

ПОЛИМЕРНЫЕ МИКРОСФЕРЫ В КАЧЕСТВЕ АНТИСТАТИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

П.Н. Чадаев, аспирант, И.А. Грицкова, профессор, *А.С. Михайлов, доцент,
*М.А. Сакварелидзе, доцент

кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

* кафедра Естественных наук Московского киноvideоинститута
e-mail: chadaev.pavel@gmail.com

Синтезированы полимерные микросферы с различным строением поверхности, с узким распределением частиц по размерам, имеющие структуру «ядро–оболочка». Полимерные микросферы введены в защитные слои эмульсионных фотографических материалов. Изучено влияние полимерных микросфер на сенситометрические характеристики светочувствительных материалов и показана возможность использования их в качестве антистатических компонентов.

Polymeric micro spheres with different structure of surface, narrow distribution of particles dimensions, having «nucleus–envelope» structure were synthesized. The polymeric micro spheres were applied into protection layers of emulsion photographic materials. The influence of polymeric micro spheres to sensitometric characteristics of light-sensitive photographic materials was studied. The possibility of using them as antistatic components was shown.

Ключевые слова: полимерные микросферы, эмульсионные слои, сенситометрические характеристики, антистатические свойства.

Key words: polymeric micro spheres, emulsion layers, sensitometric characteristics, antistatic properties.

Современные светочувствительные материалы, представляющие собой полимерную основу с нанесенными на нее эмульсионными и вспомогательными слоями, обладают способностью накапливать статическое электричество в процессе эксплуатации. Защита пленочных материалов от возникновения зарядов статического электричества всегда была актуальной и важной проблемой. Статическое электричество на светочувствительных слоях может возникать по целому ряду причин, таких как:

- пониженная влажность воздуха ($\varphi < 50\%$);
- большие скорости перемотки пленки в съемочной и проекционной аппаратуре;
- технологические параметры изготовления фотографического материала;
- неоптимальные условия хранения и эксплуатации.

Защита полимерных материалов от статического электричества осуществляется различными как физическими, так и химическими способами [1]. К физическим способам относятся ионизация воздуха, уменьшение коэффициента трения, заземление оборудования, создание соответствующего температурно-влажностного режима в помещении, где проводится работа с пленкой. К химическим способам относится использование различных электропроводящих покрытий или антистатическая обработка поверхности изделий. В качестве антистатиков могут быть использованы различные органические или неорганические вещества, обладающие ионной или электронной проводимостью. Наличие большого количества патентной литературы, в которой предлагаются различные составы для антистатической за-

щиты пленочных материалов, свидетельствуют о том, что этот вопрос привлекает внимание многих исследователей и практиков. Однако задача устранения электризуемости пленок на весь период их изготовления и эксплуатации с сохранением оптических и физико-механических свойств материала до сих пор остается весьма актуальной.

В последние десятилетия в практике производства фотоматериалов достаточно широко используется способ создания микрошероховатости на поверхности защитных слоев фотоматериалов путем введения полимерных частиц малых размеров, благодаря которым предотвращается тесный контакт между витками пленки, находящейся в рулоне [2].

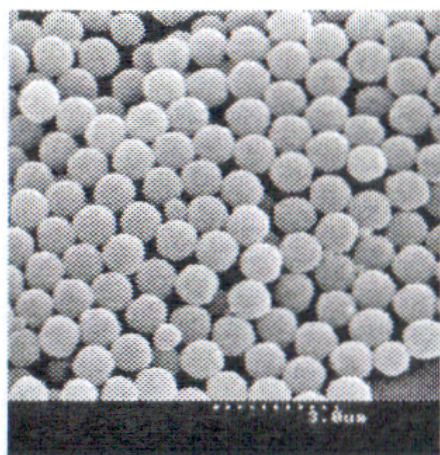
Так, предприятие «Тасма» (Россия) и бывшее АО «Свема» (Украина) использовали при производстве пленок высокодисперсную полимерную суспензию полиметилметакрилата (ПММА), создававшую эффект микрошероховатости. Перед введением суспензии требуется тщательное диспергирование системы во избежание образования агрегатов в растворах защитного (или вспомогательного) слоя и тщательная их фильтрация перед поливом. Недостатком этой дисперсии являлась определенная мутность среды и, как следствие этого, снижение разрешающей способности. У крупнозернистых фотоматериалов, где размер микрокристаллов галогенида серебра сопоставим с размерами частиц полиметилметакрилата, снижение разрешающей способности не так заметно, но в случае мелкозернистых эмульсионных слоев это падение будет весьма существенным.

В связи с этим целью нашей работы было:

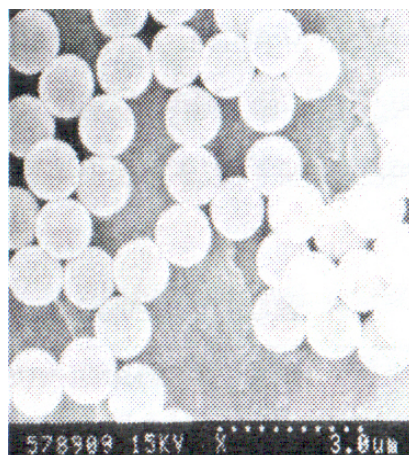
синтез и изучение влияния полимерных микросфер с различным строением поверхности, введенных в защитные слои эмульсионных слоев, на фотографические и физико-механические свойства светочувствительных материалов и выявление возможности их использования в качестве антистатических компонентов.

Существует много методов синтеза маленьких монодисперсных частиц с различной формой, диаметром и поверхностным покрытием [3, 4]. Нами были синтезированы полимерные микросферы различного строения и диаметра (от 0.6 до 6.0 мкм). Это полистирольные суспензии, полученные затравочной полимеризацией стирола в отсутствие ПАВ (ПС); полистирольные суспензии, полученные затравочной полимеризацией стирола в присутствии карбоксилсодержащего олигодиметилсилоксана (ПС + ПДМС); полиметилметакрилатные части-

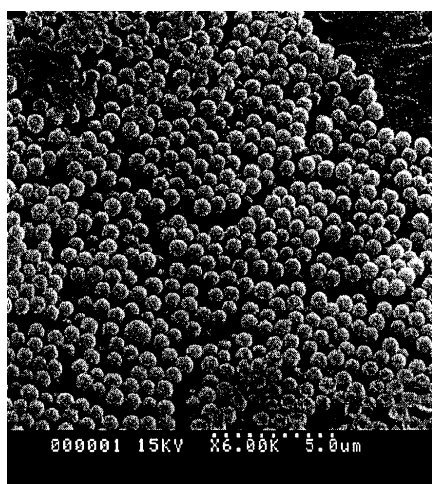
цы, полученные полимеризацией метилметакрилата в присутствии карбоксилсодержащего олигодиметилсилоксана на затравочных полиметилметакрилатных частицах (ПММА + ПДМС). Кроме того, использовали полимерные микросферы, модифицированные путем адсорбции желатины на их поверхность, и полимерные микросферы с ковалентно связанными функциональными группами полимера и желатины (ПММА + ПДМС + желатина). Все полимерные суспензии характеризовались узким распределением частиц по размерам, были устойчивы в процессе полимеризации и при хранении, имели структуру «ядро-оболочка»; их микрофотографии представлены на рис. 1. На приборе NanoZS производства фирмы «Malvern» были определены распределения синтезированных полимерных микросфер по размерам и дзетта-потенциалу.



1



2



3



4

Рис. 1. Микрофотографии полимерных суспензий: 1 – полистирол (d 1 мкм); 2 – полистирол в присутствии полидиметилсилоксана; 3 – полиметилметакрилат (d 0.6 мкм); 4 – промышленно используемый в качестве антистатической добавки образец полиметилметакрилата.

Полимерные микросферы были введены в защитные слои, которые наносились на фотографическую эмульсию, политую на триацетат-целлюлозную основу. Полив

проводили на лабораторной поливной машине кюветного типа при затемненном желто-зеленом фонаре в два приема – сначала наносили эмульсионный слой, а затем на него,

после его студения, наносили раствор защитного слоя, который также студили. Политые образцы сушили в потоке воздуха при полном отсутствии освещения и затем хранили в светонепроницаемой бумаге при комнатной температуре от 0 до 90 суток.

Для сохранения максимально возможной разрешающей способности фотоматериалов добавление микросфер в защитный слой не должно вызывать значительной мутности светочувствительных слоев и ухудшения оптических

свойств. Данному параметру не соответствовали образцы, содержащие полимерные микросферы диаметром более 1 мкм. Нами были исследованы фотографические материалы, содержащие полимерные микросферы диаметром 0.6-0.9 мкм. В качестве контрольных использовали образцы, не содержащий полимерных микросфер в защитном слое (образец К), и образец, содержащий полимерную дисперсию, промышленно применяемую при изготовлении серийных фотоматериалов (образец П) (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики полимерных микросфер и их концентрация в образцах фотоматериала.

Тип полимера (диаметр)	Номер образца фотоматериала	Концентрация полимерных микросфер в образце фотоматериала, г/л	Мутность образцов фотоматериала*
ПС (0.6 мкм)	1.1	4.5	Легкая мутность
	1.2	6.5	Легкая мутность
	1.3	8.5	Значительная мутность
	1.4	10.5	Значительная мутность
ПС (0.9 мкм)	2.1	4.5	Легкая мутность
	2.2	6.5	Значительная мутность
	2.3	8.5	Значительная мутность
	2.4	1.5	Значительная мутность
ПММА + ПДМС (0.6 мкм)	3.1	4.5	Легкая мутность
	3.2	6.5	Легкая мутность
	3.3	8.5	Значительная мутность
	3.4	10.5	Значительная мутность
ПММА + ПДМС + физ. адсорб. желатина (0.6 мкм)	4.1	4.5	Прозрачный слой
	4.2	6.5	Прозрачный слой
	4.3	8.5	Прозрачный слой
	4.4	10.5	—
ПММА + ПДМС + ковал. связ. желатина (0.6 мкм)	5.1	4.5	Прозрачный слой
	5.2	6.5	Прозрачный слой
	5.3	8.5	Прозрачный слой
	5.4	10.5	Легкая мутность
—	К	0	Прозрачный слой
ПММА	П	6.5	Значительная мутность

К – образец, не содержащий полимерных микросфер в защитном слое;

П – образец, содержащий полимерную дисперсию ПММА, промышленно применяемую при изготовлении серийных фотоматериалов;

* Мутность эмульсионных слоев, прошедших химико-фотографическую обработку, определялась визуально.

Исследование изготовленных образцов пленок проводили как по фотографическим свойствам (светочувствительность, коэффициент контрастности, оптическая плотность вуали, разрешающая способность), так и по электростатическому сопротивлению поверхности защитных слоев в зависимости от природы полимерных микросфер, их концентрации и времени хранения.

Для измерения фотографических характеристик использовали сенситометр ФСП-41 и денситометр ДП-1М. Образцы пленок экспонировали за светофильтрами СС-5 (≥ 400 нм) и

за общим светофильтром при выдержке 1/20 с, обрабатывали в стандартном проявителе УП-2 в течение 6 мин при температуре 20°C и фиксже БКФ-2. При построении характеристических кривых определяли общую светочувствительность $S_{\text{общ.}}$, коэффициент контрастности γ , оптическую плотность вуали D_0 и максимальную плотность D_{max} по критериям $S_{0.2}(1/H)$ и $S_{0.85}(10/H)$ [5]. Зависимость сенситометрических характеристик образцов фотоматериалов, содержащих полимерные микросферы различного строения и концентрации, от продолжительности хранения приведены в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость сенситометрических характеристик образцов фотоматериалов, содержащих полимерные микросферы различного строения и концентрации, от продолжительности хранения.

Номер образца согласно табл. 1	Концентрация микросфер, С, г/л	0 суток				30 суток				90 суток			
		$S_{0.85}$ (10/H)	$S_{0.2}$ (1/H)	γ	D_0	$S_{0.85}$ (10/H)	$S_{0.2}$ (1/H)	γ	D_0	$S_{0.85}$ (10/H)	$S_{0.2}$ (1/H)	γ	D_0
1.1	4.5	100	21	3.1	0.02	114	26	2.9	0.04	125	27	3.7	0.05
1.2	6.5	120	26	2.4	0.02	140	30	3.7	0.04	130	27	3.7	0.05
1.3	8.5	130	26	3.6	0.04	135	29	3.7	0.05	125	27	3.7	0.08
1.4	1.5	115	24	3.7	0.06	160	36	3.3	0.07	125	27	3.7	0.09
4.1	4.5	90	21	2.6	0.02	100	23	2.7	0.02	110	26	3.0	0.04
4.2	6.5	100	21	2.7	0.02	100	26	2.7	0.02	110	24	3.0	0.05
4.3	8.5	82	20	3.0	0.02	110	27	2.4	0.03	112	24	3.0	0.05
5.1	4.5	100	19	3.0	0.02	106	28	2.9	0.02	115	28	3.3	0.03
5.2	6.5	92	20	2.9	0.02	108	28	2.8	0.02	118	28	3.1	0.03
5.3	8.5	82	19	2.9	0.02	110	26	2.7	0.02	120	28	3.1	0.04
5.4	1.5	86	21	3.4	0.02	140	32	2.6	0.02	120	26	3.3	0.03
К	0	108	23	2.5	0.02	108	23	2.5	0.04	108	26	2.8	0.06
П	6.5	96	22	3.3	0.06	134	31	2.8	0.06	116	26	3.0	0.08

Представленные результаты показали, что добавление полимерных микросфер не ухудшает светочувствительность ($S_{0.2}$, $S_{0.85}$) и коэффициент контрастности (γ). Оптическая плотность вуали (D_0) несколько меньше при использовании синтезированных нами полиметилметакрилатных суспензий с физически адсорбированной желатиной, нежели при использовании промышленного образца дисперсии ПММА.

Одним из важнейших фотографических показателей является разрешающая способность (R). Испытания проводились с помощью резольвометра РП-2М в соответствии с ГОСТ 2819-84 [6] и методикой проведения работы (табл. 3).

Результаты измерений показали, что при

использовании в качестве антистатической добавки промышленно применяемого полимера наблюдается значительное снижение разрешающей способности от 195 мм^{-1} (контрольный образец К) до 160 мм^{-1} , что сказывается на качестве изображения. В то время как применение полиметилметакрилатных суспензий, модифицированных желатиной, не вызывает ухудшения разрешающей способности.

Антистатические свойства образцов, содержащих полимерные микросферы, определяли, измеряя напряженность электрического поля и полупериод стекания заряда. Измерения проводились с помощью измерителя ИПЭП-1 (ГОСТ 22261-94) [7] при температуре $+22^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 50% (табл. 3).

Таблица 3. Влияние строения и концентрации полимерных микросфер на разрешающую способность и антистатические свойства образцов фотоматериалов.

№ образца	Максимальное различимое поле	Разрешающая способность, R , мм^{-1}	Напряженность электрического поля, E , кВ/м	Полупериод стекания заряда, $\tau/2$, с
1.1	19	180	1.3	23
1.2	18	160	1.3	20
1.3	18	160	1.3	18
1.4	18	160	1.3	17
4.1	20	195	3.0	49
4.2	20	195	1.4	46
4.3	19	180	0.7	45
5.1	20	195	1.1	36
5.2	20	195	1.0	35
5.3	20	195	1.0	33
5.4	19	180	0.9	30
К	20	195	3.0	35
П	17	160	1.5	60
Сторона, покрытая антистатическим лаком			0.1	25

В результате было показано, что добавление полимерных микросфер вызывает снижение напряженности электрического поля, особенно в случае применения образцов, модифицированных желатиной.

Исследования образцов, содержащих промышленно применяемые антистатические компоненты, показали значительное увеличение полупериода стекания заряда от 35 с (контрольный образец К) до 60 с. В то время как образцы, содержащие синтезированные нами полимерные микросферы, показали меньший полупериод стекания заряда по сравнению с промышленным антистатическим компонентом.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- Полиметилметакрилатные суспензии, модифицированные карбоксилсодержащим олиго-

диметилсилоксаном и желатиной, могут быть рекомендованы к дальнейшим испытаниям с целью использования их в промышленных условиях в качестве антистатических компонентов светочувствительных слоев.

- Определены оптимальные концентрации полимерных микросфер в образцах фотоматериала – 6.5 г/л. При этом обеспечивается достаточный для практического использования уровень антистатических свойств светочувствительных слоев, превышающих показатели слоев с промышленно применяемой дисперсией ПММА.

- Оптические характеристики эмульсионных слоев, содержащих полимерные микросферы, заметно превышают оптические характеристики слоев, содержащих промышленно применяемую дисперсию ПММА.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бурдыгина, Г. И. Фильмокопии / Г. И. Бурдыгина. – М. : Искусство, 1991. – 207 с.
2. Сакварелидзе, М. А. Антифрикционные покрытия фильмовых материалов на основе полистирольных микросфер / М. А. Сакварелидзе, С. М. Левачев // Мир техники кино. – 2007. – № 3. – С. 6–9.
3. Синтез монодисперсных функциональных полимерных микросфер для иммунодиагностических исследований / Н. И. Прокопов, И. А. Грицкова, В. Р. Черкасов, Ф. Е. Чалых // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, № 2. – С. 178–192.
4. Топохимия и массоперенос при эмульсионной полимеризации / И. А. Грицкова, Л. И. Седакова, Д. С. Мирадян, Б. М. Синекаев, А. М. Павлов, А. Н. Праведников // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 243, № 2. – С. 403–424.
5. ГОСТ 10691.0-84 – ГОСТ 10691.4-84. Материалы фотографические черно-белые на прозрачной подложке. Метод общесенситометрического испытания.
6. ГОСТ 2819-84. Материалы фотографические. Метод определения разрешающей способности.
7. ГОСТ 22261-94. Средства измерений электрических и магнитных величин. Общие технические условия.