки при различных температурах испытания ($^{\circ}\text{C}$):

1 — 20; 2 — 70; 3 — 100; 4 — 120; 5 — 150

Рис. 6. Температурная зависимость энергии разрыва ($H_{\text{разр}}$) АЦ- (1) и желатиновой (2) пленок



если желатиновые пленки обладают чрезвычайно низкой деформируемостью и сопротивляемостью раздиру, а также повышенной хрупкостью, то АЦ-пленки проявляют в том же интервале температур достаточно высокие эластические свойства. Исследованные пленки обладают также различной чувствительностью их физико-механических свойств к изменению влажностных условий окружающей среды. Все это приводит к тому, что в системе, составленной из указанных двух слоев, при изменении температурно-влажностных условий должны возникать значительные внутренние напряжения. Такие напряжения будут приводить, естественно, к получению хрупких свойств многослойных пленок. Это предположение хорошо согласуется с полученными данными по механическим свойствам двухслойной системы АЦ — желатина, составленной из слоев, обладающих, как было выше показано, резко различными физико-механическими свойствами.

На рис. 7, 8 приведены температурные зависимости разрывной прочности и удлинения при разрыве модельной пленочной системы АЦ — желатина в сравнении с пленками из АЦ и желатины. Если при комнатной температуре прочность такой системы близка к прочности АЦ-пленки, то в условиях тепловых воздействий прочность системы АЦ — желатина становится значительно ниже прочности составляющих эту систему слоев. Что касается разрывного удлинения системы АЦ — желатина в условиях тепловых воздействий (см. рис. 8), то до 100 $^{\circ}\text{C}$ деформируемость системы резко падает, приближаясь к величине разрывного удлинения свободной желатиновой пленки, а затем повышается симбатно удлинению в этих же условиях АЦ-подложки. Такое повышение деформируемости системы при нагревании ее выше 100 $^{\circ}\text{C}$ объясняется, по-видимому, образованием микротрещин в желатиновом слое [4, 29], вызванным резким повышением напряжений в нем в этом интервале температур. При этом система начинает деформироваться так, как это соответствует свойствам самой АЦ-пленки. Однако более низкая величина разрывного удлинения системы по сравнению с АЦ-пленкой, так же как и пониженная прочность системы, могут являться следствием катастрофически быстрого разрастания микротрещин в желатиновом слое, что приводит к нарушению сплошности АЦ-подложки и, следовательно, ускоренному разрушению всей системы в целом [4.] Аналогичные результаты показали испытания двухслойной системы АЦ — желатина в сравнении с индивидуальными пленками в условиях ударных механических воздействий (табл. 5).

Из приведенных данных видно, что ударная прочность двухслойной системы АЦ — желатина также определяется свойствами желатинового слоя, как

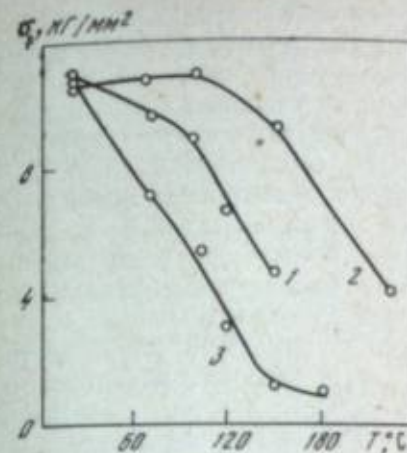


Рис. 7. Температурная зависимость разрывной прочности (σ_p) пленок из АЦ (1), желатины (2) и системы АЦ — желатина (3)

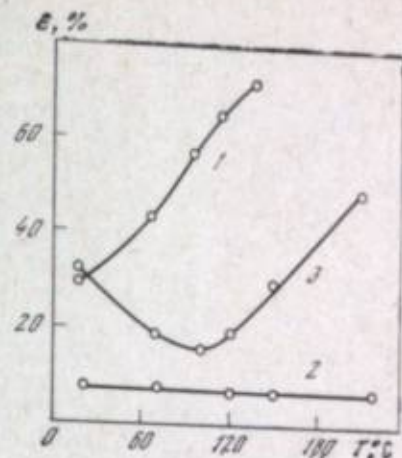


Рис. 8. Температурная зависимость разрывного удлинения (ϵ) пленок из АЦ (1), желатины (2) и пленочной системы АЦ — желатина (3)

наиболее чувствительно реагирующего на повышение температуры или понижение относительной влажности окружающей среды. В условиях повышенной температуры (70 $^{\circ}\text{C}$) и низкой влажности воздуха (0%) ударная прочность системы АЦ — желатина уменьшается тем сильнее, чем больше толщина желатинового слоя. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными ранее [4]. При нанесении на АЦ-подложку казеинового слоя, близкого по своим физико-механическим характеристикам к желатиновому слою, ударная прочность такой системы оказывается довольно низкой и аналогичной ударной прочности системы АЦ — желатина (при сопоставимых толщинах желатинового и казеинового слоев) в условиях повышенной температуры и пониженной влажности окружающей среды. В этих условиях казеиновый слой снижает ударную прочность АЦ-подложки в 2—6 раз (см. табл. 5). Более того, в отличие от желатины отрицательное влияние казеинового слоя на ударную прочность двухслойной системы проявляется даже при нормальных температурно-влажностных ($t = 20^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 65\%$) условиях (см. табл. 5).

Более сильное влияние желатинового слоя наблюдается в случае двухслойной системы на полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) подложке, прочность которой понижается во всех исследуемых температурно-влажностных условиях (рис. 9) [4].

Таблица 5
Механические свойства двухслойных пленочных систем

Тип пленки	Толщина поверхностного слоя, мм	Ударная прочность, кг·см/см²				Число двойных изгибов	
		$\varphi = 65\%$		$\varphi = 0\%$		$\varphi = 65\%$	$\varphi = 0\%$
		20° C	70°	20°	70° C	30° C	
АЦ — желатина	6	175	127	176	81	—	—
	10	187	37	42	45	—	—
	15	200	35	35	33	47	8
	20	178	38	33	31	—	—
	25	168	32	42	29	—	—
АЦ — казеин	15	74	40	29	—	—	—

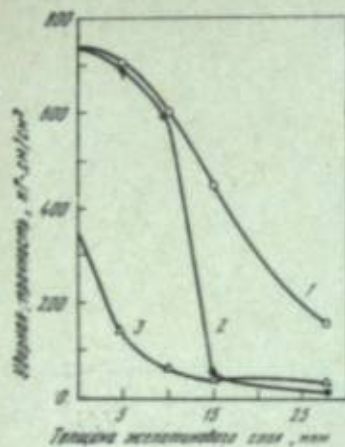


Рис. 9. Ударная прочность системы ПЭТФ — желатина в зависимости от толщины желатинового слоя [4]

1 — 20°; 2 — 70°; 3 — (-50 °С)

В пленочной системе, состоящей из слоев жесткоцепных полимеров (например, АЦ и желатина) с различными физико-механическими свойствами, возникают внутренние напряжения, которые не имеют возможности релаксировать в силу жесткости цепей макромолекул этих полимеров и поэтому не позволяют полностью проявиться собственным свойствам полимеров.

Двухслойные пленочные системы со слоями из синтетических полимеров

С целью выяснения влияния поверхностных слоев на формирование физико-механических свойств двухслойных пленочных систем были изучены системы на АЦ-подложке, где хрупкий желатиновый слой заменен на полимерные слои, резко различающиеся по своим физико-механическим свойствам: АЦ — ПВА, АЦ — ВХАН, АЦ — ЖМЭАК. Ранее проведенные исследования температурной зависимости изменения линейных размеров двухслойных систем АЦ — ПВА и АЦ — ВХАН и отдельных слоев, составляющих эти системы, показали, что поведение этих пленочных систем приближается к поведению наиболее жесткой для данных систем АЦ-подложки [30]. В этом случае внутренние напряжения, возникающие при тепловом воздействии в системах АЦ — ПВА и АЦ — ВХАН вследствие различий в усадочных свойствах отдельных слоев, будут легко релаксировать благодаря высокой гибкости макромолекул таких каучукоподобных (ВХАН) и термопластичных (ПВА) полимеров. Действительно, исследование термических внутренних напряжений в пленках из ПВА и ВХАН показало практически полное отсутствие таких напряжений в интервале 20—150 °С.

Диаграммы растяжения пленок из ПВА и ВХАН показывают, что такие пленки в отличие от желатиновых пленок при данной скорости растяжения в условиях комнатной температуры не разрушаются даже при удлинении на 100% от первоначальной длины (рис. 10). Пленки из ВХАН проявляют только высокоэластическую деформацию, причем для развития этой деформации требуется незначительное усилие, а для пленок из ПВА характерна кривая с максимумом, состоящая из участка упругой деформации и участка, соответствующего развитию большой вынужденно-эластической деформации полимера. Очевидно, существенное отличие физико-механических свойств пленок из ВХАН и ПВА по сравнению с желатиновыми пленками должно сказаться и на поведении двухслойных систем. Действительно, разрывная прочность (σ_0) пленочных систем на АЦ-подложке, где хрупкий желатиновый

Изучение пленочной системы АЦ — желатина на сопротивляемость ее изгибу, оцениваемую числом двойных изгибов, показало, что понижение влажности окружающей среды приводит к значительному снижению и этой характеристики системы АЦ — желатина (см. табл. 5).

Таким образом, приведенные выше данные свидетельствуют о существенной, а во многих случаях и определяющей роли желатиновых слоев в формировании физико-механических свойств двухслойных пленочных систем. В реальных условиях эксплуатации кинопленочных материалов, т. е. в условиях механических и тепловых воздействий, именно желатиновый фотослой обуславливает преждевременное разрушение материала, так как, согласно приведенным выше данным, пленочные системы, содержащие желатиновые слои, разрушаются под действием усилий, значительно меньших, чем это соответствует прочности подложки.

В пленочной системе, состоящей из слоев жесткоцепных полимеров (например, АЦ и желатина) с различными физико-механическими свойствами, возникают внутренние напряжения, которые не имеют возможности релаксировать в силу жесткости цепей макромолекул этих полимеров и поэтому не позволяют полностью проявиться собственным свойствам полимеров.

Таблица 6

Физико-механические свойства двухслойных пленочных систем

Тип пленки	Разрывная прочность, кг/мм ²						Разрывное удлинение, %					
	20° С	70°	100°	130°	150°	220° С	20° С	70°	100°	120°	150°	220° С
АЦ — желатина	10,8	7,0	5,5	2,7	1,3	1,2	32	18	15	17	27	48
АЦ — ПВА	9,8	6,7	—	5,5	3,4	—	28	23	—	62	65	—
АЦ — ВХАН	9,9	8,2	7,0	—	—	—	29	31	42	—	—	—

слой был заменен на слой из ПВА и ВХАН, при повышенных температурах превышает прочность системы АЦ — желатина (табл. 6). Причем при более эластичном поверхностном слое (в случае ВХАН) получается более прочная двухслойная система.

Величина разрывного удлинения при нагревании этих систем также значительно больше по сравнению с системой АЦ — желатина. Эти данные, полученные при незначительной скорости растяжения пленочных систем

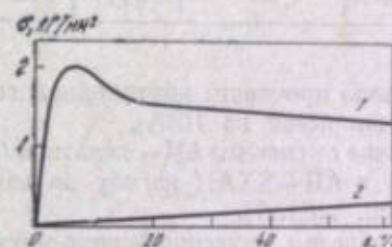


Рис. 10. Зависимость напряжения (σ) от деформации (ϵ) пленок из ПВА (1) и ВХАН (2) при комнатной температуре

АЦ — ПВА и АЦ — ВХАН, полностью коррелируются с данными ударной прочности этих систем и, естественно, находятся в зависимости от свойств составляющих слоев.

Исследование ударопрочностных свойств двухслойных систем АЦ — ПВА, АЦ — ВХАН и АЦ — ЖМЭАК (табл. 7) показывает, что в условиях повышенной температуры наблюдается значительное повышение ударной прочности этих систем по сравнению с системой АЦ — желатина (см. табл. 5). Как и следовало ожидать, изменение относительной влажности воздуха также не оказывает влияния на прочностные свойства систем АЦ — ПВА, АЦ — ВХАН, АЦ — ЖМЭАК (см. табл. 7). Чем выше эластичность полимерного покрытия, тем более высокой ударной прочностью обладают двухслойные системы, приближаясь к прочности АЦ-подложки. Аналогичные результаты были получены ранее [4, 31] для системы полиэтиленерефталат (ПЭТФ) — поливинилацеталь, где было показано, что в условиях повышенной температуры (70 °С) ударная прочность такой системы практически не снижается.

Изучение прочностных свойств двухслойных пленочных систем в зависимости от толщины различных покрытий показало, что ударная прочность системы АЦ — ВХАН практически не зависит от толщины слоя ВХАН при всех температурно-влажностных условиях испытаний. Некоторое понижение ударной прочности по сравнению с АЦ-подложкой наблюдается в случае системы АЦ — ПВА при нормальной температуре. Сопротивляемость системы АЦ — ПВА ударным механическим воздействиям уменьшается с увеличением толщины слоя из ПВА, что, по-видимому, обусловлено тем, что сам ПВА при этой температуре (т. е. в стеклообразном состоянии) обладает фактически нулевой ударной прочностью (см. табл. 7). При повышенной температуре (70 °С) ударная прочность пленки из ПВА, находящегося в высокоэластическом состоянии (см. табл. 1), резко увеличивается, что приводит

Таблица 7

Механические свойства двухслойных пленочных систем и составляющих их слоев

Тип пленки	Толщина поверхностного слоя, мкм	Ударная прочность, кг·см/см ²				Число двойных изгибов	
		φ = 65%		φ = 0%		φ = 65%	φ = 0%
		20° С	70°	20°	70° С		
АЦ	—	211	235	170	246	83	47
Желатина	—	70	40	25	15	—	—
ПВА	—	4	178	2	179	—	—
ЖМЭАК	—	45	7	27	8	—	—
АЦ—ПВА	5	171	230	128	207	—	—
	14	158	208	123	187	43	55
	26	129	175	102	171	—	—
АЦ—ВХАН	4	228	192	165	230	—	—
	10	176	199	197	198	47	52
	14	215	201	193	208	—	—
АЦ—ЖМЭАК	18	169	127	154	151	—	—

к повышению прочности двухслойной системы (практически независимо от толщины покрытия из ПВА).

В отличие от системы АЦ—желатина (см. табл. 5) сопротивляемость систем АЦ—ПВА и АЦ—ВХАН изгибу не зависит от влажности окружающего воздуха (см. табл. 7).

Таким образом, изучение физико-механических свойств двухслойных пленочных систем с ацетатцеллюлозной подложкой показало непосредственную зависимость их от свойств полимерных покрытий. Как показали полученные результаты, физико-механические свойства двухслойных систем зависят не столько от собственных прочностных свойств составляющих систему слоев (хотя и они должны быть достаточно высокими), сколько от величины, распределения и возможности релаксации возникающих в такой системе внутренних напряжений в условиях температурно-влажностного и механического воздействий.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХСЛОЙНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ

Введение в пленочные системы, содержащие хрупкий слой, дополнительных поверхностных либо промежуточных слоев, обладающих определенным комплексом свойств, может привести, как сказано выше, к направленному изменению их физико-механических свойств. В работе [4] показано, что нанесение на желатиновый слой системы АЦ—желатина поверхностного термопластичного слоя из поливинилового спирта может резко повысить ударную прочность такой пленочной системы. Авторы этой работы полагают, что поверхностный слой препятствует быстрому трещинообразованию в желатиновом слое.

Введение каучукоподобного промежуточного слоя между слоями из жесткоцепных полимеров может также привести к улучшению физико-механических свойств всей системы [5, 6], так как, с одной стороны, такой слой должен залечивать микродефекты, находящиеся на поверхности ацетатцеллюлозы и желатин, а с другой стороны, каучукоподобный промежуточный слой может участвовать в перераспределении и релаксации внутренних напряжений в системе [32, 33].

Таблица 8

Ударная прочность (кг·см/см²) трехслойных пленочных систем*

Тип пленки	Толщина поверхностного или промежуточного слоя, мкм	φ = 65%		φ = 0%	
		20° С	70°	20°	70° С
		30° С			
АЦ—желатина	—	200	35	35	33
АЦ—желатина—ДММА	5	156	77	68	63
АЦ—желатина—КМАК	5	179	74	33	28
АЦ—желатина—ЖМЭАК	6	150	51	37	39
	11	151	34	63	30
АЦ—желатина—ЖБАК(10)	5	178	26	29	18
	8	173	33	35	21
АЦ—желатина—ЖБАК(60)	5	175	38	41	29
	10	173	29	47	29
АЦ—желатина—ХСПЭ	15	153	32	53	27
	6	126	27	30	34
	15	156	22	21	15
АЦ—желатина—МХ	6	162	37	49	30
	10	141	129	35	39
	15	142	193	126	192
АЦ—ХСПЭ—желатина	5	141	151	159	172
АЦ—МХ—желатина	6	181	153	37	158

* Толщина желатинового слоя во всех системах составляла ~15 мкм.

При нормальной температуре и относительной влажности воздуха (65%) все трехслойные системы обладают высокой ударной прочностью (табл. 8), приближающейся к ударной прочности АЦ-подложки (см. табл. 4).

Введение в систему каучукоподобного промежуточного слоя из ХСПЭ и МХ приводит в условиях повышенной температуры и пониженной влажности воздуха к увеличению ударной прочности трехслойной системы по сравнению с двухслойной системой АЦ—желатина почти в 5 раз. Исключение составляет поведение системы АЦ—МХ—желатина при комнатной температуре и относительной влажности воздуха 0%; ее ударная прочность в этих условиях остается на уровне прочности системы АЦ—желатина. Однако при нагревании этой системы до 70 °С ударная прочность ее повышается. Этот факт, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Как уже было указано ранее (см. табл. 1), в раствор сополимера МХ было добавлено небольшое количество желатин, чувствительной к изменению влажности среды. Добавка желатин привела при пониженной влажности к повышению хрупкости пленки из этой смеси, что оказало, в свою очередь, влияние на ударную прочность всей трехслойной системы. При нагревании же сополимер МХ переходит в развитое высокоэластическое состояние и присутствие желатин, очевидно, не влияет на проявление его эластических свойств.

Каучукоподобные полимеры, находящиеся между АЦ-подложкой и желатиновым слоем, будучи способны к протеканию быстрых релаксационных процессов, снижают внутренние напряжения между слоями как в процессе их формования, так и в процессе термических и механических воздействий на многослойную систему. При этом не нарушается сплошность ацетатцеллюлозной подложки и, следовательно, улучшаются прочностные свойства всей системы в целом.

Действительно, анализ поверхности образцов с промежуточными слоями из ХСПЭ и МХ после их разрушения на маятниковом копре показал уменьшение нарушений сплошности поверхности основного слоя (подложки).

В то же время введение в систему АЦ—желатина поверхностного слоя с толщиной порядка 5 мкм не приводит к повышению ударопрочности свойств пленочных систем в условиях повышенной температуры и при низком влагосодержании желатинового слоя. Лишь с увеличением толщины поверхностного слоя в некоторых случаях наблюдается упрочнение трехслойных систем. Наилучший результат получается тогда, когда толщины желатинового и поверхностного слоев близки (например, в случае МХ, см. табл. 8), что согласуется с данными, приведенными ранее [4]. Таким образом, можно прийти к следующему заключению.

Основные слои (подложка и желатиновый слой), формирующие кинофотоматериалы, как это было неоднократно показано ранее [4, 27, 31], резко различны по своим физико-механическим свойствам. Отсутствие корреляции в свойствах полимерной подложки и желатинового слоя особенно резко проявляется в условиях повышенной температуры и повышенной влажности воздуха. В этих условиях желатина обнаруживает сильную контракцию вследствие удаления из нее влаги, что приводит к возникновению в ней больших упругих напряжений. Во всем исследуемом интервале температур (20—220 °С) желатина ведет себя как крупное твердое тело, обладающее чрезвычайно слабой сопротивляемостью ударным механическим воздействиям. Растрескивание в поверхности указанных выше слоев в условиях термических и механических воздействий неизбежно приводит к возникновению значительных внутренних напряжений в многослойной системе, составленной из этих слоев. Последнее обстоятельство имеет решающее значение, так как прочностные свойства многослойных систем в условиях термических и механических воздействий определяются, по существу, свойствами желатинового слоя.

Кроме известных физико-химических и химических методов модификации свойств крупного желатинового фотослоя [34] можно найти применение конструктивный метод модификации физико-механических свойств многослойных пленочных систем. Принципы конструирования таких многослойных пленочных систем применительно к кинофотоматериалам должны основываться:

- а) на взаимном соотношении толщин составляющих систему слоев с возможным уменьшением доли крупного слоя, что является наиболее простым путем конструктивного решения [35];
- б) на полной замене желатины на другие полимеры, способные к быстрой релаксации напряжений в полимерных слоях;
- в) на введении в двухслойную систему, состоящую из жесткой пленки полимера (например, АЦ—желатина), дополнительной слоев из полимера, который в условиях воздействия такой системы должен находиться в высокоэластическом состоянии. Приведенные выше данные (см. табл. 8) доказали, что наиболее эффективным в этом отношении является применение дополнительной слои. Конструктивная модификация физико-механических свойств полимерных пленочных систем, исследованных нами применительно к кинофотоматериалам, может быть применена при создании и других многослойных пленочных систем, используемых для иных целей. С учетом того факта, что при конструктивной модификации могут быть использованы свойства слоя, несущего основную функцию, которая определяет назначение данного материала.

ЛИТЕРАТУРА

- | | |
|---|---|
| 1. И. И. Фридман. Предварительные данные о кинофотослоях. М., Госкиноиздат, 1944. | 4. И. М. Фридман, Н. Ф. Белорусец, Г. И. Зенкина, М. Г. Мазурин. Труды НИКФИ, 35, 5 (1968). |
| 2. Л. В. Ермаков. Опико-химия эфироподобных пленок. М., Госкиноиздат, 1941. | 5. Agfa — Gevaert. Франц. пат. 2032944 (1970); Нидерл. пат. 152 (1970). |
| 3. Л. В. Ермаков, И. И. Фридман. Труды НИКФИ, 7, 184 (1947). | 6. Agfa — Gevaert. Пат. ФРГ 196470 (1970). |

7. F. Ewa. Z. wiss. Phot., 47, N 7-9, 145 (1952); 48, N 10-12, 209 (1953); 52, N 1-3, 1; N 4-6, 64; N 7-9, 136 (1957).
8. F. Etsua, S. Mazaaki. Repts Govt. Chem. Ind. Res. Inst., 66, 1203 (1963).
9. G. Saint. J. Photogr. Sci., 12, 307 (1964).
10. G. Nawn, P. H. Roth, L. D. Taylor. Доклады Международного конгресса по фотографической науке (Москва, 1970). Секция В. М., Внешторгиздат, 1970, стр. 236.
11. S. Iguchi, T. Yano. Там же, стр. 224.
12. N. Itoh, S. Suzuki, V. Ueda, K. Fytakt. Там же, стр. 232.
13. В. Г. Сыромятников, В. Я. Починков, И. П. Федорова, И. А. Ольшанская. Успехи науч. fotogr., 16, 158 (1972).
14. В. И. Захаров, И. Р. Новикова, Н. А. Перфилов, Е. В. Фадина. Там же, стр. 161.
15. В. Л. Томашевский. Потребительская тара, ее производство и применение. М., «Пищевая промышленность», 1965.
16. В. Е. Гуль, В. И. Кулезнев. Структура и механические свойства полимеров. М., «Высшая школа», 1966.
17. А. Мюллер. Пленочные полимерные материалы для пищевых продуктов. М., изд. Международной выставки «Химия в промышленности, строительство, сельское хозяйство», 1965.
18. В. Е. Гуль, О. Н. Велюцкая. Пленочные полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов. М., «Пищевая промышленность», 1968.
19. Г. Д. Андреевская. Высокопрочные ориентированные стеклопластики. М., «Наука», 1966.
20. Л. М. Яришева, М. З. Авербуз, Н. Ф. Бакеев, П. В. Коллов. Высокомолек. соед., А16, 1807 (1974).
21. Л. М. Яришева. Канд. дисс. МГУ, 1975.
22. М. Б. Месроbian, С. В. Журавлев, Л. И. Зенкина, Г. И. Бурдигина, И. М. Фридман. Труды НИКФИ, 76, 51 (1975).
23. К. Н. Обрядчикова, В. В. Коврига. Пластмасса, № 11, 65 (1969).
24. А. Т. Салжаровский, Н. Л. Масленкова, С. В. Якубович. Лакокрас. матер. и их применение, № 5, 30 (1962).
25. П. И. Зубов, Л. А. Лепелкина. Лакокрас. матер. и их применение, № 5, 19 (1961).
26. И. М. Фридман, Г. И. Белорусец, М. Г. Мазурин. Труды НИКФИ, 50, 5 (1962).
27. Г. И. Бурдигина, И. М. Фридман, П. В. Коллов. Труды НИКФИ, 58, 15 (1970).
28. Г. И. Бурдигина, И. М. Фридман, П. В. Коллов, В. А. Каргин. Высокомолек. соед., А11, 118 (1969).
29. И. Уорд. Механические свойства твердых полимеров. М., «Химия», 1975.
30. Л. И. Зенкина, Г. И. Бурдигина, И. М. Фридман, П. В. Коллов. Труды НИКФИ, 73, 7 (1974).
31. И. М. Фридман. Успехи науч. fotogr., 16, 185 (1972).
32. И. М. Дворецкая. Канд. дисс. М., Научно-исслед. физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, 1968.
33. В. Е. Гуль, И. М. Дворецкая, В. Г. Раевская. Механика полимеров, № 4, 625 (1968).
34. П. В. Коллов, Г. И. Бурдигина, И. М. Фридман и др. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 17, 228 (1972).
35. И. М. Фридман, Л. И. Зенкина, Г. И. Мельник. Рефераты докладов и сообщений XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М., «Наука», 1975, стр. 237.

В. И. Измайлова, Л. Е. Боброва, В. Г. Фалези, А. И. Долинный

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ВОДНЫЕ СИСТЕМЫ ЖЕЛАТИНЫ

Среди биополимеров, находящихся широкое применение в разнообразных технологических процессах во многих отраслях промышленности, особое положение занимает желатина. Это определяется разнообразием ее физико-химических свойств, в том числе таких уникальных и специфических, какие позволяют использовать желатину в кино- и фотопромышленности. Однако желатина обладает и существенными недостатками, вызывающими необходимость модификации ее свойств. Известно, что прочностные характеристики пленочных материалов в условиях термических и механических воздействий определяются наиболее хрупким желатиновым слоем. Проблем улучшения физико-механических свойств желатиновых фотослоев решается на протяжении последних десятилетий в направлении химической модификации желатин — пластификации, а также частичной или полной замены ее синтетиче-

скими материалами. Образование студней желатины — одна из первых стадий технологического процесса изготовления кинофотоматериалов. Физико-механические свойства студней определяют физико-механические свойства полученных из них пленочных материалов [1].

В связи с этим необходимо подробно исследовать поведение желатины в различных условиях, особенно в многокомпонентных системах, установить закономерности взаимодействия желатины в водных растворах с различными низкомолекулярными и высокомолекулярными добавками, а также выявить физико-химические закономерности, лежащие в основе модифицирования, чтобы облегчить возможность управления физико-механическими свойствами и процессами структурообразования.

Исследованию гелей желатины посвящено много работ, среди них монографии Вейса [2], Качальского [3], Михайлова [4], Измайловой и Ребиндера [5], обзорные статьи Дж. Ферри [6], Липатова и Прошляковой [7], Роговиной и Слободского [8].

Теперь уже общепринята точка зрения на процесс гелеобразования желатины. Структурно-механические свойства студней желатины в сильной степени зависят от размеров частиц новой лиофильной фазы, а также от числа и силы контактов между частицами, возникающих в процессе структурообразования.

Гелеобразование желатины связано с конформационными изменениями макромолекул, приводящими к уменьшению растворимости желатины и появлению частиц новой лиофильной фазы. Образование большого числа контактов (водородных, ван-дер-ваальсовых или гидрофобных) приводит к появлению структур гелей различного типа, характеризующихся твердообразными механическими свойствами.

В данной работе мы основывались на работах школы академика Ребиндера [9], в которых сформулированы основополагающие представления о механизме образования пространственных дисперсных структур в системах различной природы, в том числе и биополимерных, а также на работах школы академика Каргина [8, 10—12], посвященных систематическому изучению взаимодействия полимерных частиц с веществами различной природы, включая и полиэлектролит-полиэлектролитные взаимодействия.

Управлять прочностными свойствами полимерных дисперсных структур можно, изменяя природу макромолекул и физико-химические свойства растворителя. Это возможно благодаря химической модификации, а также при изменении pH среды, концентрации, ионной силы раствора, температуры и т. д.

В данной работе был исследован механизм влияния различных добавок (в качестве низкомолекулярной — глицерин, высокомолекулярных — поливиниловый спирт и полиакриловая и полиметакриловая кислоты) на водные системы желатины с целью определения возможностей управления структурообразованием в сложных смесях, содержащих в качестве макромолекулярного компонента желатину.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Желатина щелочной обработки марки фото АСВ Казанского химического завода им. В. В. Куйбышева. Желатину дополнительно очищали по методу Леба. Молекулярный вес (молекулярный вес), определенный по вязкости, равнялся 110 000, а методом светорассеяния — 120 000. Глицерин — препарат для микроскопии. Поливиниловый спирт (ПВС) (молекулярный вес 70 000) дополнительно очищали переосаждением из водного раствора ацетоном. Полиакриловая кислота (ПАК) (молекулярный вес 126 000); очистку водных растворов проводили диализом. Полиметакриловая кислота ПМАК¹ (молекулярный вес 60 000).

¹ Образец любезно предоставлен кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ.

В работе использовались физико-химические методы, позволяющие проследить за изменениями конформационного состояния макромолекул, особенностями процессов их агрегирования и закономерностями объемного структурообразования:

Светорассеяние измеряли на приборе ФПС-2М, изготовленном в ЦКБ АН СССР. Спектры мутности определяли на спектрофотометре «UV-vis Specord» в пределах волновых чисел 14000—28000 см⁻¹. Растворы для измерений очищали фильтрованием по общепринятой методике. Оптическое вращение измеряли при $\lambda = 546$ нм на поляриметре фирмы «Carl Zeiss» (ГДР), точность отсчета $\pm 0,02^\circ$. Вязкость измеряли капиллярными вискозиметрами типа Убеллоде, точность термостатирования $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Реологические параметры модифицированных гелей желатины определяли методом тангенциально сдвигаемой пластинки на видоизмененном приборе Вейлера—Ребиндера. Исследования проводили при $P = \text{const}$ путем измерения кинетики развития деформации сдвига и обратного спада деформаций после снятия нагрузки [13]. Комплексообразование между желатиной и полиэлектролитами регистрировали по сдвигу pH и потенциометрическим титрованием, для чего был использован потенциометр pH-340 (СССР). Титрование проводили при 40 °C. Электрофоретическую подвижность компонентов в растворе определяли на приборе «Электрофорез-35» фирмы «Carl Zeiss» (ГДР).

В работе предложен и использован метод отдельного определения концентраций макромолекулярных компонентов в водном растворе сочетанием потенциометрического титрования и спектрофотометрии. Метод заключается в потенциометрическом определении концентрации одного из компонентов, затем на основании доказанной аддитивности по калибровочным зависимостям оптической плотности от состава раствора определяется содержание второго компонента. Метод применялся для определения состава комплексов и состава надосадочной жидкости. Спектры смеси компонентов снимали в области длин волн 250—300 нм. Поликислоты определяли количественно потенциометрическим титрованием в присутствии желатины в интервале pH 5—7, так же как и желатины в присутствии поливинилового спирта в интервале pH 3—5. Соотношение коэффициентов экстинкции компонентов желатина—ПВС определяли предварительно; они оказались равными 1,0 и 3,3 при $\lambda = 300$ и 250 нм соответственно. Температурно-временную зависимость прочности студней желатины изучали методом тангенциально сдвигаемой пластинки на приборе Вейлера—Ребиндера. Время измеряли от момента приложения нагрузки до момента разрушения структуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение структурно-механических свойств студней как чистой желатины, так и в присутствии модифицирующих добавок (глицерина) позволило определить основные реологические характеристики: модули быстрой, медленной и равновесной эластических деформаций (E_1, E_2, E_3), шведовскую пластическую вязкость и вязкость упругого последствия (η_1, η_2), предел текучести P_k , периоды релаксации τ_1 и τ_2 и степень эластичности λ [14]. В табл. 1 представлены указанные реологические параметры модифицированных гелей желатины, определенные в интервале температур 5—26 °C при различном содержании глицерина.

При введении глицерина в систему можно отметить возрастание пределов текучести и упруго-вязкостных характеристик при всех исследованных температурах. Степень эластичности в присутствии глицерина становится параметром, малочувствительным к изменению температуры. Энергии активации ползучести и упругого последствия гелей чистой желатины, рассчитанные из температурных зависимостей η_1 и η_2 , равны 4,9 и 7,2 ккал/моль соответственно и близки к энергиям активации течения дисперсионной среды в соответствии с теоретическими работами Щукина и Ребиндера [15]. Это позволяет

Таблица 1

Реологические характеристики гелей желатин, модифицированных различным количеством глицерина при разных температурах

Температура, °С	Концентрация глицерина, г/100 мл	$E_1 \cdot 10^{-4}$	$E_2 \cdot 10^{-4}$	$E_3 \cdot 10^{-4}$	P_R	$\eta_1 \cdot 10^{-4}$	$\eta_2 \cdot 10^{-4}$	$\tau_1 \cdot 10^{-4}$	$\tau_2 \cdot 10^{-4}$	λ, %
		дин·см ²				дин·см/см ²		сек.		
5	0	3,4	11	2,7	8000	5,7	2,0	17	0,17	23
10	0	2,7	11	2,3	6000	4,6	1,6	16	0,14	18
20	0	1,6	8,5	1,4	4000	3,2	1,1	22	0,13	16
26	0	0,7	5,4	0,6	2600	1,2	0,7	20	0,12	11
5	10	3,7	16	3,1	12000	6,5	2,7	17	0,18	19
10	10	3,0	16	2,5	9000	5,1	2,2	16	0,17	16
20	10	1,7	9,2	1,5	6000	4,0	1,3	23	0,14	15
5	27	4,0	30	3,5	30200	7,6	5,4	19	0,20	13
10	27	3,4	22	2,9	20400	6,7	3,9	20	0,20	13
20	27	2,0	12	1,7	12000	5,3	2,2	29	0,19	14
26	27	1,0	7,2	0,9	6000	2,5	1,5	25	0,21	12
20	55	2,7	19	2,3	18200	8,8	3,8	35	0,21	13

Примечание. Концентрация желатина 5 г/100 мл.

предположить, что развитие эластических деформаций в геле происходит в результате соориентации элементов структуры и последующего скольжения их относительно друг друга, причем при смещении элементов структуры происходит перетекание дисперсионной среды из соседних ячеек структуры с энергией активации 7,2 ккал/моль. Модифицирующее влияние глицерина обнаруживается и по изменению величин энергии активации ползучести (при концентрации глицерина 27 г/100 мл падает до 3,7 ккал/моль) и упругого последействия (увеличивается при том же содержании глицерина до 9,5 ккал/моль).

Изменения свободной энергии плавления модифицированного и чистого геля желатина во всем изученном интервале температур близки к нулю. Энтальпия плавления геля чистой желатины равна 27 ккал/моль и увеличивается до 33 ккал/моль в присутствии 27 г/100 мл глицерина. Энтропия системы растет при этом от 93 до 113 кал/град·моль.

Эти величины указывают на существенную роль слабых взаимодействий (в основном водородных связей и гидрофобных взаимодействий) в стабилизации пространственной сетки гелей желатина и свидетельствуют об образовании дополнительных связей при введении глицерина в систему.

Для выяснения механизма модифицирующего влияния глицерина на водные системы желатин, обнаруженного при исследовании реологических свойств модифицированных гелей, проведены дополнительные поляризметрические исследования. Данные по изменению удельного оптического вращения и вязкости в присутствии глицерина свидетельствуют о заметном влиянии модифицирующего агента на конформационные изменения желатина, протекающие в системе при изменении температуры. Так, было обнаружено, что начальная скорость муаратации (скорость образования коллагеноподобных спиралей) увеличивается в 1,5 раза при концентрации глицерина в системе 27 г/100 мл. Однако при этом предельное значение удельного оптического вращения остается постоянным.

С другой стороны, зависимость температурного коэффициента удельного оптического вращения от температуры обнаруживает стабилизацию конформации коллагеноподобной спирали в водных растворах в присутствии глицерина. Она выражается в том, что при содержании глицерина в системе 27 г/100 мл температура конформационного перехода увеличивается на

2—3 °С. Измерение вязкости разбавленных растворов желатин в присутствии глицерина при 20 °С показало увеличение характеристической вязкости. При 40 °С характеристическая вязкость и удельное оптическое вращение практически не зависят от концентрации глицерина. На основании этого можно предположить, что введение глицерина увеличивает анизотрию гидродинамических частиц желатин. Изменение формы молекул желатин в присутствии глицерина проявляется также в процессах ассоциации и образовании элементов структуры геля, что было доказано при исследовании системы желатин — глицерин — вода методом светорассеяния.

По временным зависимостям светорассеяния растворов желатин было показано, что начальная скорость ассоциации макромолекул желатин увеличивается в присутствии глицерина и стабильность образующихся агрегатов, оцениваемая по зависимости температурных коэффициентов светорассеяния от температуры, возрастает на 2—3 °С. Падение предельного значения светорассеяния R_{90} с увеличением концентрации желатин усиливается введением глицерина. Уменьшение светорассеяния с увеличением концентрации желатин в отсутствие глицерина связывают обычно с возрастанием упорядоченности образующихся структур, которое становится более отчетливым при введении глицерина в систему. Температурные коэффициенты удельного оптического вращения и светорассеяния указывают на идентичность процессов агрегирования макромолекул желатин и формирования коллагеноподобных спиралей.

Установленные в работе закономерности позволяют заключить, что модифицирующее влияние глицерина на водные системы желатин сводится прежде всего к повышению прочности водородных и электростатических связей, стабилизирующих конформацию коллагеноподобной спирали, и, следовательно, прочность элементов структуры геля, а также контактов между ними. Это может быть связано с уменьшением гидратации макромолекул желатин и уменьшением диэлектрической постоянной среды в присутствии глицерина. Кроме того, увеличение анизотрии макромолекул желатин в этих условиях может приводить к образованию дополнительных контактов между элементами структуры.

Модифицирующее влияние ПВС [16] на водные системы желатин резко отличается от действия низкомолекулярного спирта — глицерина. Прежде всего оно выражается в расслаивании системы уже при введении небольших добавок ПВС. Для изученных концентраций желатин и ПВС не обнаружено образования прочных стабильных гелей желатин, даже при достаточно высоких концентрациях желатин, заведомо больших, чем критическая концентрация гелеобразования в системе желатин — вода при соответствующих рН и температуре. Изучены диаграммы состояния трехкомпонентной системы вода — желатин — ПВС в области температур от 8 до 40 °С. На рис. 1 представлена фазовая диаграмма системы желатин — ПВС. Кривая, полученная при данной температуре, — бинадаль — разделяет диаграмму на две области, однофазную — ниже кривой, и двухфазную — выше. Для выяснения факторов, определяющих разделение системы на фазы, в работе проведено подробное изучение свойств гомогенных и расслаивающихся систем.

Обратимся к анализу результатов, характеризующих однофазные системы. Зависимости предельных величин светорассеяния и удельного оптического вращения в таких системах от температуры аналогичны соответствующим зависимостям для немодифицированной желатин и практически не изменялись при увеличении концентрации ПВС. На электрофоретических при этом наблюдались два пика, подвижность которых соответствовала подвижности чистых компонентов, а их соотношения были равны стехиометрическим в исходном растворе. Эти результаты подтверждают гомогенность систем и согласуются с диаграммой состояния ПВС — желатин — вода.

Анализ состава фаз в расслаивающихся системах показал, что концентрация ПВС в растворе остается постоянной независимо от образования

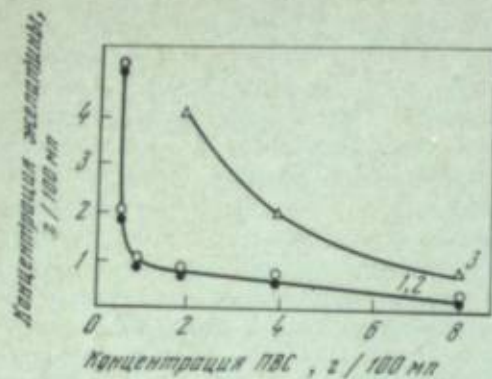
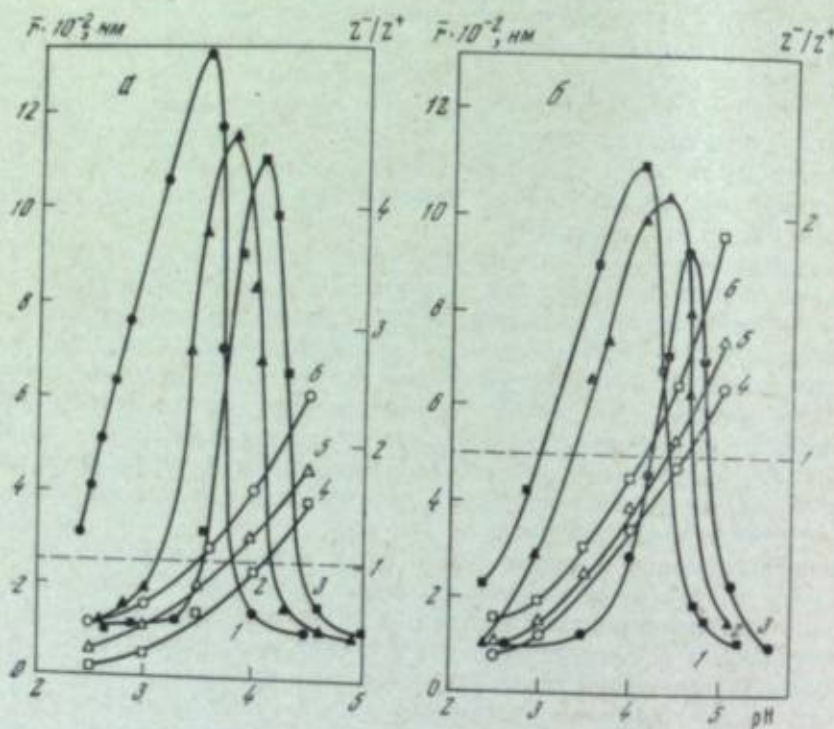


Рис. 1. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы (вода — желатина — поливиниловый спирт) при 8° (1), 22° (2) и 40°С (3)

Концентрации желатина и ПВС по осам даны в надосадочной жидкости

Рис. 2. Зависимость среднего радиуса частиц комплекса желатина с ПАК (а) и ПМАК (б) от рН среды ($t = 40^\circ\text{C}$) (1—3) и зависимости соотношения зарядов Z^-/Z^+ от рН среды для этих же комплексов (4—6) при разных весовых соотношениях поликислоты и желатина в исходном растворе. Весовое соотношение ПК/желатина для а и б: 1, 4 — 0,2; 2, 5 — 0,5; 3, 6 — 1



новой фазы. Кроме того, в осадке концентрация ПВС такая же, как в надосадочной жидкости. Концентрация желатина в надосадочной жидкости при данной температуре зависит только от концентрации ПВС, тогда как ее концентрация в осадке тем больше, чем больше концентрация в исходном растворе.

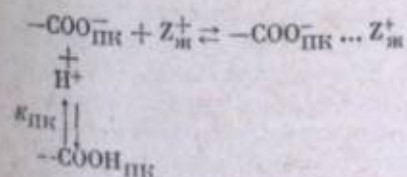
Исследование светорассеяния методом спектра мутности в расслаивающихся системах, содержащих до 3 г/100 мл ПВС, подтвердило наличие выделения новой фазы, сопровождающегося резким увеличением мутности системы. Установлено, что в узком концентрационном интервале радиусы агрегатов желатина растут от 250 до 1300 нм. Это указывает на кооперативность процесса разделения фазы. Размеры агрегатов желатина, выделяющихся в присутствии ПВС, совпадают с размерами коацерватов, получающихся при добавлении в растворы желатина низкомолекулярных осадителей [17]. На размеры частиц, выделяющихся под действием ПВС, практически не влияет рН разделяющейся на фазы системы.

Совокупность рассмотренных данных позволяет предположить, что в системе желатина—ПВС—вода отсутствует молекулярное взаимодействие

полимеров разной природы. По-видимому, ПВС вызывает коацервацию водных систем желатина за счет резкого влияния на структуру и свойства воды, зависящего от состояния ПВС и приводящего, вероятно, к снижению растворимости желатина в системе. Этому объяснению не противоречит предположение о том, что в сравнительно концентрированных растворах высокомолекулярных компонентов, где наблюдается образование новой фазы, радиусы макромолекул перекрываются [18]. При этом наиболее выгодно с энергетической точки зрения окружение макромолекул желатина ей подобными, которое, по-видимому, обеспечивает образование большого числа связей. Энтропия смешения, которая могла бы тормозить процесс ассоциации, невелика в силу высокомолекулярности компонентов, поэтому низкомолекулярный аналог поливинилового спирта — этиловый спирт вызывает коацервацию желатина при гораздо больших концентрациях, чем ПВС. Наблюдаемое различие в изменении свойств водных систем желатина под влиянием глицерина и ПВС, надо полагать, связано с различной степенью дегидратации макромолекул желатина и различной совместимостью белка с добавленным компонентом.

От рассмотренного выше воздействия ПВС на водные системы желатина качественно отличается влияние виниловых полимеров полиэлектролитной природы — ПАК и ПМАК. Комплексообразование желатина с ПАК и ПМАК, по данным светорассеяния, потенциометрического титрования, по сдвигу рН системы и дифференциальным УФ-спектрам в области 250—330 нм, наблюдается при рН ниже изоэлектрической точки желатина (рН 5,2). Обнаруженные рН-зависимости подчеркивают электростатическую природу комплексообразования при взаимодействии противоположно заряженных молекул полиэлектролитов. Ниже изоэлектрической точки наблюдается выделение новой фазы. Количество образованного осадка и средний радиус частиц зарождающейся фазы зависят от природы поликислоты, соотношения компонентов в исходных растворах и рН среды. На рис. 2, а, б показаны зависимости отношения зарядов взаимодействующих полиэлектролитных молекул желатина и поликислоты в комплексе, рассчитанные из кривых титрования чистых компонентов с учетом результатов анализа комплексов и размеров частиц в растворе от рН среды.

При соотношении компонентов и рН, когда комплекс электронейтрален, образуются крупные частицы нерастворимого комплекса размером до 1300 нм. При смещении рН в обе стороны от этого значения размеры частиц уменьшаются. Это обусловлено преобладанием одноименного заряда на комплексе, так что в области рН 2—2,3 наблюдалось растворение осадка. Как видно из рис. 3, интенсивное светорассеяние надосадочной жидкости указывает на присутствие в ней комплекса ПАК—желатина. Максимальное значение R_{90} надосадочной жидкости и радиусов частиц нерастворимого комплекса при одних и тех же концентрациях компонентов в исходных растворах наблюдалось при тех же значениях рН. Это позволило сделать вывод о том, что состав растворимого и нерастворимого комплексов одинаков, так как при изменении соотношения компонентов в комплексе, как видно из рис. 2, смещается максимум зависимости размера частиц от рН среды. Метод светорассеяния растворимой части комплекса позволил установить, что частицы состоят примерно из ста макромолекул. Взаимодействие между макромолекулами желатина и поликислотой в общем виде протекает, по-видимому, по предполагаемой схеме:



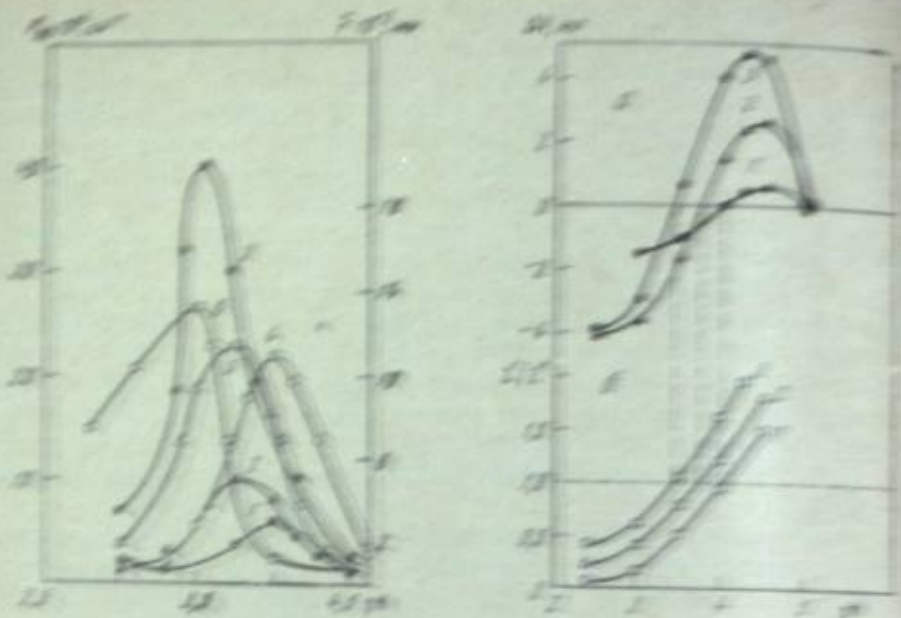


Рис. 3. Зависимость оптической плотности D_{540} растворов желатина с ПАК, взаимодействующим с ионами Ca^{2+} и зависимость среднего размера частиц r мутного раствора (А—В) от pH среды ($t = 40^\circ\text{C}$) при разных весовых соотношениях ПАК и желатина в исходном растворе.

Весовое соотношение ПАК/желатин: 1, 1 — 1,2; 2, 1 — 1,5; 3, 1 — 1.

Рис. 4. Зависимость удельного избыточного поглощения (ΔV , мл) 0,1 N HCl при образовании комплекса желатина с ПАК (а) и зависимость соотношения зарядов Z^-/Z^+ на окрашенной поверхности (б) при разных весовых соотношениях компонентов от pH среды ($t = 40^\circ\text{C}$).

Весовое соотношение ПАК/желатин для а и б: 1 — 1,2; 2 — 1,5; 3 — 1.

где $-\text{COO}^-_{\text{св}}$ — диссоциированная карбоксильная группа поликислоты; $Z^-_{\text{св}}$ — диссоциированный избыточный заряд на макромолекуле желатина.

При pH выше изоэлектрической точки лет взаимодействия, так как на макромолекулах желатина лет избытка положительного заряда, неметри на, дающие отрицательно заряженные группы. В слабокислотной среде равно увеличивается число $-\text{COO}^-_{\text{св}}$ групп и взаимодействие соответственно ослабляется.

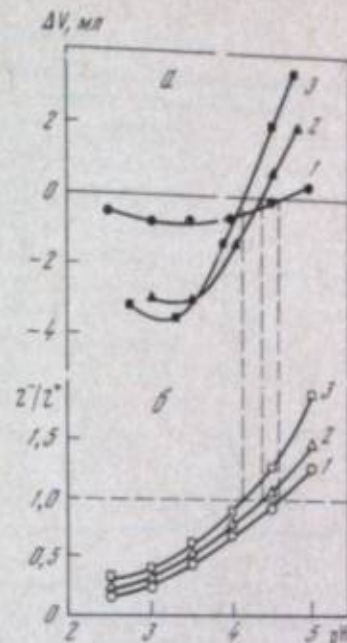
В процессе количественной меры взаимодействия между желатиной и поликислотой. Проявилось то количество, цитата для желатина, которое необходимо для экранирования pH растворов, и первоначальному значению после его изменения. В результате смещения раствора, отдельные компоненты с одинаковым значением pH среды. Эти количества (в мл) 0,1 N HCl оттитры или делити, степенное $\times 4$ и делити в растворе, равная удельным избыточным поглощениям ΔV для взаимодействия ΔV (рис. 4).

При образовании комплекса желатина с поликислотами в соответствии со схемой (рис. 1) область pH 3,5—4 для ПАК и 4—4,5 для ПМАК характеризуется выделением протонов, а также диссоциацией протонов на растворе (см. рис. 5). Подразумевается, что при образовании комплексных соединений происходит экранирование отрицательных групп поликислоты.

Таким образом, при взаимодействии желатина с ПАК и ПМАК единичные ионы Ca^{2+} для процесса диссоциации и выделения протонов. В результате полевой видорода приводит к результату выделению протонов с целью (1) и поглощения выделенных протонов, что в свою очередь приводит к образованию карбоксильных групп поликислоты и желатина, окисляется и диссоциирует в свободных частях комплекса и подогретой для выделенных протонов. Это имеет

Рис. 5. Зависимость удельного избыточного поглощения (ΔV , мл) 0,1 N HCl при образовании комплекса желатина с ПМАК (а) и зависимость соотношения зарядов Z^-/Z^+ на полученном комплексе (б) при разных весовых соотношениях компонентов от pH среды ($t = 40^\circ\text{C}$).

Весовое соотношение ПМАК/желатин для а и б: 1 — 0,2; 2 — 0,5; 3 — 1.



за собой уменьшение констант диссоциации и, следовательно, поглощение протонов. Хотя константы диссоциации карбоксильных групп при экранировании уменьшаются при всех значениях pH, поглощение протонов значительно только при относительно высоких значениях pH, когда имеется много групп $-\text{COO}^-$, поглощающих протоны, т. е. при pH 4—4,5.

При рассмотрении зависимости ΔV от pH среды видно (рис. 4, 5), что образование комплекса зависит как от природы поликислоты, так и от соотношения компонентов в исходном растворе и значения pH среды. Поглощение протонов из раствора в системе желатина — ПАК больше, чем в системе желатина — ПМАК, что вызвано меньшей константой диссоциации карбоксильных групп ПМАК. При взаимодействии желатина с поликислотами, по-видимому, все положительно заряженные группы на макромолекуле белка в местах контакта участвуют в образовании солевых связей, так как на поверхности макромолекул поликислоты имеется большой избыток карбоксильных групп. Константы диссоциации карбоксильных групп, не участвующих во взаимодействии и оказывающихся на поверхности контактов вследствие их экранирования, понижаются практически до нуля. Как видно из рис. 4, значения ΔV обращаются в нуль при определенном значении pH, характерном для каждой поликислоты и зависящем от соотношения компонентов в растворе. Тот факт, что ΔV обращается в нуль, свидетельствует о том, что при образовании комплекса поглощение протонов, обусловленное экранированием карбоксильных групп, равно выделению протонов вследствие образования солевых связей. При pH < 4,5 число выделенных протонов, солевых связей и положительно заряженных групп на поверхности контактов желатина и соответственно зарядов равно числу групп $-\text{COO}^-$ на поверхности контактов, то есть практически равны (см. схему 1). Кроме того, число поглощенных протонов практически равно числу групп $-\text{COO}^-$ на поверхности контактов, и следовательно, ΔV , равное нулю, соответствует равенству отрицательно и положительно заряженных групп на поверхности контактов в комплексе. В крупных частицах комплекса каждая макромолекула окружена макромолекулами другого компонента; в соответствии с этим ΔV , равное нулю, означает равенство зарядов на комплексе в целом. Сравнение кривых зависимости ΔV и Z^-/Z^+ от pH среды (см. рис. 4) показывает, что действительно ΔV обращается в нуль при тех значениях pH, при которых $Z^-/Z^+ = 1$.

Составы комплексов желатина — ПАК и желатина — ПМАК зависят от соотношения компонентов в исходном растворе и pH среды (табл. 2). Увеличение доли компонента в исходном растворе приводит к увеличению его

Таблица 2

Зависимость весового соотношения поликислоты и желатинина в нерастворимом комплексе от рН среды при разных весовых соотношениях ПК/желатинина ($G_{ПК}/G_{ж}$) в исходном растворе

рН	$G_{ПК}/G_{ж}=1$	$G_{ПК}/G_{ж}=0,5$	$G_{ПК}/G_{ж}=0,2$	рН	$G_{ПК}/G_{ж}=1$	$G_{ПК}/G_{ж}=0,5$	$G_{ПК}/G_{ж}=0,2$
Система желатинина — ПАК				Система желатинина — ПМАК			
4,50	0,7	0,4	0,3	4,80	1,2	0,7	—
4,25	—	—	0,3	4,05	—	0,7	0,5
4,00	0,8	0,5	—	3,90	1,2	—	—
3,70	0,9	—	0,4	3,50	—	0,7	—
3,50	1,1	0,6	0,4	3,28	1,3	—	—
3,00	1,2	0,7	0,5	2,80	1,6	0,8	0,5
2,60	—	0,7	—				

доли в образующемся комплексе. Изменение рН среды действует так, что увеличение заряда на одном компоненте уменьшает его долю в комплексе. При рН 4,5 макромолекула ПАК (мол. вес 125 000) несет около 300 элементарных отрицательных зарядов, а макромолекула желатинина (мол. вес 110 000) — около 25 положительных зарядов. Частица, образованная из одной макромолекулы желатинина и одной ПАК, несет большой отрицательный заряд. Естественно, такая частица будет притягиваться к желатине и отталкиваться от ПАК. Это поведет к увеличению доли желатинина в комплексе по сравнению со стехиометрическим соотношением в растворе. Уменьшение рН среды приводит к уменьшению заряда на макромолекулах ПАК и увеличению его на желатине, что соответственно приводит к понижению доли желатинина в комплексе. В случае системы желатинина — ПМАК (см. табл. 2) в широком диапазоне изменений рН (3—4,7) заряд на комплексе мало меняется, что связано с невысоким значением константы диссоциации ПМАК. Состав комплекса при этих условиях не зависит от рН.

Взаимодействие желатинина с ПАК и ПМАК — процесс обратимый. Это было проверено по совпадению кривых прямого и обратного титрования смесей полиэлектролитов при концентрации желатинина 1 г/100 мл и ПК 0,2 г/100 мл при 40° С и ионной силе, равной 0,1. В растворах желатинина с поликислотой, по-видимому, имеют место два типа равновесия [19]: равновесие между отдельными макромолекулами полиэлектролитов, характеризующееся константой K_1 , и равновесие между функциональными группами внутри полученных частиц (микросистем), характеризующееся константой

$$K_2 = \frac{[-COO^-]_{ПК} [Z^+]_{ж}}{x}$$

где x — число солевых связей, имеющих на поверхности одной макромолекулы желатинина; $[-COO^-]_{ПК}$ — число диссоциированных карбоксильных групп поликислоты, соответствующее одной макромолекуле желатинина в комплексе; $[Z^+]_{ж}$ — число элементарных избыточных положительных зарядов на одной макромолекуле желатинина в комплексе.

Определение константы K_2 затруднено, так как для этого требуется определить число солевых связей, количество компонентов в комплексе и знать, как уменьшается число групп $-COO^-$ вследствие взаимного экранирования поверхности макромолекул. Константа K_1 характеризует процесс, состоящий из нескольких стадий. Это — образование пар макромолекул желатинина — поликислота, частиц из трех макромолекул [жел... ПК... жел] и т. д.

Известно, что константа диссоциации K_1 в случае, когда имеется достаточный заряд на поверхности электролитов, очень мала вследствие коопера-

тивности процесса, поэтому взаимодействие между полиэлектролитами практически идет до тех пор, пока не израсходуется один из компонентов. Зависимость состава комплексов от стехиометрического соотношения и заряда на макромолекулах, по нашему мнению, свидетельствует о стехиометрии взаимодействия. Определенные химические соединения при этом не образуются. Пусть в растворе имеется два вида противоположно заряженных макромолекул A^- и B^+ . Если заряды на макромолекулах равны, то вероятности слипания частицы $A^- \dots B^+$ с A^- и B^+ равны, поэтому в этом случае получаются комплексы с соотношением компонентов, близким к стехиометрическому. Если один тип макромолекул, например A^- , имеет значительно больший заряд, чем другой, например B^+ , тогда образованная частица $A^- \dots B^+$ несет больший отрицательный заряд, поэтому вероятность ее слипания при столкновении с B^+ будет равна 1, а с A^- — 0. Расчет показывает, что в данном случае к концу реакции в растворе в свободном виде остается некоторое количество A^- , причем доля оставшихся макромолекул A^- из первоначального составляет $e^{-\beta}$, где β — соотношение числа макромолекул типа B^+ и числа макромолекул A^- в исходном растворе. Составы комплексов желатинина — ПАК, рассчитанные на этом основании и определенные анализом, хорошо согласуются между собой.

Нами также была выведена формула, устанавливающая взаимозависимость между средним числом солевых связей на молекуле желатинина в растворе с поликислотой (x) и избыточным поглощением в молях кислоты (или щелочи) на моль желатинина (ΔV):

$$x = \frac{-\Delta V [-\dot{N} \leq]_0^0}{[-\dot{N} \leq]_0^0 - [-COO^-]_{ж}^0 - \gamma (G_{ПК}^0/G_{ж}^0) [-COO^-]_{ПК}^0} \quad (2)$$

где $[-\dot{N} \leq]_0^0$, $[-COO^-]_{ж}^0$, $[-COO^-]_{ПК}^0$ — начальное число положительно и отрицательно заряженных групп желатинина и отрицательно заряженных групп поликислоты (в моль/моль) компонента соответственно при определенном рН; γ — весовое соотношение компонентов ПК/желатинина в комплексе, определяемое независимым методом; $G_{ПК}^0/G_{ж}^0$ — весовое соотношение компонентов ПК/желатинина в исходном растворе.

При рН, когда ΔV обращается в нуль,

$$\gamma = \frac{[-\dot{N} \leq]_0^0 - [-COO^-]_{ж}^0}{(G_{ПК}^0/G_{ж}^0) [-COO^-]_{ПК}^0} \quad (3)$$

Весовые соотношения в комплексе из полученной формулы (3) хорошо согласуются с результатами анализа (см. табл. 2).

В табл. 3, 4 представлены степени превращения желатинина при ее взаимодействии с ПАК и ПМАК. Если исходить из того, что вся исходная желатинина участвует в образовании комплекса, т. е. $\Theta^{р-р} = x[-\dot{N} \leq]_0^0$, и учесть реально переходящее количество $\Theta^* = x/\alpha[-\dot{N} \leq]_0^0$, где α — доля желатинина, переходящая в комплекс, то степени превращения будут тем больше, чем больше исходная концентрация ПАК и ПМАК и меньше ионная сила раствора. Величина $\Theta^{р-р}$ уменьшается с увеличением заряда на комплексе в целом. Предельное значение Θ^* — величина постоянная и равна 0,8, что, по-видимому, связано с особенностями структуры белка и его геометрическим соотношением с поликислотой. Увеличение ионной силы в системе желатинина — ПАК при рН 3—4 уменьшает $\Theta^{р-р}$, оставляя Θ^* неизменной. Это свидетельствует о переходе части макромолекул одного из полиэлектролитов в раствор. Макромолекулы в растворе находятся в двух крайних состояниях — свободном и связанном большим числом связей. При рН $> 4,2$ присутствие соли

Таблица 3

Зависимость степеней превращения θ^{p-p} , θ^k желатины при взаимодействии с ПАК от pH среды при разных весовых соотношениях поликислоты и желатины ($G_{\text{ПАК}}/G_{\text{ж}}$) в исходном растворе и разной ионной силе (\mathcal{J})

pH	$G_{\text{ПАК}}/G_{\text{ж}} = 1$ $\mathcal{J} = 0,03$		$G_{\text{ПАК}}/G_{\text{ж}} = 0,5$ $\mathcal{J} = 0,3$		$G_{\text{ПАК}}/G_{\text{ж}} = 0,2$ $\mathcal{J} = 0,03$		$G_{\text{ПАК}}/G_{\text{ж}} = 0,2$ $\mathcal{J} = 0,01$	
	θ^{p-p}	θ^k	θ^{p-p}	θ^k	θ^{p-p}	θ^k	θ^{p-p}	θ^k
4,50	0,4	0,4	0,4	0,4	0,1	0,2	0,4	0,5
4,40	—	—	—	—	0,2	0,3	0,5	0,6
4,25	—	—	—	—	0,4	0,6	—	—
4,00	0,7	0,7	0,7	0,7	—	—	0,6	0,8
3,75	—	—	—	—	0,4	0,8	—	—
3,50	—	—	0,7	0,7	0,4	0,8	0,5	0,7
3,00	0,8	0,8	0,7	0,8	0,3	0,7	0,4	0,7
2,50	0,7	0,8	0,6	0,7	—	—	0,2	0,5

Таблица 4

Зависимость степеней превращения θ^{p-p} , θ^k желатины при взаимодействии с ПМАК от pH среды при разных весовых соотношениях поликислоты и желатины ($G_{\text{ПАК}}/G_{\text{ж}}$) в исходном растворе и ионной силе $\mathcal{J} = 0,03$

pH	$G_{\text{ПАК}}/G_{\text{ж}} = 1$		$G_{\text{ПАК}}/G_{\text{ж}} = 0,5$		$G_{\text{ПАК}}/G_{\text{ж}} = 0,2$	
	θ^{p-p}	θ^k	θ^{p-p}	θ^k	θ^{p-p}	θ^k
4,85	—	—	0,6	0,8	—	—
4,75	0,7	0,8	—	—	—	—
4,05	—	—	0,6	0,8	0,3	0,7
3,90	0,7	0,8	—	—	—	—
3,50	—	—	0,6	0,8	0,2	0,3
3,28	0,7	0,8	—	—	—	—
3,00	—	—	—	—	0,1	0,3
2,80	0,5	0,8	0,4	0,7	—	—
2,50	—	—	—	—	0,1	0,2

Таблица 5

Реологические характеристики гелей желатины, модифицированных полнакриловой кислотой при 20 °С

Концентрация ПАК, г/100 мл	$E_1 \cdot 10^{-4}$	$E_2 \cdot 10^{-4}$	$E_3 \cdot 10^{-4}$	$R_{\text{ж}}$	$\tau_1 \cdot 10^{-4}$	$\tau_2 \cdot 10^{-4}$	$\tau_3 \cdot 10^{-4}$	$\tau_4 \cdot 10^{-4}$	$\lambda, \%$
	дин/см ²				дин·сек/см ²		сек.		
0	1,6	8,5	1,4	4000	3,8	1,1	24	0,13	16
0,1	1,7	11	1,5	5000	3,9	1,6	23	0,15	14
0,2	1,5	8,6	1,3	3000	3,2	1,4	21	0,16	14
0,4	0,6	1,0	0,4	1200	0,9	0,14	15	0,16	37

Примечание. Концентрация желатины 5 г/100 мл.

сильно уменьшает θ^{p-p} и θ^k , что, по-видимому, вызвано относительно сильной адсорбцией ионов Na^+ на поликислоте.

Результаты исследования влияния добавок ПАК на реологические характеристики гелей желатины представлены в табл. 5.

Если малые добавки ПАК, приводящие к образованию небольшого числа солевых связей с желатиной в концентрированных системах, увеличивают упруго-вязкостные характеристики образованных студней, то большие добавки вызывают гидрофобизацию поверхности макромолекула из-за образования большего числа солевых связей. Это приводит к выделению желатины в осадок и резкому уменьшению упруго-вязкостных характеристик гелей. Резкое падение упруго-вязкостных характеристик гелей желатины при небольшом увеличении концентрации ПАК от 0,2 до 0,4 г/100 мл свидетельствует о кооперативном характере взаимодействия компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Коллов, Г. И. Бурдыгина, П. М. Фриджман и др. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 17, 59, 228 (1972).
2. А. Вейс. Макромолекулярная химия желатина. М., «Пищевая промышленность», 1971.
3. А. Katchalsky. Progress in biophysics and biophysical chemistry. London, Pergamon Press, 1954.
4. А. Н. Михайлов. Коллаген и основы его обработки. М., «Легкая индустрия», 1971.
5. В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер. Структурообразование в белковых системах. М., «Наука», 1974.
6. J. Ferry. Advances in Protein Chemistry, vol. 4. New York, Acad. Press, 1948.
7. Ю. С. Липатов, Н. Ф. Прошлякова. Успехи химии, 30, 51 (1961).
8. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский. Успехи химии, 49, 1102 (1974).
9. П. А. Ребиндер. Сб. «Физико-химическая механика дисперсных структур». М., «Наука», 1966, стр. 3.
10. В. Б. Рогачев, А. Б. Зелин. Высокомолекуляр. соед., Б2, 327 (1969).
11. В. Б. Рогачев, А. Б. Зелин. Высокомолекуляр. соед., Б12, 826 (1970).
12. И. М. Паписов. Докт. дисс. МГУ, 1975.
13. М. Н. Панкратова, В. Н. Измайлова. Колл. ж., 37, 500 (1975).
14. Б. Г. Фалыж, Л. Е. Боброва, В. В. Полотник, В. Н. Измайлова. Колл. ж., 38, 524 (1976).
15. Е. Д. Шукин, П. А. Ребиндер. Колл. ж., 33, 450 (1971).
16. Б. Г. Фалыж, Л. Е. Боброва, В. Н. Измайлова. Вестник МГУ, № 3, 327 (1975).
17. А. И. Долинный. Применение физической и коллоидной химии в пищевой промышленности (23—25 сентября 1975 г.). Тезисы докладов симпозиума. М., 1975, стр. 9.
18. П. О. Альбертсон. Разделение клеточных частиц и макромолекул. М., «Мир», 1974.
19. В. В. Луценко. Канд. дисс. МГУ, 1972.

Г. М. Мошкина, Е. А. Зимкин, Р. И. Карницкая, В. Ф. Ключевич

ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ЖЕЛАТИНЫ, ИХ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ПРИВИВКИ

Эффективным методом улучшения физико-механических свойств фотографических материалов является применение полимеров в качестве частичных заменителей желатины. Целесообразно использование гидрофобных полимеров, которые не содержат функциональных групп, способных к образованию внутри- и межмолекулярных связей в желатине, и препятствуют ее валину внутри- и межмолекулярных связей всей системы фотоматериала спирализации. Уменьшение гидрофильности полимер позволяет снизить за счет замены части желатины на гидрофобный полимер ее набухаемость, усадку, скручиваемость и уменьшить хрупкость желатиновых слоев. Одним из основных методов «сочетания» гидрофобного полимера

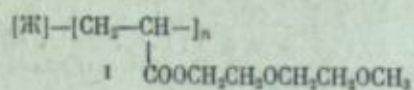
с гидрофильной желатиной является привитая сополимеризация полимера к макромолекуле желатины.

Синтезу привитых сополимеров и исследованию их свойств посвящены многочисленные публикации [1—6]. В ряде работ [7—19] описана модификация свойств желатины и коллагена прививкой к ним различных полимеров акрилового и винилового ряда, таких, как полиакрилонитрил [7, 10, 13, 15, 16], полиакриламид [8—10], полиакриловая и полиметакриловая кислоты [10, 11], полиалкилакрилаты и -метакрилаты [10, 14—16] и др. В приведенных выше работах показано, что метод привитой сополимеризации позволяет резко изменить свойства желатины и получить вещества с новыми ценными свойствами.

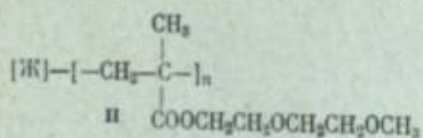
Гидрофобные полимеры, прививаемые к желатине и используемые для фотографических целей, по своему химическому строению не должны оказывать отрицательного влияния на фотографические свойства фотоматериалов, не должны содержать фотографически активных примесей. В связи с этим наиболее предпочтительно в качестве гидрофобных полимеров использовать полимеры акрилового ряда, например полиалкилакрилаты как полимеры, обеспечивающие улучшение физико-механических свойств фотоматериалов [11, 12, 14, 17, 18].

К настоящему времени созданы и нашли практическое применение три привитых сополимера желатины (ПСЖ):

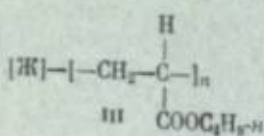
1) ПСЖ с метоксидиэтиленгликольакрилатом (I)



2) ПСЖ с метоксидиэтиленгликольметакрилатом (II)



3) ПСЖ с полибутилакрилатом (III)



ПСЖ строения I и II применяются при синтезе фотографических эмульсий на стадии второго созревания в качестве частичных заменителей желатины. Изготовлены позитивные, негативные и фототехнические пленки, содержащие в эмульсионных слоях 50—60% (по весу) ПСЖ строения I и II. Эти сополимеры существенно снижают хрупкость фотоматериала при пониженной влажности воздуха и при повышенных температурах (рис. 1) [18]. Фотоматериалы, содержащие ПСЖ, обладают меньшей скручиваемостью, меньшей усадкой, выдерживают машинную обработку.

ПСЖ строения III нашел применение в качестве заменителя желатины для промежуточного пластифицирующего слоя при изготовлении фотоматериалов.

Ниже приведено влияние относительной влажности воздуха на ударную вязкость фотоматериала, содержащего ПСЖ-I ($\varphi = 0\%$, $t = 20^\circ\text{C}$):

Образец	Ударная вязкость, кг·см/см ²
Триэтилцеллюлозная основа	104
Кинопозитивная пленка (серийная)	54
Кинопозитивная пленка с содержанием 60% ПСЖ-I	92
Кинопозитивная пленка с содержанием 90% ПСЖ-I	120

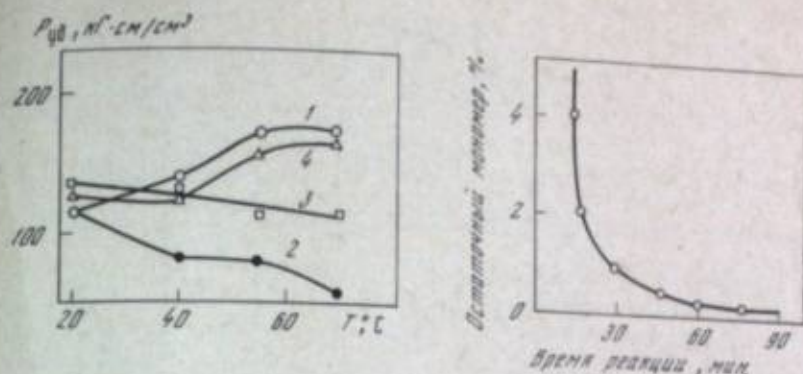


Рис. 1. Температурная зависимость ударной вязкости ($P_{уд}$) триэтилцеллюлозной основы (I) и фотопленок, содержащих в эмульсионном слое 0 (2), 60 (3) и 90% (4) ПСЖ

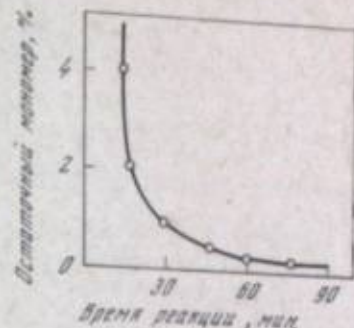


Рис. 2. Зависимость содержания остаточного мономера в реакционной смеси от времени реакции эмульсионной полимеризации

Несмотря на то, что ПСЖ строения I, II, III находят практическое применение, механизм реакции их получения изучен еще недостаточно.

Синтез привитых сополимеров желатины строения I, II, III осуществляется эмульсионной сополимеризацией желатины с акриловыми мономерами — метоксидиэтиленгликольакрилатом, метоксидиэтиленгликольметакрилатом и бутилакрилатом — в водной среде в присутствии каталитической системы персульфат калия — сульфит натрия при 81—83 °C в атмосфере азота при постепенном прибавлении мономера к реакционной смеси. Экспериментально найдены оптимальные концентрации исходных реагентов, эмульгатора, катализатора, позволяющие получать стабильные водные дисперсии ПСЖ с содержанием остаточных мономеров до 0,5—0,8% (рис. 2). С целью получения водных дисперсий ПСЖ с минимальным содержанием остаточных мономеров, обладающих резким неприятным запахом, изучены различные методы их удаления.

В табл. 1 приведены данные, показывающие, что при дегазации дисперсий азотом в течение 1,5 часа при 80 °C получены дисперсии ПСЖ с содержанием остаточных мономеров до 0,3%.

Физико-химические свойства водных дисперсий ПСЖ строения I, II, III, полученных при весовых соотношениях желатины и полимера 1:1, представлены в табл. 2.

ПСЖ представляет собой при 15—20 °C студни с т. пл. 27—29 °C, которые при плавлении превращаются в однородную дисперсию молочно-белого цвета, стабильную при хранении и разбавлении водой, растворами смачивателя.

Таблица 1

Результаты удаления остаточных мономеров из дисперсий ПСЖ различными методами

Метод удаления	Содержание остаточного мономера %, %	Вязкость (отн.)
Без удаления	1,2	4,91
Отгонка мономера с водяным паром	0,8	5,12
Отгонка мономера в смеси с растворителем (n-пропиловым спиртом)	0,6	5,20
Дегазация при 80° C в течение 1 часа при перемешивании	1,0	4,89
Дегазация азотом при 80° C в течение 1,5 часа	0,29	5,20

* Содержание остаточного мономера в дисперсии ПСЖ определяли бромно-броматным методом.

Таблица 2
Физико-химические свойства ПСЖ

Образец	Внешний вид	Температура плавления, °C	Вязкость, см ³ (37° C)	pH препарата	Содержание, %	
					свободный мономер	сухой остаток
ПСЖ-I	Прозрачный студень	29,0	7,0	5,2	0,30	7,8
ПСЖ-II	Студень белого цвета	28,6	6,0	4,9	0,35	7,9
ПСЖ-III	Студень молочно-белого цвета	27,2	5,0	7,0	0,29	10,1

Таблица 3
Результаты экстракции ПСЖ

Образец	Вес образца ПСЖ		Гомополимер после экстракции		Непрореагировавшая желатина		Чистый ПСЖ	
	г	%	г	%	г	%	г	%
ПСЖ-I	3,0	0,52	17,3	0,24	8,00	2,34	74,7	
ПСЖ-II	3,0	0,55	18,3	0,36	8,66	2,10	73,0	
ПСЖ-III	3,0	0,57	19,0	0,27	9,00	2,16	72,0	

лей, кислот и щелочей. При действии органических растворителей, например ацетона, наблюдается коагуляция дисперсии, образование белого осадка. После отделения, промывки водой при 15—20 °C, высушивания при 30 °C получен осадок ПСЖ белого цвета.

Для установления состава и строения ПСЖ осадок сухого ПСЖ экстрагировали водой при 80—100 °C для удаления непрореагировавшей желатины и дихлорэтаном для удаления образующихся при сополимеризации гомополимеров (табл. 3).

Из табл. 3 следует, что продукты эмульсионной сополимеризации, кроме основного сополимера, содержат до 17—19% гомополимеров и до 8—9% непрореагировавшей желатины.

Для отделения привитых сополимеров от желатины и определения их молекулярного веса изучен гидролиз чистых ПСЖ различными методами: действием ферментов (пепсина, трипсина), действием соляной кислоты. Наиболее полно «отделены» от желатины гидрофобные полимеры при гидролизе ПСЖ 6N HCl в течение 20 час. при 95—100 °C (табл. 4).

Изучен механизм прививки гидрофобных полимеров к желатине. Реакция прививки в растворе должна легче возникать на наружных гидрофильных

Таблица 4
Характеристика привитых полимеров после гидролиза ПСЖ

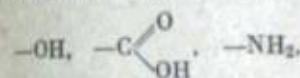
Образец	Мол. вес*	Степень полимеризации	Найдено, %		Вычислено, %	
			C	H	C	H
ПСЖ-I	4500	20—25	65,15	8,53	65,17	8,05
ПСЖ-II	5000	20—25	57,40	8,35	57,44	8,51
ПСЖ-III	2200	15—20	67,35	9,71	67,60	9,85

* Молекулярный вес привитых полимеров определялся вискозиметрическим методом [19].

Таблица 5
Определение аминокислотных остатков в полипептидных цепях желатины, по которым прошла прививка

Аминокислота	Число остатков аминокислот на 10 ⁵ г желатины в ПСЖ			Аминокислота	Число остатков аминокислот на 10 ⁵ г желатины в ПСЖ		
	I	II	III		I	II	III
Серин	18,5	13,8	17,0	Лизин	2,8	3,1	—
Тирозин	3,1	—	8,3	Аланин	12,8	20,5	17,0
Глутаминовая кислота	12,6	8,5	9,0	Пролин	8,7	7,2	20,8
Аспарагиновая кислота	4,4	—	6,4	Глицин	—	—	6,8
Аргинин	9,8	10,2	14,0	Всего	72,7	63,3	99,3

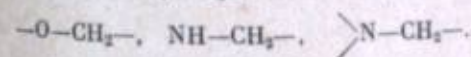
участках свернутых в клубок макромолекул желатины. Вероятнее всего она проходит по наиболее доступным, находящимся в боковых цепях аминокислотных остатков, группам



а также по пептидным участкам $-\text{CO}-\text{NH}-$. Образующиеся во время реакции цепочки полимера замещают наиболее подвижные атомы водорода в указанных группах и таким образом связываются с полипептидной цепью желатиновой макромолекулы, по всей видимости, прочными ковалентными связями. Исходя из такого предположения можно попытаться определить те остатки аминокислот, к которым осуществляется реакция прививки. Анализируя аминокислотный состав гидролизата привитого сополимера желатины и сравнивая его с известным составом гидролизата исходной желатины, можно определить по разности те аминокислоты, которые оказались связанными с цепочками привитого полимера; можно установить механизм прививки. Такой способ уже использовался для анализа привитых сополимеров коллагена [20]. Гидролиз желатины и привитых сополимеров проводили обычным способом в 6N HCl при 95—100 °C в течение 20 час. Аминокислотные составы гидролизатов определяли хроматографическим методом на бумаге [21]. Действительно, некоторые аминокислоты в гидролизатах сополимеров оказались в меньших количествах, чем в исходной желатине (мол. вес 10⁵). Результаты опытов приведены в табл. 5, где показаны числа аминокислотных остатков, к которым осуществляется прививка. При расчете учитывали, что продукты сополимеризации, кроме основного сополимера, содержат гомополимер и свободную желатину.

Как следует из табл. 5, прививка действительно проходит преимущественно по аминокислотам, имеющим боковые группы: $-\text{OH}$; $-\text{COOH}$; $-\text{NH}_2$, но также и по пептидным участкам таких аминокислот, как аланин, пролин и даже глицин, причем в случае более гидрофобных мономеров последняя реакция заметна в большей степени.

По-видимому, при сополимеризации образуются связи



Для коллагена также установлена прививка виниловых мономеров по остаткам серина, аргинина и другим [20].

Введение в макромолекулу желатины (мол. вес 10⁵) 60—100 привитых цепочек полимеров уменьшает один из весьма существенных недостатков ее — хрупкость [22]. Это позволяет заметно улучшить ряд физико-механических свойств пленочных фотоматериалов. Применение привитых сополимеров желатины в производстве кинофотопленок оказалось прогрессивным.

1. М. С. Акутин. Хим. наука и пром., 2, 585 (1957).
2. Н. А. Плато, В. П. Шибасе. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, № 2, 147 (1962).
3. Р. Церера. Блок- и привитые полимеры. М., «Мир», 1964.
4. В. В. Коршак. Прогресс полимерной химии. М., «Наука», 1965, стр. 139.
5. Прогресс полимерной химии. Под ред. В. В. Коршака. М., «Наука», 1969, стр. 158.
6. Г. Баттерд, Д. У. Тресер. Свойства привитых и блок-сополимеров. М., «Химия», 1970.
7. Ямамото Акира, Накао Дзисоо. Японск. пат. 27407 (1968); РЖХим, 1970, ЗС355П.
8. Л. М. Шутер, С. И. Тразтенберг, И. П. Берклин. Авт. свид. СССР 136557 (1960); Бюлл. изобр., № 5, (1961).
9. Л. М. Шутер, С. И. Тразтенберг, Р. Н. Коростилева. Авт. свид. СССР 148908 (1961); Бюлл. изобр., № 14 (1962).
10. Л. А. Хисматуллина, С. М. Леви, В. А. Кузмин. Высокомолек. соед., А6, 473 (1964).
11. Л. А. Хисматуллина, С. М. Леви, В. А. Кузмин, Л. М. Богданов. Авт. свид. СССР 159725 (1962); Бюлл. изобр., № 1 (1964).
12. Л. А. Хисматуллина, С. М. Леви, Л. М. Богданов, В. А. Кузмин. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 11, 82 (1966).
13. А. А. Денисова, Л. Н. Синякова. Высокомолек. соед., А10, 357 (1968).
14. Т. М. Мошкина, Р. Н. Карнищан. Тезисы докладов III Международного симпозиума по фотографической желированию. Казань, изд. Казанского фотожелятинового завода, 1972, стр. 56.
15. Л. М. Ярмшева, М. З. Асербург, Н. Ф. Бакеев, П. В. Коллов. Высокомолек. соед., А16, 1807 (1974).
16. П. В. Коллов, Л. М. Ярмшева, Н. Ф. Бакеев. Рефераты докладов Международного конгресса по фотографической науке. Дрезден, 1974, стр. 78.
17. Т. М. Мошкина, Р. Н. Туркеев, Е. А. Зимкин и др. Авт. свид. СССР 412587 (1973); Бюлл. изобр., № 3 (1974).
18. И. М. Фридман, Г. И. Бурдизина, Е. А. Зимкин и др. Высокомолек. соед., А12, 1886 (1970).
19. А. М. Горонцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., «Химия», 1972.
20. R. K. Panduranga, J. K. Thomas. Nayudamma J. Leather Sci., 14, 75 (1967); РЖХим, 1968, 10С1088. Nayudamma J. leather Sci., 16, 401 (1969); РЖХим, 1970, 19С371.
21. Р. Блок, Р. Лестранж, Г. Цейс. Хроматография на бумаге. М., ИЛ, 1954.
22. A. De Pauw. Photogr. Korresp., 100, 21 (1964).

С. П. Панков

О ПРИРОДЕ СТУДНЕОБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛАТИНЫ

Известно, что изготовление светочувствительных желатиновых слоев кинофотоматериалов осуществляется через стадию студнения фотографических желатиновых эмульсий. Формирование физико-механических свойств этих слоев зависит от характера структурообразования желатины в студнях, от условий застудневания и природы студнеобразного состояния. Поэтому изучение механизма этого процесса позволило бы осуществить более строгое регулирование свойств студней с целью улучшения физико-механических свойств желатиновых фотографических слоев.

Задача настоящего сообщения заключается в том, чтобы рассмотреть современное состояние проблемы желатиновых студней и обратить внимание на те трудности, с которыми встречаются исследователи, работающие в этой сложной области физико-химии полимеров.

Изучение студнеобразного состояния желатины началось значительно раньше, чем исследование студней других полимеров. Однако структура желатиновых студней до сих пор остается менее выясненной, чем структура студней других полимеров. Вероятно, одной из причин этого является то, что на процессы застудневания растворов желатины накладываются процес-

сы, специфичные для белков и не имеющие места у других более простых построению полимеров. При изучении студней вообще закономерности, найденные для желатины, часто пытаются распространить на студни других полимеров. В настоящем обзоре делается противоположная попытка, а именно: рассмотреть свойства и поведение студней желатины с точки зрения тех общих закономерностей, которые найдены для студней обычных синтетических полимеров простого химического строения.

К настоящему времени сложились представления о строении студней как об особой физической форме состояния полимерных растворов, показывающих при наложении внешнего силового поля высокую обратимую деформацию и практически полное отсутствие текучести [1].

Структурную основу студней составляет пространственная сетка, охватывающая весь объем раствора. Она состоит или из связанных между собой химическими (студни типа Ia) и кристаллизационными (студни типа Ib) связями макромолекул, или из концентрированной фазы полимера (матрица студня) с включенными в нее участками низкоконцентрированной по полимеру фазы (студни типа II).

Студни типа Ia образуются в результате набухания химически сшитых полимеров. В случае белков (в частности желатины) такие студни получают при задубливании полимера, например, формальдегидом с образованием метиленовых «мостиков» или солями тяжелых металлов с образованием мостиных связей типа R—COO—Me—OOC—R. Эти студни в данном обзоре не рассматриваются, поскольку речь идет преимущественно о застудневании растворов путем охлаждения, а не путем введения химически активных добавок, вызывающих образование химических связей между макромолекулами.

Студни типа Ib возникают в тех случаях, когда в растворе полимера возможна локальная кристаллизация отдельных участков макромолекул. В результате этого образуются кристаллические «узлы», между которыми закреплены отрезки макромолекул, что и создает непрерывную объемную сетку.

Студни типа II возникают вследствие потери полимером растворимости, что приводит к распаду системы на две фазы, одна из которых, имеющая высокую концентрацию полимера и, следовательно, высокую вязкость, образует остов студня. В обычных полимерных системах такие студни могут образовываться вследствие, например, добавления к раствору полимера избытка осадителя.

Студни типа Ia относятся к термонеобратимым, поскольку для диссоциации химических связей необходимо нагревание до очень высоких температур, превышающих температуру термического распада полимера и тем более температуру кипения растворителей.

Студни типа Ib и II могут быть термообратимыми. В случае студней типа Ib это связано с достижением температуры плавления кристаллических участков (узлов), а в случае студней типа II — с переходом через критическую температуру совместности полимера и растворителя.

Студни желатины, образующиеся при охлаждении водных растворов ее, показывают свойства термической обратимости. При температуре выше 32—36 °C эти студни переходят в обычный однофазный раствор, а при охлаждении ниже этих температур вновь происходит застудневание. Вопрос, который надлежит решить, заключается в том, к какому типу эти студни относятся — к типу Ib, к типу II, или механизм образования непрерывной сетки в студнях желатины носит иной характер, чем в других полимерных студнях.

Здесь необходимо остановиться на одной специфике водных растворов желатины (и некоторых других белков), отличающей эту систему от растворов других полимеров. Эта специфика заключается в том, что макромолекулы желатины в водных растворах при температуре ниже 40 °C претерпевают переход от конформации статистического клубка к конформации жесткой α-спирали, стабилизированной внутримолекулярными водородными связями. Жесткие макромолекулы теряют растворимость, поскольку в отличие от гиб-

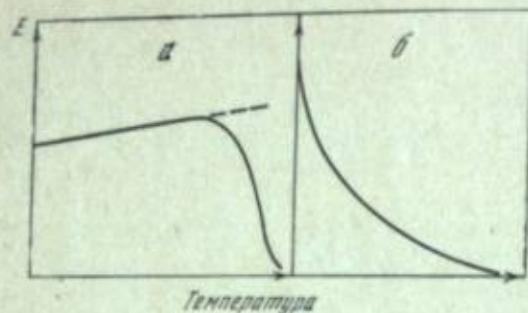
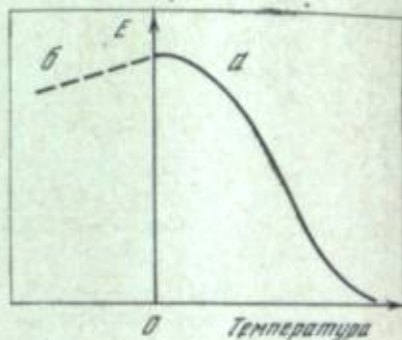
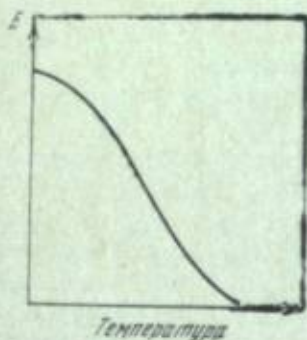


Рис. 1. Схема температурной зависимости модуля упругости (E) полимерных студней типа Iб (а) и типа II (б)

Рис. 2. Схема температурной зависимости модуля упругости (E) желатиновых студней (по обобщенным экспериментальным данным)

Рис. 3. Схема температурной зависимости модуля упругости (E) желатиновых студней

а — схема из рис. 2; б — предполагаемый ход зависимости (пунктир)



коценных полимеров здесь вклад энтропийного члена в изменение свободной энергии системы очень мал.

Таким образом, при понижении температуры растворы желатины в воде становятся термодинамически нестабильными. Этим и ограничивается специфика желатины по сравнению с обычными линейными полимерами. Независимо от того, каким путем система перешла в область нестабильности (путем ли ослабления взаимодействия полимера с растворителем или путем «ожесточения» макромолекул), дальнейший процесс, приводящий к застудневанию, заключается в фазовых превращениях. Но эти фазовые превращения в термодинамически нестабильной системе могут носить двойной характер: распада на две аморфные фазы с возможным образованием студней типа II или локальной кристаллизации с образованием студней типа Iб или студней типа Iа. Чтобы решить вопрос, к какому типу (Iб или II) отнести студни желатины, необходимо рассмотреть свойства студней каждого из этих типов.

Общим для обоих типов является высокая обратимая деформация с практическим отсутствием текучести. Однако для студней типа Iб с молекулярной сеткой, имеющей кристаллизационные узлы, обратимая деформация обусловлена изменением конформации макромолекулярных участков, закрепленных между узлами, т. е. носит преимущественно энтропийный характер. Соответственно этому при повышении температуры модуль упругости (E) должен возрастать вплоть до температуры начала плавления кристаллических участков, а затем падать в связи с постепенным переходом к однофазному раствору, как это показано на рис. 1, а. В случае студней, у которых основой сетчатой структуры является матрица из концентрированной полимерной фазы, при повышении температуры модуль упругости должен непрерывно уменьшаться, поскольку упругая деформация обусловлена здесь не энтропийными, а энергетическими процессами (упругий изгиб элементов сетки из высоковязкой фазы, вязкость которой падает с температурой). Рис. 1, б передает в схематическом виде указанную зависимость модуля упругости студней типа II от температуры.

Как же обстоит дело со студнями желатины? На рис. 2 приведена обобщенная по большому числу экспериментов зависимость модуля студней желатины от температуры (показан принципиальный характер кривой). В этом

случае наблюдается картина, ближе напоминающая студни типа II. Однако высказывается предположение, что из-за замерзания воды в студне при температуре, близкой к 0°C , реализуется только конечный участок кривой, приведенной на рис. 1, а, а та ее часть, которая относится к нарастанию модуля с температурой, не проявляется. Это показано на рис. 3, где реализуемая часть кривой представлена сплошной линией, а нереализуемая — пунктиром.

Таким образом, изучение упругих свойств желатиновых студней не дает определенного ответа на вопрос, к какому типу их отнести. Анализ теплот застудневания также не позволяет отнести наблюдаемые малые тепловые эффекты к определенному процессу, поскольку эти теплоты могут быть обусловлены как эффектом перехода клубок—спираль, так и последующими фазовыми превращениями (кристаллизация или возникновение поверхности раздела аморфных фаз).

Изменение светорассеяния, наблюдаемое при застудневании растворов желатины, указывает на возникновение поверхностей раздела, но это могут быть поверхности микрокапель жидкости, выделяемой из студня вследствие ограниченной набухаемости сшитого кристаллизационными связями полимера.

Можно было бы проследить изменение дифракции рентгеновских лучей при застудневании, что указывало бы на процесс кристаллизации. Но при локальной кристаллизации размеры кристаллических областей могут оказаться очень малыми и лежащими за пределами разрешения рентгенографического метода. Действительно, по опытам Герингросса [2], рефлексы в застудневшей желатине появляются, но речь у него идет о высушенных студнях. По опытам же Лабудзинской и Зябицкого [3] непосредственно на студнях не удалось обнаружить новых рефлексов по сравнению с обнаруженными в опытах с растворами.

Не останавливаясь на других исследованиях, посвященных попыткам установить различия между отдельными типами студней, отметим, что до настоящего времени нельзя с определенностью отдать предпочтение ни механизму с образованием кристаллизационных узлов, ни механизму с распадом на аморфные фазы.

Казалось бы, что решающим экспериментом может послужить следующий. Студни с молекулярной сеткой (типы Iа и Iб) поглощают растворитель до определенной равновесной концентрации, которая обусловлена частотой сшивки макромолекул. Действительно, сухая желатина набухает с образованием студня, причем объем поглощенной воды может достигать до объема, в 10—15 раз превышающего объем сухой желатины. В то же время несшитый полимер, как это должно быть характерно для студней типа II, может поглощать воду только за счет сорбции полярными группами, и общий объем поглощенной воды в 2—3 раза превышает объем полимера. Однако избыточное поглощение воды (против 2—3-кратного) может быть обусловлено не сорбцией, а тем, что при получении твердой желатины она проходила стадию студня и последующей сушки, во время которой в ней сохраняются большие внутренние напряжения (из-за стеклования полимера при удалении воды), стремящиеся восстановить первоначальный объем системы при смачивании желатины водой.

В частности, опыты Джоуплинга [4] по набуханию пленок желатины, полученных через стадию студня, и так называемых «горячих» пленок, полученных при температуре выше точки застудневания, показывают, что пленки, полученные через стадию студня, набухают в несколько раз больше, чем «горячие» пленки. Последние растворяются в воде (макромолекулы в них имеют конформацию клубков, а не спиралей) и только после нового перехода в спиральную конформацию системы опять застудневают из-за потери макромолекулами растворимости.

Иногда ссылаются на результаты электронно-микроскопических исследований студней желатины, которые якобы указывают на ячеестое строение их. Однако эти исследования следует интерпретировать очень осторожно,

имея в виду возможность возникновения артефактов при препарировании образцов для электронной микроскопии.

До сих пор мы рассматривали два возможных варианта механизма образования желатиновых студней, основываясь на общих типах других полимерных студней (студни типов Iб и II). Но за долгое время изучения студней желатины появилось большое количество разнообразных гипотез их строения. Из других гипотез можно указать на две следующие.

Одна связана с предположением о восстановлении в желатине в процессе спирализации ее макромолекул при понижении температуры коллагеноподобной трехтяжной спирали, что могло бы обусловить возникновение пространственной макромолекулярной сетки, скрепленной этими коллагеноподобными образованиями. Малая вероятность такой «ренатурации» в растворах желатины подробно обсуждена Вейсом в его монографии о макромолекулярной химии желатины [5]. Он считает, что ренатурация и гелеобразование являются не взаимосвязанными, а, наоборот, конкурирующими процессами.

Вторая гипотеза заключается в том, что жесткие спирали, возникающие при охлаждении растворов желатины, могут привести к образованию нематических (жидкокристаллических) участков, подобно тому, как это наблюдается для таких жесткоцепных полимеров, как ароматические полиамиды типа поли-*n*-бензамида или поли- γ -бензил- α -глутамата в спирализующих растворителях. Эта гипотеза еще недостаточно исследована и делать заключения о ее достоверности или недостоверности преждевременно, хотя можно полагать, что структура и свойства таких систем будут занимать промежуточное положение между структурой и свойствами студней типов Iб и II.

Если суммировать все сказанное выше о механизме образования и строения студней желатины, то можно прийти к заключению, что эта проблема, несмотря на очень продолжительный срок ее исследования, все еще остается нерешенной. Однако некоторые общие выводы из анализа данных о желатиновых студнях все же можно сделать. Эти выводы сводятся к следующему.

Спецификой желатиновых студней является наличие резкого перехода в конформации макромолекул в водных растворах желатины в относительно узком интервале температур. Этот переход от конформации статистического клубка к конформации жесткой спирали и соответственно переход системы в область нестабильного состояния приводит к последующему фазовому превращению в системе. Независимо от того, каков тип этого фазового превращения (распад на аморфные фазы, локальная кристаллизация, сочетание обоих типов превращений — распад на аморфные фазы и последующая кристаллизация, или, наконец, возникновение жидкокристаллических структур), результатом этих фазовых превращений является образование пространственной сетки, взаимное перемещение элементов которой практически невозможно, что и обуславливает высокую обратимую деформацию системы.

В связи с этим возникает вопрос о перспективности создания синтетических полимеров, которые могли бы заменить желатину в качестве несущего слоя для фотографических эмульсий. Чтобы заменить желатину, необходимо изыскать такие водные полимерные системы, в которых в узком интервале температур совершался бы переход от раствора полимера (что удобно для нанесения ровного слоя на подложку) к набухшему, но нерастворимому слою с достаточной механической прочностью, обеспечивающему условия для быстрой диффузии в этот слой водных реагентов для проявления, фиксации и промывки. К сожалению, пока нет других водных полимерных систем, в которых происходили бы такие резкие изменения свойств макромолекул в узком интервале температур, как это имеет место в желатине в результате конформационных переходов клубок — спираль. У других полимеров переход в нерастворимое состояние не столь резок, как у желатины, и соответственно изменение механических свойств до образования слоев с высокими упругими характеристиками очень растянуто по температуре и во времени.

Это не означает, однако, что поиски новых полимеров — заменителей желатины — вообще мало перспективны. Но одновременно с этими поисками необходимо и продолжение исследований в области самой желатины с целью выяснения истинных механизмов ее застудневания, что обеспечит более целенаправленное регулирование свойств фотографических слоев, а также позволит в результате знания этих механизмов приблизиться к созданию новых полимерных студнеобразующих материалов, не уступающих желатине.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Панков. Студнеобразное состояние полимеров. М., «Химия», 1974.
2. O. Gerngross, K. Herrmann, H. Zindeman. *Kolloid-Z.*, 60, 276 (1932).
3. A. Labudzinska, A. Ziabicki. *Kolloid-Z. und Z. Polymer*, 243, 21 (1971).
4. D. W. Jopling. *J. Appl. Chem.*, 6, 79 (1956).
5. A. Вейс. Макромолекулярная химия желатины. М., «Пищевая промышленность», 1971.

А. Н. Михайлов

СВЯЗЬ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ЖЕЛАТИНЫ И КОЛЛАГЕНА

Коллаген является одним из наиболее распространенных белков животных организмов. Исследованиям структуры и свойств коллагена посвящены многочисленные работы биохимиков, биофизиков, а также специалистов тех отраслей технологии, в которых он используется. Эти вопросы освещаются в ряде монографий и обзоров, опубликованных в последние годы [1—12].

На основе новейших исследований коллагена отчетливо вырисовываются особенности элементов его тонкой структуры, причем больше всего внимания уделяется коллагену млекопитающих, особенно тех его видов, которые входят в состав дермы, сухожилий и костей. Эти три разновидности коллагена подвергаются промышленной переработке, в частности, при получении желатины. Простейшими элементами их структуры являются два типа полипептидов: α_1 и α_2 , близких по составу и молекулярной массе, но не вполне идентичных. В их молекулярных цепях содержится около 33% остатков гликоколя и свыше 21% остатков иминокислот — пролина и оксипролина. Примерно 63% звеньев коллагеновых полипептидов содержат в боковых цепях только атомы водорода и углерода. На долю остатков основного характера (лизина, оксализина, аргинина и гистидина) приходится 9% от их общего числа. Карбоксилсодержащие боковые цепи (остатки аспарагиновой и глутаминовой кислот) содержатся в 12% звеньев. Из этих карбоксилатов свыше 25% образуют амиды.

Средняя молекулярная масса одного аминокислотного остатка коллагена близка к 91. Общая молекулярная масса каждого коллагенового полипептида превышает 90 000. Следовательно, такая цепь состоит примерно из 1000 аминокислотных остатков. Полная расшивка их чередований по длине цепей в настоящее время завершается. Установлено, что средняя часть коллагеновых полипептидов (около 90% их общей массы) отличается от боковых конечных участков, содержащих в общей сложности до 100 аминокислотных остатков. Эти конечные участки именуются телопептидами. Особенности средней части коллагеновых молекулярных цепей и телопептидов на их концах должны быть рассмотрены отдельно.

Как уже было отмечено, на остаток гликоколя падает $1/3$ всех аминокислотных звеньев полипептидов коллагена. В среднем участке цепей эта закономерность имеет не только статистический характер. Установлено, что каж-

дым третьим звеном в молекулярной цепи является остаток гликокола. Распределение других звеньев также подчиняется своеобразной закономерности. Весь средний участок полипептидов можно разбить на ряд блоков. В половине этих блоков остатки гликокола соседствуют преимущественно с звеньями пролина и какой-либо аминокислоты, не содержащей в боковой цепи атомов азота и кислорода. Эти блоки условно именуется «гидрофобными» или малополярными.

Большая часть аминокислотных остатков средней части коллагеновых полипептидов, содержащих в боковых цепях атомы кислорода и азота, расположена в гидрофильных (полярных) блоках, чередующихся с «гидрофобными». Это дает основание считать коллаген природным блоксополимером [1, 11].

Состав телопептидов, расположенных у окончаний коллагеновых цепей, иной, чем в их средней части. Содержание остатков гликокола в телопептидах ниже, их правильное распределение по длине цепи не соблюдается. Кроме того, среди аминокислотных звеньев — зон телопептидов — встречаются остатки тирозина, которые в среднем участке коллагеновых полипептидов не содержатся. В некоторых полярных боковых цепях телопептидов благодаря ферментативному окислению образуются альдегидные карбонилы. Их количество при старении организмов возрастает.

Отмеченные выше особенности коллагеновых полипептидов удалось подробно изучить благодаря использованию для этой цели растворимой формы коллагена — тропоколлагена. Этот белок удается выделить из измельченных препаратов кожи или сухожилий путем их экстрагирования растворами кислот или солей. Водные растворы тропоколлагена отличаются очень большой вязкостью. Содержание белка в этих растворах не превышает 1,5%.

В результате определения молекулярной массы белковых частиц в растворе тропоколлагена была установлена их монодисперсность, а также то, что каждая частица, именуемая молекулой, состоит не из одного, а из трех полипептидов. Масса такой молекулы по результатам многих измерений составляет 280 000 — 300 000. Она имеет форму стержня протяженностью ~2800 Å и диаметр 1,5 Å. Плотность безводного коллагена 1,4. Изолировать полипептиды, из которых состоят молекулы коллагена, удается путем нагрева в водной среде до 38—39° С. При этом происходит их денатурация, в результате которой стержневидные молекулы превращаются в частицы сферической формы, именуемые тропоколлагеновой желатиной. Помимо изолированных полипептидов α_1 и α_2 , она содержит также сдвоенные частицы, состоящие из двух цепей, т. е. β_{1-1} или β_{1-2} . В продуктах тепловой денатурации тропоколлагена имеются также в небольших количествах сферические частицы типа γ , содержащие три связанных между собой полипептида, т. е. такое же количество, как и в сходном стержневидном тропоколлагене.

Результаты исследования полипептидов, изолированных из денатурированного тропоколлагена, показали, что каждая из его молекул, выделенных из кожи или сухожилий, состоит из двух полипептидов типа α_1 и одной цепочки типа α_2 . Соотношение между разновидностями полипептидов в коллагене, выделенном из других частей организма, может быть несколько иным [13].

Основным методом расшифровки конформации и взаимного расположения полипептидов в молекулах коллагена является рентгеновский структурный анализ. Расчеты межструктурных расстояний в молекулах тропоколлагена, выполненные на основе данных о расположении пятен и дуг на рентгенограммах волокон этого белка, подтверждают, что его единичные полипептиды (в отличие от частиц глобулярных белков) не могут образовывать типичную для этих последних α -спираль с высотой одного витка 5,6 Å и диаметром 10,1 Å. Неосуществимость этой конформации в молекулах нативного тропоколлагена объясняется наличием в полипептидах более 20% пирролидиновых циклов пролина и оксипролина от общего числа аминокислотных звеньев в полипептидах. Наличие этих циклов уменьшает подвижность полипептид-

ных цепей. В случае коллагена вытянутая конформация полипептидов, следствием которой является стержневидный характер молекул этого белка, обеспечивается взаимодействием трех цепей, каждая из которых образует первичную левовращающую спираль с высотой одного витка свыше 9 Å и диаметром 12 Å. Ось, которую обвивает каждый полипептид, в свою очередь не прямолинейна, а образует вторичную правовращающую спираль с высотой витка около 86 Å. Ось этой вторичной спирали прямолинейна (рис. 1).

Обоснованность структуры кристаллических участков в структуре молекул тропоколлагена и коллагена (см. рис. 1) подтверждается также экспериментально на увеличенных моделях. Если через такую модель пропускать пучок света с соответственно увеличенной длиной волны, на экране получаются такие же пятна, как на рентгенограммах коллагена [2].

Помимо кристаллических интерференций, характерных для этого белка, на рентгенограммах его волокон всегда наблюдается общая вуаль, диффузно ослабевающая по направлению от центрального пятна к периферии. Это свидетельствует о том, что в молекулах коллагена, помимо кристаллических зон, имеются также участки с аморфной структурой, что было подтверждено экспериментально результатами изучения структуры полимерных синтетических полипептидов, в которых чередовались остатки гликокола, пролина и оксипролина [14]. Оказалось, что рентгенограммы таких полипептидов и коллагена очень близки. Следовательно, кристаллической является не вся структура этого белка, а только структура его гидрофобных (малополярных) блоков, на долю которых приходится около 50% общей длины рентгенографических исследований, относящихся к средней части молекул тропоколлагена. Их конечные участки — телопептиды, в состав которых входят остатки тирозина, и звенья, содержащие альдегидные карбонилы, — вообще не спирализованы. Особенностью этих участков молекулы тропоколлагена по сравнению с ее спирализованной частью является повышенная способность к межмолекулярному взаимодействию и меньшая устойчивость к действию протеолитических ферментов, кислот и щелочей.

Рентгенограммы тропоколлагена и волоконистого коллагена, их аминокислотный состав и физико-химические параметры совпадают. Поэтому представления о структуре полипептидов и молекул тропоколлагена можно распространить и на соответствующие элементы волоконистого нерастворимого в воде коллагена.

Как было отмечено, расщепление тропоколлагеновых молекул на полипептиды, из которых они образовались, происходит при нагревании в водной среде до температур выше точки денатурации (38—39° С). При более низкой температуре взаимодействие между полипептидами и их спиральная конформация обеспечивается межцепочечным взаимодействием посредством водородных, гидрофобных и ковалентных связей. В «гидрофобных» блоках молекул тропоколлагена водородные мостики возникают между группами $\text{C}=\text{O}$ и

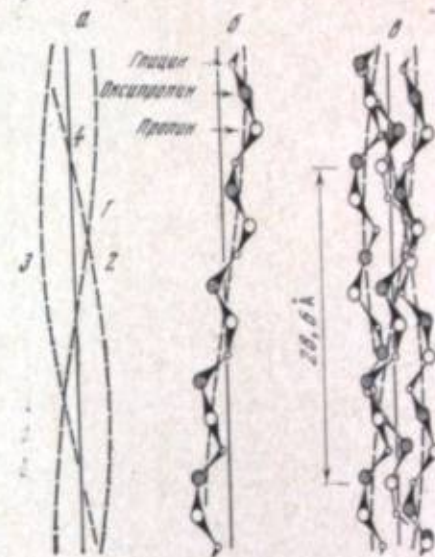
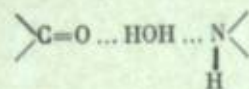


Рис. 1. Структура кристаллических зон коллагена

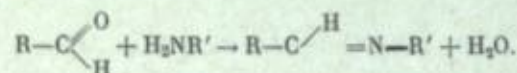
а — винтовые оси (1—3) трех скрученных полипептидных цепочек и ось молекулы (4);
б — одна из полипептидных цепочек, отгибающая свою винтовую ось;
в — три полипептидные цепочки молекулы коллагена

>N—П] смежных полипептидов. Число таких мостиков 1 или 2 на [каждые три аминокислотных остатка «гидрофобных» блоков. В некоторых случаях взаимодействие между упомянутыми функциональными группами осуществляется с участием молекулы воды [15]:



Гидрофобное взаимодействие между полипептидными цепями молекул тропоколлагена возникает в связи с тем, что более 60% боковых цепей аминокислотных остатков этого белка не содержат азота и кислорода. Такие углеводородные боковые цепи в водной среде окружены слоями ориентированных молекул воды. При сближении таких углеводородных «микрокапель», примыкающих к смежным полипептидным цепям тропоколлагеновых или коллагеновых молекул, они взаимодействуют под влиянием сил Ван-дер-Ваальса. Кроме того, суммарная поверхность ориентированных слоев воды, окружающих «микрокапли», уменьшается. При этом энтропия системы возрастает [16].

Ковалентное взаимодействие между полипептидами у трехцепочечной молекулярной спирали осуществляется на участках конечных телопептидов, где содержатся альдегидные карбонилы. Образующиеся связи имеют характер оснований Шиффа:



Мостики этого типа не обладают значительной прочностью, под действием кислот и щелочей они разрушаются.

Ниже приводятся типичные показатели структуры и свойств тропоколлагена:

Молекулярная масса	300 000	Молярный объем, см ³	217
Длина молекулы, мкм	280	Температура денатурации, °C	38
Диаметр молекулы, мкм	1,5	Изоэлектрическая точка (рН)	7
Объем 1 моля, см ³	276	Удельное вращение $[\alpha]_D^{20}$	-400°
Плотность, г/см ³	1,4	Характеристическая вязкость, дл/г	12

Молярный объем тропоколлагена (217 см³) рассчитан исходя из значения молекулярной массы этого соединения (300 000) и его плотности (1,4 г/см³). Эту величину можно сопоставить с объемом одного моля тропоколлагеновых стержней, размеры которых определены на основании электронно-микроскопических исследований. Такие данные также приведены выше. Установлено, что объем 1 моля частиц, рассчитанный на основе данных о массе молекул, на 22% меньше, чем их объем, определенный непосредственно. Количество гидратационной воды составляет по этим данным 28 г на 100 г белка. Эта величина несколько ниже, чем та, которая получается в результате измерений гидратации белков методами, наиболее часто используемыми для этой цели [17].

Сопоставляя сведения о строении коллагена, которые приведены выше, с аналогичными данными, полученными для желатин, можно отметить ряд различий. При получении желатин коллаген не только денатурируется, но и подвергается частичному разрушению — отщепляются телопептиды, аммиак от амидов боковых цепей глутаминовой и аспарагиновой кислот. В результате образуется полидисперсная смесь фрагментов исходных полипептидов.

Важной особенностью желатин является способность ее полипептидов к частичной ренатурации. Если для денатурации коллагена применялся нагрев в водной среде, то постепенное частичное восстановление исходной кон-

Свойства пленок β- и α-желатин

Свойства пленки	Конформация		Примечания
	спираль (β)	впадин (α)	
$[\alpha]_D^{20}$ в растворе	-250°	-100°	
$[\alpha]_D^{20}$ пленки	-1000°—(-940°)	-125°—(-200°)	
Плотность, г/см ³	1,394	1,340	Пикнометрический метод
Увеличение размеров пленки при набухании в воде, %			
площади	36	360	3 часа; 20° C
толщины	410	212	То же
объема	590	1300	»
Модуль упругости, кг/мм ²	360	600 (хрупкая)	Метод прогиба
Рентгенограмма	Аморфно-кристаллическая	Аморфная	
Прочность при растяжении, кг/мм ²	7,4—11,6	4,2—5,8	[19]

формации в желатин наблюдается после охлаждения системы. Этой способностью к восстановлению трехспиральной конформации обладает не только тропоколлагеновая желатин (т. е. денатурированный нагревом тропоколлаген, не подвергнутый дополнительным воздействиям), но и техническая желатин. Препараты этого материала, содержащие спирализованные трехцепочечные частицы, называются β-желатин. После повторного нагревания ее раствора или студня спирализованные частицы вновь исчезают — возникает α-форма этого материала. Переход желатин из формы β в α и в противоположном направлении в основном обратим. Однако полного восстановления показателей тонкой структуры, характерных для исходного тропоколлагена, достигнуть никогда не удастся.

Характерные различия свойств препаратов β- и α-желатин показаны в таблице [18].

Помимо спирализации изолированных коллагеновых полипептидов, при понижении температуры ниже точки образования трехцепочечных частиц наблюдается также и застудивание системы. Этот процесс, а также свойства образующихся гелей многократно и подробно изучались [8, 20—23]. При застудивании системы выделяется тепло. Теплота гелеобразования равна 0,70—0,85 кал/г [21]. Модуль упругости гелей в зависимости от концентрации, температуры, времени и напряжения, изменяется в пределах от 10³ до 10⁷ дин/см² [21]. При резком повышении концентрации желатин студня он переходит из высокоэластического состояния в стеклообразное [24].

При погружении воздушно-сухих пленок желатин, содержащих обычно около 10% влаги, в водную среду они сильно набухают и после нагревания переходят в раствор. Однако, если эти пленки предварительно высушить до влагосодержания ниже 1%, их растворимость в теплой воде, даже содержащей соединения, способствующие набуханию белков, исчезает [21].

В исследованиях студней желатин, которые проводились в течение многих десятилетий, моделью структуры этих соединений всегда считался карбас, элементами структуры которого являются нити, состоящие из единичных вытянутых полипептидных цепей или их агрегатов спиралевидной или иной конформации.

В результате электронно-микроскопического исследования процесса студнеобразования желатин, выполненного методом замораживания — травления, получены данные, не согласующиеся с более ранними представлениями [25, 26].

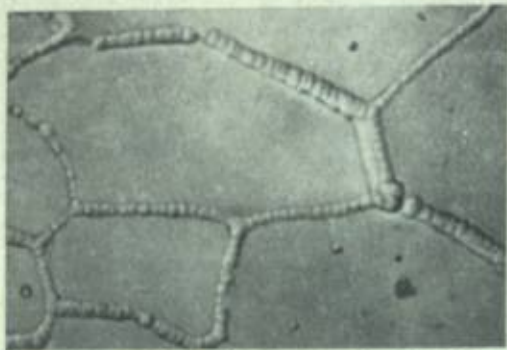


Рис. 2. Электронная микрофотография студии желатин (метод замораживания — травления)



Рис. 3. Электронная микрофотография сегментов с длинными периодами ($\times 75\ 000$)

В результате применения такой техники подготовки препаратов удается избежать осложнений, связанных с их нагреванием и обезвоживанием. После устранения этих артефактов были получены воспроизведенные здесь электронные микрофотографии (рис. 2). Они свидетельствуют о том, что студнеобразование желатин является двухстадийным процессом. Сначала образуются шарообразные частицы диаметром 300—3000 Å. Эти частицы затем объединяются в цепочки каркаса студии. Шарообразные частицы, образующиеся в первой стадии застудивания желатин, обладают двойным лучепреломлением, т. е. анизотропны [27]. Появление этого признака еще не связано с коренным изменением структурно-механических свойств системы, характерных для образования студии.

В очень концентрированных студиях, а также желатиновых пленках шарообразные частицы не объединяются в цепочки, а сливаются анизотропно, сохраняя при этом исходную форму сфер. Очевидно, актуальной задачей дальнейших исследований физико-химических свойств студий и пленок желатин является их согласование с данными электронной микроскопии.

В отличие от коллагена, молекулой которого является трехцепочечная спираль, простейшим элементом структуры желатин является единичная полипептидная цепь. В каждом первичном агрегате содержится не одна такая цепь, а несколько. Цепочки агрегатов можно рассматривать как вторичные агрегаты.

Нативные, неденатурированные стержни тропоколлагена объединяются в надмолекулярные структуры иного характера. Как уже было отмечено, молекулы этого белка квазигетерогенны. В их сердцевине сосредоточены малополярные остатки гликоколя, а полярными являются боковые цепи, часть которых несет положительный или отрицательный заряд на периферии стержня и у его концов. Вместе с тем эти гидрофильные, частично заряженные внешние зоны молекулы чередуются с гидрофобными участками, в которых расположены боковые цепи аминокислотных остатков, не содержащие атомов азота и кислорода. При отсутствии дополнительных осложнений самопроизвольная агрегация стержневидных частиц приводит к их параллельной укладке, так как в этом случае поверхность образовавшейся фазы будет минимальной. Жесткие асимметричные частицы расположить в ограниченном объеме в полном беспорядке труднее, чем параллельно [28].

В случае «папочек» тропоколлагена простейшая схема их параллельной укладки осуществляется в том случае, если электростатическое взаимодействие противоположно заряженных функциональных групп подавлено. Это достигается подкислением раствора тропоколлагена, что приводит к подавлению диссоциации белковых карбоксилатов. Для блокировки группы основ-

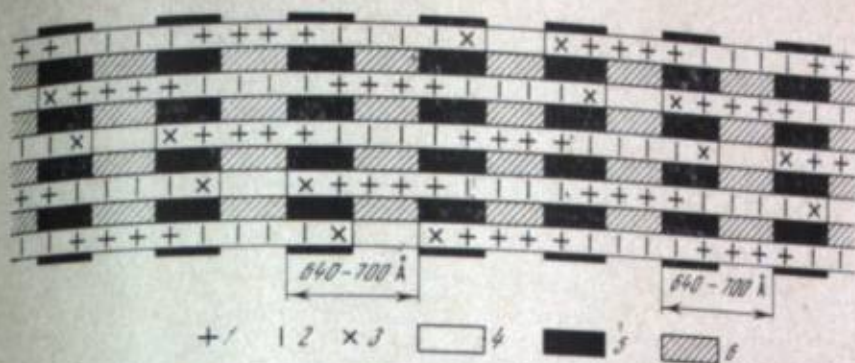


Рис. 4. Развертка схемы структуры субфибриллы коллагена

1 — участки с преимущественным положительным зарядом; 2 — участки с преимущественным отрицательным зарядом; 3 — участок телопептидов; 4 — микропоры; 5 — интервалы между молекулами в зоне ассоциации; 6 — то же в промежуточной зоне

ного характера в систему вводится аденозинтрифосфат. В результате из раствора выделяются пакеты параллельно уложенных и одинаково ориентированных молекул тропоколлагена. Длина образующихся цилиндров, именуемых сегментами с длинными периодами (СДП), точно соответствует длине единичных молекул.

В результате обработки препаратов в кислой среде фосфорновольфрамовой кислотой на электронных микрофотографиях СДП выявляются темные полосы, характеризующие расположение по длине молекул боковых цепей основного характера. Аналогичное воздействие уранилацетата, который реагирует с белковыми карбоксилами, дает возможность установить расположение блоков с преобладающими кислотными свойствами. Последовательная обработка СДП фосфорновольфрамовой кислотой и уранилацетатом приводит к выявлению расположения всех полярных блоков молекул коллагена. Световые промежутки между ними — это блоки, в которых боковые цепи аминокислотных остатков молекул тропоколлагена не содержат атомов азота и кислорода. Электронная микрофотография СДП, контрастированного фосфорновольфрамовой кислотой и уранилацетатом, приведена на рис. 3.

Распределение «темных» и «светлых» полос на контрастированных электронных микрофотографиях СДП соответствует данным о чередовании гидрофильных и гидрофобных доменов, полипептидов коллагена, определенных при изучении их первичной структуры [10].

В случае самосборки молекул пассивного коллагена при отсутствии предварительного устранения заряженных центров возникают дополнительные осложнения, связанные с тем, что в некоторых полярных блоках преобладают катионные функциональные группы, а в других — анионные. Сближенные молекулы тропоколлагена располагаются друг относительно друга таким образом, что их противоположно заряженные центры совпадают. Это показано на рис. 4.

Схема самосборки молекул тропоколлагена, изображенная на рис. 4, позволяет выделить по длине каждой фибриллы пять участков, протяженность каждого 640—700 Å; четыре из них целиком заполнены веществом белковой молекулы. В пятом участке между концом одной молекулы и началом следующей имеется промежуток — микропора, ограниченная с обоих концов участками телопептидов. В этих неспирализованных зонах молекулы коллагена много функциональных групп (ионногенных и других), не компенсированных в результате внутримолекулярного мостиобразования. В этих участках осуществляется ковалентное взаимодействие между смежными молекулами.

Простейшими надмолекулярными структурами нативного коллагена являются субфибриллы, состоящие из пяти молекул [29, 30]. Диаметр таких фибрилл 35 Å. Схема, изображенная на рис. 4, является разверткой такой

субфибриллы. На этой схеме видно, что по длине фибриллы чередуются участки двух типов. В одном из этих участков имеются телопептидные конечные зоны (по две в разрезе одной субфибриллы). Участки этого типа можно именовать зонами смыкания молекул коллагена [1]. В смежных зонах, которые предлагается называть промежуточными, в сечении микрофибриллы имеется одна микропора. Зоны смыкания фибрилл обладают значительной реакционной способностью в связи с тем, что конечные телопептиды, которые тут расположены, содержат альдегидные карбонилы, остатки тирозина и других аминокислот с полярными функциональными группами в боковых цепях.

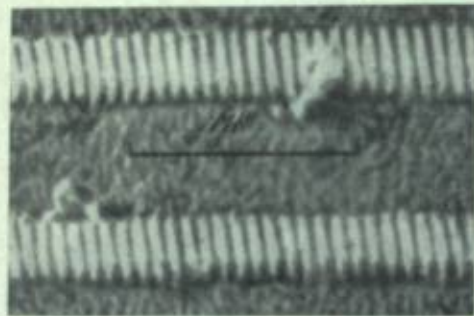


Рис. 5. Реплика фибриллы коллагена ($\times 46\ 000$)

Эти центры химического и адсорбционного взаимодействия не связаны внутримолекулярным взаимодействием. Помимо скрепления смежных молекул коллагена, они сорбируют вещества, окружающие их в стадии биосинтеза.

Среди этих соединений важнейшими являются гликозаминогликаны (например, гиалуроновая и хондроитинсерная кислоты). Эти полимерные углеводы связывают громадное количество воды. Эти соединения, сорбированные в зоне смыкания молекул коллагена, способствуют объединению субфибрилл коллагена в фибриллы, в сечении каждой из которых насчитываются сотни молекул. В результате накопления гидратированных гликозаминогликанов в зонах смыкания эти последние имеют больший диаметр, чем промежуточные. Это видно на электронной микрофотографии (рис. 5). Гликозаминогликаны, образующие утолщенные обручи на поверхности фибрилл коллагена, связывают также некоторое количество белковых веществ, т. е. могут именоваться протеогликанами. Это подтверждается тем, что под действием некоторых протеолитических ферментов поверхностные наслоения на фибриллах удаляются и после обработки препаратов фосфорновольфрамовой кислотой и уранилацетатом выявляется множественная вторичная поперечная исчерченность, характеризующая расположение в фибриллах «гидрофильных» блоков [31].

Таким образом, приведенные выше данные свидетельствуют о том, что несмотря на близость первичной структуры коллагена и желатинина, а также на то, что студни желатинина содержат частицы коллагеноподобной конформации, схема объединения их частиц сильно различается. В то время как стержнеобразные молекулы тропоколлагена объединяются в нитевидные субфибриллы, а эти последние образуют волокна, β -желатинина приобретает коллагеноподобную конформацию в пределах сферических частиц, из которых затем образуется сетчатый каркас, нити которого иногда напоминают фибриллы коллагена, имеют поперечную исчерченность в зонах слияния капель и средний период около 700 А. Это последнее наблюдение труднее всего объяснить.

Наиболее существенные различия коллагена и технической желатинина — это отсутствие на концах цепей последней телопептидов, одной из функций которых является сорбция протеогликанов из раствора, окружающего молекулы коллагена в соединительной ткани организма. Установлено, что в отсутствие этих спутников коллагена фибриллообразование замедляется

или вообще прекращается [32, 33]. В структуре студней желатинина фибриллоподобные нити, неразличимые с помощью оптического микроскопа, являются наиболее «грубым» структурным элементом. В коллагене из фибрилл складываются волокна и другие, более крупные элементы структуры. Не исключено, что возможны два различных способа фибриллообразования — через субфибриллы и через сферические частицы. В настоящее время этот вопрос еще не разрешен.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Михайлов. Коллаген кожного покрова и основы его переработки. М., «Легкая индустрия», 1971.
2. Treatise on collagen. G. Ramachandran (Ed.), vol. 1. London—New York, Acad. Press, 1967.
3. Г. Райт. Коллаген. М., «Легкая индустрия», 1969.
4. Л. И. Слуцкий. Биохимия нормальной и патологически измененной соединительной ткани. М., «Медицина», 1969.
5. A. Baylay. Comparative biochemistry, vol. 2. M. Florkin, E. Stotz (Ed.). London—New York, Acad. Press, 1968.
6. W. Traub, K. Piez. Advances in Protein Chemistry, vol. 25. New York, Acad. Press, 1971.
7. В. И. Мазуров. Биохимия коллагеновых белков. М., «Медицина», 1972.
8. А. Вейс. Макромолекулярная химия желатинина. М., «Пищевая промышленность», 1971.
9. Т. Н. Печенова. Сб. «Молекулярная биология», вып. 11. Киев, «Наукова думка», 1975.
10. К. Кайн. Chemie in unserer Zeit, 8, 97 (1974).
11. J. Yarnas. J. Macromol. Sci., 7c, 49 (1972).
12. H. Elden. Biophysical Properties of the Skin. New York, Wiley, 1971.
13. M. Grant, H. Prokop. New England J. Med., 286, 194, 242, 291 (1972).
14. Н. С. Андреева. Успехи современной биологии, 58, 3 (1964).
15. G. Ramachandran. Biopolymers, 6, 1149 (1968).
16. М. В. Волькенштейн. Молекулярная биофизика. М., «Наука», 1975, стр. 219.
17. И. Н. Путилова. Труды Всесоюзной конференции по коллоидной химии. Киев, Изд-во АН УССР, 1952, стр. 16.
18. В. А. Пчелин, С. С. Николаева. Сб. «Успехи коллоидной химии». М., «Наука», 1973, стр. 357.
19. В. Е. Котина. Коллоидн. ж., 13, 444 (1951).
20. С. П. Папков. Студнеобразное состояние полимеров. М., «Химия», 1974.
21. В. Н. Имамалова, П. А. Ребиндер. Структурообразование в белковых системах. М., «Наука», 1974.
22. Ю. С. Липатов, Н. Ф. Прошлякова. Успехи химии, 30, 517 (1961).
23. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский. Успехи химии, 43, 1102 (1974).
24. В. В. Толстогузов. Докт. дисс. М., ИИЭОС; 1975.
25. Е. М. Белацева, Е. Ф. Титова, Е. Е. Браудо, В. В. Толстогузов. Биофизика, 19, 19 (1974).
26. Е. Ф. Титова. Канд. дисс. М., ИИЭОС, 1975.
27. H. Bungenberg de Jong. Proc. Koninkl. nederl. acad. wet. C, 41B, 646 (1938).
28. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Иванов. Сб. «Успехи химии и физики полимеров». М., «Химия», 1970, стр. 87.
29. J. Smith. Nature, 219, 157 (1968).
30. A. Veis. Biopolymers, 12, 1437 (1973).
31. Л. И. Истринов, А. Б. Шехтер, А. А. Белов. Кожевенно-обувная пром., № 6, 44 (1975).
32. А. Л. Зайдес. Структура коллагена и ее изменения при обработке. М., Ростехиздат, 1960.
33. К. Кайн. Chemistry and Molecular Biology of the intercellular Matrix, vol. 1. E. Balazs (Ed.). London—New York, Acad. Press, 1970, p. 251.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
I. Перспективы развития основных научных направлений в области фотографических процессов	
<i>И. И. Левков, М. А. Альперович.</i> Перспективы развития исследований в области продуктов тонкого органического синтеза для фотографических средств регистрации информации	5
<i>В. И. Шеберстов.</i> Основные тенденции и перспективы развития фотографических процессов на бессеребряных приемных слоях	18
<i>М. М. Орешин.</i> Диазотиния. Состояние исследований и перспективы развития	25
<i>В. А. Барачевский.</i> Тенденции в разработке органических фотохромных и необратимых светочувствительных регистрирующих сред	34
<i>Ю. А. Василевский.</i> Процессы магнитной записи изображений	51
<i>С. А. Бонгард.</i> Научно-технические проблемы и перспективы гидротинной печати цветных фильмов	69
<i>И. И. Кириллов.</i> Современное развитие процессов обработки кинофотоматериалов	85
<i>К. В. Вендровский.</i> Проблемы оценки резкостных свойств кинофотоматериалов	99
II. Желатина в фотографическом процессе	
<i>Е. А. Зимкин.</i> Инертная фотографическая желатина, ее свойства и применение	107
<i>Г. И. Бурдыгина, П. В. Коллов.</i> Особенности и перспективы применения методов физико-химической модификации свойств желатины	112
<i>И. М. Фридман, Л. И. Зенкина, Г. И. Бурдыгина, П. В. Коллов.</i> Конструктивный метод модификации физико-механических свойств многослойных пленочных систем, содержащих желатиновые слои	120
<i>В. И. Измайлова, Л. Е. Боброва, Б. Г. Фалалы, А. И. Долгинный.</i> Исследование влияния модифицирующих добавок на водные системы желатинем	133
<i>Т. М. Мошкина, Е. А. Зимкин, Р. И. Карницкая, В. Ф. Ключевич.</i> Привитые сополимеры-желатины, их свойства и механизм реакции прививки	145
<i>С. П. Папков.</i> О природе студнеобразного состояния желатины	150
<i>А. Н. Михайлов.</i> Связь тонкой структуры желатины и коллагена	155

УДК 77.021.133 + 547.712

Перспективы развития исследований в области продуктов тонкого органического синтеза для фотографических средств регистрации информации. Левков И. И., Альперович М. А. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVIII. М., «Наука», 1977.

Рассмотрены классы органических веществ, применимых для получения и обработки различных фотографических средств регистрации информации (ФСРИ), предъявляемые к ним требования и их общие характеристики. Сформулированы основные задачи науки и техники в области выяснения, выяснения механизмов действия или превращений, совершенствования путей синтеза и технологических методов получения продуктов тонкого органического синтеза для ФСРИ. При этом основное внимание уделено некоторым группам веществ для галогеносеребряных светочувствительных материалов: спектральным сенсibilизаторам, цветным компонентам, регуляторам физического и химического созревания фотоматериалов, стабилизаторам, антигалогенирующим веществам, смазочным, дубителям и пластификаторам.

Библ. 14 назв.

УДК 772.9

Основные тенденции и перспективы развития фотографических процессов на бессеребряных приемных слоях. Шеберстов В. И. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVIII. М., «Наука», 1977.

Отмечается, что развитие фотографических процессов за последние годы характеризуется непрерывно возрастающим вниманием исследователей и промышленности и процессам на бессеребряных приемных слоях. В промышленном отношении наиболее интенсивно развивается элетрофотография. Научный поиск ведется в области многих процессов на бессеребряных слоях, в том числе в области элетрофотографии, диазотинии, процессов на фотохромных и фотополимерных материалах. Рассматриваются специфические достоинства ряда процессов на бессеребряных слоях, обуславливающие их в различных областях техники и народного хозяйства (репрография, микрофильмирование, телевидение и кинематография, процессы отображения информации на экране в реальном масштабе времени, микроэлектронике, голографии и др.). Обсуждаются перспективы и тенденции дальнейшего развития и использования каждого из рассмотренных процессов.

Таблиц 3. Библ. 22 назв.

УДК 773.71

Диазотиния. Состояние исследований и перспективы развития. Орешин М. М. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVIII. М., «Наука», 1977.

Показано, что известные в настоящее время диазосоединения (ДС) поглощают в широком интервале спектра от 300 до 600 нм, однако квантовый выход ДС значительно снижается при сдвиге положения максимума поглощения в видимую область. Общая интегральная светочувствительность диазоматериалов значительно меньше таковой галогеносеребряных материалов в связи с тем, что не найден фактор усиления, аналогичный процессу проявления галогеносеребряных материалов. Значительного повышения светочувствительности диазосистем можно достичь, используя фотокатализ или иницирование фоторазложения диазосоединений.

Таблиц 2. Библ. 34 назв.

УДК 772.99

Тенденции в разработке органических фотохромных и необратимых светочувствительных регистрирующих сред. Барачевский В. А. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVIII. М., «Наука», 1977.

Представлен обзор последних достижений в разработке наиболее простых по способу получения и применения пленочных полимерных материалов с обратимой и необратимой записью информации.

Среди фотохромных сред особое внимание уделено рассмотрению свойств материалов с длительным хранением и неструктуривным считыванием информации, а также с амплитудно-фазовой регистрацией изображений. Обсуждены перспективы применения для записи информации фотохромных систем с нелинейными свойствами. Отмечены возможности создания фотохромных систем с повышенной светочувствительностью.

Показаны преимущества использования для регистрации изображений необратимых светочувствительных сред, обеспечивающих амплитудную и фазовую запись информации в реальном масштабе времени без какой-либо дополнительной обработки. Подчергнута важность разработки свободнорадикальных систем, светочувствительность которых достигает чувствительности галогеносеребряных фотоматериалов. Обсуждены свойства и преимущества применения в голографии фоторезисторов.

Таблиц 2. Иллюстраций 12. Библ. 53 назв.

УДК 772.96

Процессы магнитной записи изображений. Василевский Ю. А. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVIII. М., «Наука», 1977.

При магнитной видеозаписи в отличие от фотографии сигнала является задачей записываемый сигнал. Обработка сигнала является задачей декодирования и это позволяет выполнять ее быстро, надежно и относительно просто. В статье рассматриваются основные стадии преобразования видеосигнала и приводятся некоторые характеристики системы магнитной видеозаписи.

Таблиц 1. Иллюстраций 18. Библ. 11 назв.

УДК 778.069

Научно-технические проблемы и перспективы гидротинной печати цветных фильмов. Бонгард С. А. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVIII. М., «Наука», 1977.

Отмечается, что дальнейшее развитие цветной кинематографии в нашей стране настоятельно требует внедрения гидротинной печати в больших масштабах. Это не только позволяет эффективно реализовать рассмотренные преимущества этого процесса, но и существенно облегчит задачу стоящую перед химико-фотографической промышленностью. Вместо обеспечения значительного прироста производства цветных позитивных многослойных пленок потребуется выпуск соответствующего количества значительно более простой пленки — бланкфильма.

Библ. 107 назв.

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

Том XVIII

Перспективы развития научной фотографии

Утверждено к печати
Комиссией по химии фотографических процессов
Академии наук СССР

Редактор *Е. И. Шумилова*. Редактор издательства *Л. Г. Чекалова*
Художественный редактор *С. А. Липовик*
Технические редакторы *Э. Л. Куркина, А. М. Самарова*
Корректор *И. А. Талалай*

Сдано в набор 30/III 1977 г. Подписано к печати 19/VII 1977 г.
Формат 70 × 108^{1/8}. Бумага типографская № 1. Усл. печ. л. 14,7. Уч.-изд. л. 15,9.
Тираж 1300. Т-13153. Тип. зан. 2066. Цена 1 р. 60 к.

Издательство «Наука». 117485, Москва, В-485, Профсоюзная ул., дом 94-а
2-я типография издательства «Наука». 121099, Москва, Г-09, Шубинский пер., 10

1 р. 60 коп.

148-57