

## МОДИФИЦИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛОВЫЙ СПИРТ-АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА В ФОТОМАТЕРИАЛЕ

М. М. ТЕЛЬНОВА, В. В. БАБКИН, А. А. НИГМАДЬЯНОВ,  
Ю. Е. НАЛБАНДЯН и Г. П. АЛЕБЯН

Ереванское отделение Охтинского научно-производственного  
объединения «Пластполимер»

Шосткинский филиал ГосНИИХимфотопроект

Поступило 10 XI 1986

Изучено адсорбционное взаимодействие желатинированного галогенида серебра со статистическим сополимером винилового спирта с акриловой кислотой (ВС-АК). Установлено, что введение сополимера ВС-АК в количестве 10—20 масс. % от содержания желатины значительно увеличивает прочность и эластичность сформированных пленок, что положительно отражается на сохраняемости эксплуатационных свойства фотоматериала.

Рис. 3, библиографические ссылки 18.

Физико-механические, фотографические свойства эмульсий, сохраняемость этих свойств во многом определяются процессами, протекающими на границе раздела двух фаз: твердая поверхность галлоидного серебра—полимерное связующее.

Содержание достаточно большого количества твердой фазы в эмульсии создает обширную поверхность, на которой адсорбционные явления имеют определяющее значение в формировании конечных свойств фотоматериалов [1—10]. Адсорбционные процессы, происходящие на поверхности микрокристаллов галлоидного серебра, неизбежно сказываются на их агрегативной устойчивости, которая подчинена закономерностям коллоидной стабильности дисперсных систем [1, 16, 18].

Изучение адсорбционных процессов на галогенидах серебра нашло отражение в работах по адсорбции желатины [3—6,9], красителей [7, 8], стабилизаторов [9]. Исследование адсорбционных процессов проводилось с помощью методов титрования [5, 8], по разности начальной и равновесной концентраций растворов с использованием спектрофотометра [7]. В работах [10—12] рассматривалось влияние модифицирующих добавок в виде низко- и высокомолекулярных соединений на адсорбционные процессы.

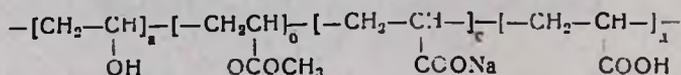
Положительный практический результат применения способа модификации желатины высокомолекулярными веществами—производными поливинилового спирта, более свободного от влажностной зависимости, чем другие способы [10—12], основанного на создании микрогетерофазной системы в фотоматериале с длительным сроком хранения эксплуатационных свойств, показан в работе [13].

Цель данной работы заключалась в исследовании адсорбционного взаимодействия в микрогетерофазной системе, создаваемой при введении в эмульсию статистического сополимера винилового спирта с акриловой кислотой в процессе изготовления фотоматериала, влияния вво-

димого сополимера на физико-механические и адгезионные свойства систем: желатина—сополимер, эмульсия—сополимер.

### Экспериментальная часть

В опытах были использованы: желатина марки «А», высоковязкая, быстрая, изготовленная по ОСТ 6—17—421—75, применяемая в промышленном синтезе эмульсий; статистический сополимер винилового спирта с акриловой кислотой (ВС-АК), изготовленный по ТУ 6—05—05—308А—84, со структурной формулой:



дистиллированная вода с плотностью  $0,998 \text{ г/см}^3$  и поверхностным натяжением  $72,75 \text{ дин/см}$  при  $20^\circ$ ; водные растворы желатины (Ж) и сополимера ВС-АК (II) с концентрацией от 0 до 6%; пленки (фолии) толщиной  $50 \pm 10 \text{ мкм}$ , изготовленные из 5% водных растворов желатины, сополимера ВС-АК и их смесей в соотношении Ж-II=85; 15 и 80:20%; эмульсия [Э], полученная методом осаждения, с микрокристаллами галлоидного серебра октаэдрической формы размером  $0,15 \pm 0,5 \text{ мкм}^2$ ; микрокристаллы галлоидного серебра размером  $0,15 \pm 0,5 \text{ мкм}^2$  октаэдрической формы, полученные промышленным способом осаждения твердой фазы после промывки осадка, дополнительно промытые дистиллированной водой при  $50^\circ$  от избыточного количества желатины и осаждающего агента сульфополистирола, отцентрифугированные и высушенные при  $100^\circ$  в темноте.

Адсорбционное взаимодействие сополимера ВС-АК исследовали на галогенидах серебра различной степени модификации, осуществленной предварительной обработкой микрокристаллов в течение 12 ч в растворах желатины с концентрацией 0, 1, 4 масс. % при температуре  $38 \pm 0,5^\circ$ , отцентрифугированных и высушенных. Определение адсорбции проводили с помощью рефрактометрического метода, основанного на измерении равновесной концентрации желатины и исследуемого полимера по показателю преломления их растворов [14]. Относительная погрешность измерения величины адсорбции не превышала 3%. Опыты по адсорбции проводили на установке, состоящей из термостатируемой адсорбционной емкости с перемешивающим устройством, рефрактометра УРЛ-1, центрифуги ЦЛС-3 с максимальной частотой вращения 8 тыс. об/мин.

Навески адсорбента по 10 г помещали в адсорбционные емкости с 50 мл исследуемого раствора известной концентрации. Емкости герметично закрывали, термостатировали с перемешиванием в течение 4 ч и последующим отстаиванием (12 ч), после чего подвергали центрифугированию (10 мин). Исследовались растворы с рН  $6,5 \pm 0,5$  при температуре  $38 \pm 0,5^\circ$ .

Вязкость исследуемых растворов измеряли на вискозиметре ВПЖ-2.

Модифицирующий эффект вводимого сополимера и его влияние на физико-механические свойства сформированных систем оценивали с помощью разрывной машины Z T-40 (ГДР) по показателям предела проч-

ности ( $P/P$ ), процента удлинения ( $L$ ) пленок, изготовленных из исследуемых растворов.

Адгезионные свойства жидких дисперсий и сформированных покрытий к подложке, представляющей полиэтилентерефталатную (ПЭТФ) основу с промежуточным слоем из латекса винилиденхлорида, бутилакрилата, итаконовой кислоты и полимерного подслоя [13], оценивали по величине равновесной работы адгезии данных систем. Равновесную работу адгезии вычисляли, используя значения показателя поверхностного натяжения, определенного методом Дю-Нуи, и косинуса краевого угла, найденного проекционным методом [15—17].

### Обсуждение результатов

Полученные результаты (рис. 1) подтвердили выводы о многостадийности процесса адсорбции с образованием внутрикомплексных солей серебра с желатиной, сделанные ранее в работах [2—5].

Исследование процессов, происходящих при введении сополимера ВС—АК в состав фотоэмульсии, проведенное на немодифицированном галогениде серебра с необратимо адсорбированной желатиной и модифицированным растворами желатины (1 масс. % и 4 масс. % концентрации) в среде вода—сополимер, показало (рис. 2, кр. 1—3), что дополнительная модификация галогенида серебра желатиной изменяет характер адсорбции сополимера ВС—АК в целом. Прежде всего, исходя из данных рис. 2, следует отметить, что понятие

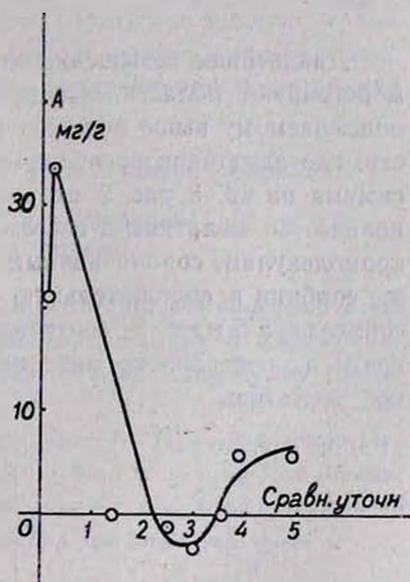


Рис. 1. Изотерма сорбции системы вода—желатина—галогенное серебро с адсорбированной желатиной.

„необратимо адсорбированная желатина“ условно, поскольку необратимость распространяется на случаи попытки десорбции желатины с поверхности микрокристаллов галлоидного серебра с помощью простейших традиционных методов—длительного кипячения, действия кислотой и т. д. [3—5]. В случае добавления сополимера ВС—АК десорбция значительна (рис. 2, кр. 1, 2). Различие в ходе кривых 1 и 2 обусловлено очевидно, различным количеством желатины в системе и различной степенью ее закрепленности, т. е. адсорбированности именно на поверхности микрокристалла. Так, в случае, описываемом кр. 1 рис. 2, в системе содержится минимальное количество желатины и ее десорбция совершается, большей частью, с поверхности твердой частицы. В случае, соответствующем кр. 2, рис. 2, в системе можно предположить большое содержание желатины,

находящейся вне контакта с поверхностью микрокристалла. В этом случае происходит явление, при котором водный раствор сополимера улучшает, в сравнении с водой, растворимость желатины и легче переводит ее в водный раствор.

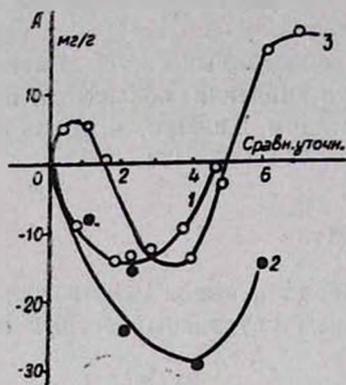


Рис. 2 Изотермы сорбции систем: кр. 1 — вода—полимер—галонидное серебро с адсорбированной желатиной; кр. 2 — вода—полимер—модифицированное 1 масс. % желатины галонидное серебро с адсорбированной желатиной; кр. 3 — вода—полимер—модифицированное 4 масс. % желатины галонидное серебро с адсорбированной желатиной.

Дальнейшее повышение концентрации желатины (рис. 2, кр. 3) демонстрируют области, где проявляется десорбция желатины подобно описываемому выше явлению (рис. 2, кр. 1, 2), однако имеются области, где адсорбция преобладает над десорбцией. Область первого максимума на кр. 3 рис. 2, скорее всего, объясняется тем, что избыточное количество желатины в системе приводит к уменьшению доступа к макромолекулам, сорбированным на поверхности микрокристалла. Выход же сорбции в положительную область близ равновесной концентрации сополимера 5 масс. % соответствует адсорбции сополимерных макромолекул на поверхности микрокристалла вместо макромолекул замещенной желатины.

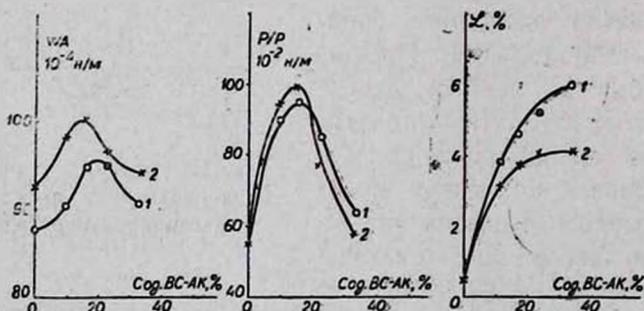


Рис. 3. Зависимость а) равновесной работы адгезии  $W_A$  к подслоируванной ПЭТФ основе, б) предела прочности  $P/P$  при растяжении, в) процент удлинения  $L$  от содержания сополимера ВС—АК. кр. 1 — система Ж—П, кр. 2 — система Э—П.

Результаты исследования растворов желатины, сополимера, эмульсии и их смесей, а также физико-механических свойств сформированных из них пленок представлены зависимостями равновесной работы адгезии растворов к подслоируванной ПЭТФ основе (рис. 3а), предела проч-

ности (рис. 3б) и относительного удлинения (рис. 3в) при разрыве от состава исследуемой системы.

Из сравнения рис. 3а, 3б хорошо видно, что области соотношений сополимера и желатины, соответствующие максимальным значениям равновесной работы адгезии и прочности при разрыве, практически совпадают, что, во-первых, свидетельствует об «усиливающем эффекте» сополимера, взаимодействующего с желатиновой составляющей подслоя, и, во-вторых, позволяет установить с достаточной степенью однозначности рациональные пределы совмещения желатины с сополимером.

Относительное удлинение при разрыве (рис. 3в), как и следовало ожидать, монотонно возрастает, достигая некоторой предельной величины, соответствующей пределу эластичных свойств композиции.

Таким образом, сопоставительный анализ свойств композиций на основе желатины и сополимера ВС-АК позволяет сделать вывод о высокой эффективности совместного действия этих полимеров, благоприятно отражающегося на всем комплексе физико-механических и технологических показателей фотослоев, и установить достаточно широкие границы регулирования отдельных свойств и показателей фотоэмульсии соответственно заданным требованиям или целевому назначению фотоматериала.

### ՖՆՏՈՆՅՈՒԹՈՒՄ ՎՍ-ԱԹ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՆՈՂ ԷՖԵԿՏԸ

Մ. Մ. ՏԵԼՆՈՎԱ, Վ. Վ. ԲԱԲԿԻՆ, Ա. Ա. ՆԻԳՄԱԴՅԱՆՈՎ,  
Յու. Ե. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ և Ղ. Պ. ՀԱԼԵԲՅԱՆ

Հետազոտված է սոպոլիմերի ադսորբցիոն ունակության կախվածությունը արծաթի հալոգենիդի մակերևույթին ժելատինի քանակից և մտցվող սոպոլիմերի ազդեցությունը ժելատին-սոպոլիմեր, էմուլսիա-սոպոլիմեր համակարգի վրա:

Պարզված է, որ ՎՍ-ԱԹ սոպոլիմերի ներմուծումը ժելատինի պարունակության 10—20 զանգվ. % շափով զգալի մեծացնում է ձևավորված ժապավենների ամրությունը և ճկունությունը, որը դրականորեն է անդրադառնում ֆոտոնյութի շահագործողական հատկությունների պահպանման վրա:

### THE MODIFYING EFFECT OF VINYL ALCOHOLACRYLIC ACID COPOLYMER IN PHOTOMATERIALS

M. M. TELNOVA, V. V. BABKIN, A. A. NIGMADIANOV,  
Yu. E. NALBANDIAN and Ch. P. HALEBIAN

A dependence of the adsorbitive capacity of the title copolymer on the quantity of gelatin on silver halide surface and an effect of the introduction of the copolymer on „gelatin-copolymer“ and „emulsion-copolymer“ systems have been investigated.

It has been established that the introduction of VALc—AA copolymer (10—20% by weight of gelatin) essentially increases the strength and elasticity of the films formed acting positively on the service properties of photomaterials.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Килинский И. М., Леви С. М.* — Технология производства кинофотопленок. Л., Химия, 1973, с. 45.
2. *Джеймс Т. Х.* — Теория фотографического процесса. Л., Химия, 1980, с. 75.
3. *Sheppard S. E., Lambert R. H., Keenon R. L.* — J. Phys. Chem., 1932, v. 36. № 2, p. 174.
4. *Sheppard S. E., Lambert R. H., Swinchart D.* — J. Chem. Phys., 1945, v. 13, № 4, p. 372.
5. *Зимкин Е. А., Ключевич В. Ф.* — Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, т. 10, № 5, с. 397.
6. *Пурядье Ж., Роман Ж.* — В сб. «Физическая химия фотографических процессов». М., ИЛ, 1954., с. 342.
7. *Петрушкина Э. Л.* — Успехи научн. фотогр., 1955., т. 3, № 2, с. 152.
8. *Соловьев С. М., Родионова Н. И.* — Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1961, т. 6, № 6, с. 323.
9. *Зимкин Е. А., Ключевич В. Ф.* — Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1973, т. 18, № 6, с. 468.
10. *Бурдыгина Г. И., Козлов П. В.* — Успехи научной фотогр., 1974, т. 18, № 2, с. 112.
11. *Фридман И. М., Зенкина Л. И., Бурдыгина Г. И., Козлов П. В.* — Успехи научной фотогр., 1974, т. 18, № 1, с. 124.
12. *Измайлова В. Н., Боброва Л. Е., Фалязи Б. Г., Долинный А. Н.* — Успехи научной фотогр., 1974, т. 18, № 2, с. 133.
13. *Тельнова М. М., Бабкин В. В., Гречко М. К.* — Сб. научн. тр. ЛИКИ, Л., 1981, с. 109.
14. *Нигмадянов А. А., Высота А. М., Кларк Л. Н.* — Реферат сб. «Методы анализа и контроля качества продукции в хим. промышленности». М., НИИТЭХИМ, 1978, т. 5, № 1, с. 62.
15. *Виноградов Г. В., Малинина А. Я.* — Реология полимеров. М., Химия, 1977, с. 112.
16. *Шелудко Л.* — Коллоидная химия. М., ИЛ., 1960, с. 68.
17. *Зимон А. Д.* — Адгезия жидкости и смачивание. М., Химия, 1974, с. 12.
18. *Фридрихсберг Д. А.* — Курс коллоидной химии. Л., Химия, 1974, с. 171, 237.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 260—264 (1989 г.)*

УДК 678.028+678.063+678.711+678.484

### РОЛЬ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ СШИВАНИЯ В МЕЖФАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ В МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ИЗ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Г. П. КАЗАНЧЯН, Б. М. ДАТУРЯН, Ф. С. КИНОЯН и Л. А. АКОПЯН

Ереванский филиал ВНИИКП  
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 XI 1988

Показано, что сенсibiliзаторы реакции сшивания, повышая эффективность вулканизации в полимерной многослойной конструкции из несовместимых полимеров, одновременно обеспечивают межслойное (межфазное) сшивание с образованием общей вулканизационной сетки.

Библ. ссылок 5.