

ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛИТИЧЕСКОГО ОКРАШИВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА

В.В.Комарь, Н.Ю.Калинина

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, 220072, г.Минск, ул.Сурганова 9, тел. 284-1009, e-mail kvv@igic.bas-net.by

Изучено влияние состава и pH композиции на процесс фотолитического окрашивания слоев на основе комплексов хлорида висмута и водорастворимой карбоксиметилцеллюлозы при действии УФ излучения. Показано, что чувствительность слоев существенно зависит от структуры висмут-содержащих комплексов с карбоксиметилцеллюлозой, образующихся при формировании твердых полимерных растворов.

I. Введение

Как известно, принцип действия фотохромных материалов (ФХМ), основан на том, что под действием излучения происходят превращения светочувствительных компонент, сопровождаемые появлением или изменением поглощения в видимой области спектра (окраски). Перспективность применения ФХМ обусловлена рядом их специфических свойств, таких как непосредственный эффект окрашивания под действием излучения, высокая разрешающая способность (на молекулярном уровне), зависимость степени окрашивания от интенсивности излучения, обратимость процесса, возможность замены изображения на новое или коррекция его в реальном масштабе времени. Основные области применения подобных материалов: информатика (устройства передачи, обработки, регистрации, хранения и отображения оптической информации в реальном масштабе времени), дозиметрия, полиграфия.

Ранее нами была показана [1] возможность создания фотохромных материалов на основе комплексов полярных производных целлюлозы с соединениями некоторых металлов. Учитывая сочетание свойств, присущих этим материалам (высокие значения максимальной оптической плотности окрашивания (D_{\max}), для некоторых вариантов материалов - огнестойкость, устойчивость к действию влаги, доступность и низкая стоимость), в настоящей работе изучено влияние состава и pH композиции на процесс фотолитического окрашивания слоев на основе комплексов хлорида висмута и водорастворимой карбоксиметилцеллюлозы (Na-KMЦ) при действии УФ излучения.

II. Основная часть

Выбор полярных полимеров в качестве связующего обусловлен тем, что их свойства могут существенно влиять на характеристики ФХМ. Причем эффективность фотоиндуцированных переходов фотохромных добавок из одного состояния в другое зависит в данном случае не только от вязкости и природы твердого растворителя (что наблюдается для инертных полимерных

материалов, формирующихся за счет химического взаимодействия фотохромных добавок с полярными группами полимерной матрицы).

Слои получали смешением водных растворов BiCl_3 и Na-KMЦ при определенном pH, поливали на баритованную бумагу-основу и высушивали. Характеристики материала определяли при экспонировании материала УФ излучением ртутно-кварцевой лампы ДРТ-230 с интенсивностью светового потока $2,6 \cdot 10^{-3}$ Дж/см²·с. В результате облучения наблюдалось окрашивание слоя в черный или коричневый цвет. Оптическую плотность экспонированных участков измеряли в отраженном свете на денситометре ДО-1, $\lambda_{\text{изм}} = 440$ нм. Эффективность фотолитического окрашивания рассчитывали по формуле: $S=1/H_{\text{д}}=0,85+до$, где $H_{\text{д}}=0,85+до$ - энергия в Дж/м², необходимая для создания оптической плотности экспонированных участков равной 0,85.

На рис.1,2. представлены данные по кинетике формирования фотоиндуцированной формы при действии УФ излучения в зависимости от pH композиции, содержания желатины. Как следует из данных рис.1, наиболее эффективно формирование окраски происходит при содержании хлорида висмута в композиции 8-26 мас.% (в пересчете на сухое вещество). При этом pH композиции оказывает существенное влияние на скорость фотолитического окрашивания и чувствительность исследованных ФХМ (кривые 1 и 4). Наиболее высокая чувствительность реализуется при pH композиции 1,7-2,8. Увеличение pH до 12 приводит к существенному снижению скорости фотолитического окрашивания и уменьшению D_{\max} . С ростом концентрации хлорида висмута от 8 до 26 мас.% при равном pH чувствительность слоя увеличивается примерно на порядок (от 10^{-4} до 10^{-3} м²/Дж).

Введение в состав композиции желатины (рис.2) позволяет увеличить D_{\max} до 1,7, что возможно обусловлено формированием комплексов желатины с KMЦ (являющейся поликатионом) взаимодействия диссоциированных групп KMЦ (COO^-) и положительно заряженных групп желатины (Z^+).

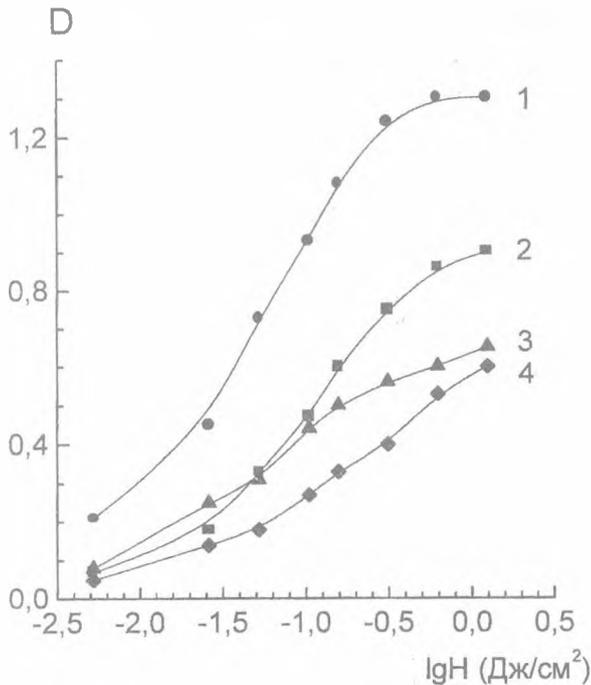


Рис.1. Влияние pH композиции на кинетику фотолитического окрашивания. Концентрация BiCl_3 , мас. %: 1, 3-4- 15; 2-26. pH: 1-1,4, 2-2,8, 3-10,5, 4-12,0.

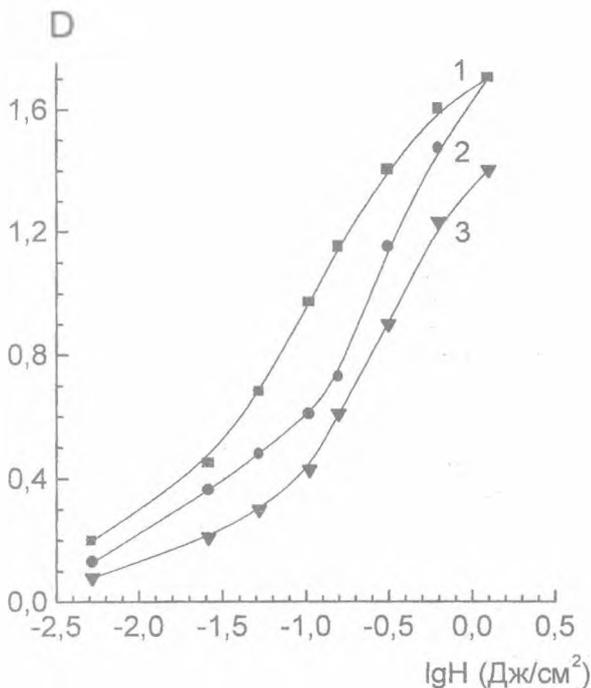


Рис. 2 Влияние концентрации желатинны на кинетику фотолитического окрашивания. Концентрация желатинны, мас. %: 1-39, 2-56, 3-61.

Подобные комплексы могут оказывать влияние на характер структурообразования при золь-гель переходе и приводить к образованию структур с различной фотохимической активностью.

Характерно, что цвет фотоиндуцированной окраски зависит от природы формирующихся при определенных pH комплексов, их редокпотенциала, размеров частиц. Материалы имеют достаточно высокую кроющую способность, удельный расход хлорида висмута невелик и составляет для оптимальных по светочувствительности материалов примерно 1 г/м^2 . Светочувствительность для оптимальных составов изученных ФХМ составляет $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{Дж}$, что по величине соответствует лучшим аналогам органических ФХМ [3], и, следовательно, при использовании высокоинтенсивных источников света (в частности лазерных) данные материалы могут обеспечить высокую скорость записи информации.

Спектры поглощения слоев на основе Na-KMЦ, содержащей хлоридные комплексы висмута (рис.3.), отличаются от спектров поглощения BiCl_3 в водных растворах HCl, что свидетельствует о взаимодействии хлоридных комплексов висмута с полимерной матрицей. Более высокая чувствительность реализуется для слоев без желатина при образовании в слое продуктов, имеющих полосу поглощения в области 220-230 нм (кривая 1), которую с учетом работы [4] можно отнести к поглощению продуктов взаимодействия иона BiCl_2^+ с полимерной матрицей, а в случае использования желатина - продуктов с поглощением в области 260-280 нм (кривые 4,5), что, возможно, связано с образованием при избытке органических лигандов гидрооксоорганоккомплексов, содержащих висмутильные группы BiO [5] и остатки желатина.

Как следует из рис.3 (кривая 6), пленка из желатинны имеет полосу поглощения с максимумом при $\lambda = 260 \text{ нм}$. При взаимодействии с хлоридными комплексами висмута происходит сдвиг полосы вправо с образованием продуктов,

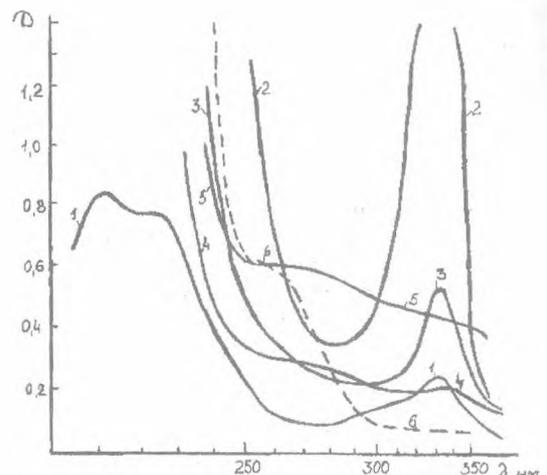


Рис.3. УФ спектры поглощения пленок KMЦ содержащих хлоридные комплексы висмута. 1,2- пленки на основе Na-KMЦ и хлоридных комплексов висмута; 3-5 на основе хлоридов висмута, Na-KMЦ и желатинны при соотношении 1:0,5, 1:2, 1:5, соответственно. pH композиции — 1-2,3, 2-2,8, 3-10,5, 4-12,0, 5-3,1.

поглощающих в области 265-280 нм. С увеличением содержания желатины в составе композиции растет интенсивность поглощения при $\lambda = 265-280$ нм и уменьшается в области 330 нм, что указывает на изменение соотношения формирующихся продуктов (кривые 4-5).

Из сопоставления спектров поглощения и S следует, что формирование в слое (при избытке хлор-ионов) продуктов, имеющих интенсивную полосу поглощения в области 330 нм (кривая 2), соответствующую поглощению комплексного аниона BiCl_5^{2-} , не является определяющим фактором для протекания процесса фотолитического окрашивания, как это характерно для ряда систем на основе поливинилового спирта, содержащего хлоридные комплексы висмута [6]. Это свидетельствует о различии природы фотохимически активных продуктов в слоях на основе ПВС и Na-KMЦ, содержащих хлоридные комплексы висмута. В исследуемом случае скорость фотолитического окрашивания для слоев, содержащих продукты, имеющие поглощение в области 330 нм (рис., кривая 2, табл.1, композиции 1, 5), максимальная оптическая плотность и светочувствительность имеют значительно меньшие величины.

Таким образом, использование для хлоридных комплексов висмута в качестве полимерного связующего КМЦ со степенью замещения 0,75, молекулы которой, как показано в [7], имеют значительную полярность, позволило получить фотохромные слои, имеющие более высокую чувствительность, чем аналогичные слои на основе хлоридных комплексов висмута и низкозамещенной карбоксиметилцеллюлозы. Можно предположить, что в данном случае на интенсивность фотоиндуцированного перехода оказывает влияние степень диссоциации кислотных остатков, которая, как известно, увеличивается с ростом степени замещения КМЦ [7].

Для длительного хранения оптических изображений стабильность фотоиндуцированной окраски на исследованных слоях может быть увеличена термической обработкой экспонированного материала при 80-130⁰ в течение 1-4 мин. Причем наиболее эффективно это происходит для слоев, содержащих дополнительно желатин, что, очевидно, обусловлено «сшивкой» матрицы и соответственно продукты, формирующие изображение, оказываются «замороженными» в различных микрообъемах полимера, отличающихся степенью упорядоченности и

плотностью упаковки макромолекул в твердом теле, что в свою очередь оказывает влияние на релаксационные характеристики.

III Выводы

Показана возможность получения фотохромных слоев на основе водорастворимой карбоксиметилцеллюлозы, содержащей хлоридные комплексы висмута. Светочувствительность разработанных слоев составляет $(1,3-1,6) \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{Дж}$. На свойства слоев существенно влияет природа образующихся при формировании слоев висмутсодержащих комплексов с карбоксиметилцеллюлозой. Наиболее высокая чувствительность реализуется при образовании в слое продуктов взаимодействия иона BiCl_5^{2+} с полимерной матрицей, имеющих полосу поглощения в области 220-230 нм., что соответствует формированию слоев, из композиций с рН =1,7-2,8. Максимальная оптическая плотность окраски фотоиндуцированной формы достигает 1,7, коэффициент контрастности - до 0,9, длинноволновая граница спектральной чувствительности лежит в области 380-400нм. Максимум спектральной чувствительности КМЦ, содержащей хлоридные комплексы висмута, лежит в области 220-320 нм. Стабильность фотоиндуцированной окраски во времени может быть увеличена термообработкой.

Список литературы

1. Ермоленко И. Н., Савастенко Г. Н., Комарь В. В. и др. Светочувствительные материалы на основе полимеров с кислотными группами. Мн.: Наука и техника, 1988. -264 с.
2. Лашков Г. И. Физическая химия полимеров в разработке регистрирующих сред // Успехи научной фотографии.-1978. -Т.19.- С. 100.
3. Перспективы и возможности несеребряной фотографии / Под ред. А. Л. Картужанского Л.: Химия, 1988.-240с.
4. Newman L, Hume D.N. // Amer.Chem.Soc. 1957. V.79. P. -4576.
5. Schaefer K., Hein F. // Zs. Anorganic Chemistry, 1917. Bd 100, P.- 249.
6. Поликанин А. М., Будкевич Б. А., Пилипович В. Н. // Ж. Научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1982. Т 27. №2.- С. 104.
7. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частичнозамещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988.- 298 с.

FEATURES OF PHOTOLITIC COLORING OF CARBOXY-METHYL SOLID SOLUTIONS CONTAINED CHLORIDE COMPLEXES OF BISMUTH

V.Komar, N.Kalinina

Institute of General and Inorganic Chemistry, Surganov street 9, Minsk, 220072 Belarus

The possibility of getting of photochromic layers based on water-soluble carboxymethylcellulose, contained chloride complexes of bismuth, was demonstrated. Photosensitivity of developed layers comes to $(1,3-1,6) \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{дж}$. The highest sensitivity realizes interactions of BiCl_5^{2+} ion with the polymer matrix. These products have an absorption band in the range 220-230 nm. It corre-