

ми этой работы точность результатов, как это следует из анализа использованной методики определения тепловых эффектов, основанной на принципе ДТА [8, 9], явно завышена. Различие в величинах энтальпии разложения может быть связано также с тем, что значение  $\Delta H_d^0$  относится к различным температурам (298,15 К — наши расчетные данные, 523 К — результаты [1]).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Patil K. C., Sessco E. A.— Can. J. Chem., 1972, v. 50, p. 1529.
2. Пупликова О. Н., Глыбин В. П., Полешко Г. Д., Новиков Г. И.— Ж. неорганич. химии, 1978, т. 23, с. 3378.
3. Haendler H. M., Johnson F. A., Srocket D. S.— J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 2662.
4. Шарло Г.— Методы аналитической химии: Количественный анализ неорганических соединений.— М., 1965, с. 545, 923.
5. Володкович Л. М., Сулопицкий Ю. Л., Ганна Н. И., Петров Г. С., Вечер Р. А., Вечер А. А.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 3, с. 50.
6. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В. П. Глушко.— М., 1968, вып. III; 1972, вып. VI, ч. 1.
7. CODATA recommended key values for the thermodynamics, 1977, Report of the CODATA Task Group on key values for thermodynamics, 1977.— J. Chem. Thermodyn., 1978, v. 10, p. 903.
8. Ramamurthy P., Sessco E. A.— Can. J. Chem., 1968, v. 46, p. 3605.
9. Ramamurthy P., Sessco E. A.— Can. J. Chem., 1969, v. 47, p. 2303.

Поступила в редакцию  
28.09.81.

Кафедра физической химии, ИИИ ФХП,  
БТИ имени С. М. Кирова

УДК 771.5+547.458.8

*В. М. СИДЕРКО, Г. Н. САВАСТЕНКО,  
И. Н. ЕРМОЛЕНКО, Ф. Н. КАПУЦКИЙ,  
И. Ф. АЛЕКСАНДРОВИЧ, С. П. КОСТРОМИТИНОВА*

### ПОЛУЧЕНИЕ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЕНОК И ВОЛОКОН

На практике (оформительские работы, изготовление упаковок) возникает необходимость получения фотоизображения не только на бумаге, но и на пленке или ткани, причем материал должен обладать как высокой, так и низкой светочувствительностью, быть простым в производстве и в некоторых видах использования. Светочувствительные ткани могут быть получены благодаря химической модификации исходного материала или текстильной переработке модифицированных нитей. Последнее позволяет получать ткани с лучшими физико-механическими показателями и более однородные по оптической плотности изображения в плоскости ткани.

Целью работы было получение в условиях, доступных для реализации в промышленности на обычном оборудовании, прозрачной светочувствительной пленки на основе целлофана, а также чувствительного к УФ излучению гидратцеллюлозного волокна, пригодных в качестве фотоматериалов низкой светочувствительности. Придать светочувствительность целлофану можно путем его пропитки светочувствительным веществом, но такой многокомпонентный материал неустойчив, легко выделяет пропитывающие вещества при обработках, и поэтому использовать его для изготовления упаковочного материала с фотоизображением затруднительно. Придать целлофану светочувствительность можно окислением его оксидами азота [1]. Однако комплекс физико-механических свойств продукта неудовлетворителен: он неустойчив при длительном хранении и при действии щелочных сред, которые используются для химико-фотографической обработки. Получение такого материала в условиях промышленного производства затруднено вследствие использования оксидов азота.

Поставленная цель достигалась путем обработки целлофана или гидратцеллюлозного волокна щелочным спиртовым раствором монохлорацетата натрия. В результате образуется эфир целлюлозы, содержащий в своей структуре карбоксильные группы. Преимуществом полученного материала, чувствительного к УФ области спектра, является его практическая нечувствительность к видимому свету в несенсибилизированной форме, что позволяет все операции вести без затемнения лабораторных помещений.

Для получения пленочного светочувствительного материала использовался свежесформованный целлофан, который обрабатывался водно-спиртовым 0,15 н раствором (вода : спирт = 1 : 5 по объему) монохлорацетата натрия. Пленка отмывалась раствором соляной кислоты и водой до отрицательной реакции на ион хлора. Содержание карбоксильных групп может быть задано условиями модификации. Если целлофан обрабатывать этерифицирующей смесью 11 мин, полученная пленка будет содержать 9 мас. % карбоксильных групп, 5 мин — 7,3 мас. % карбоксильных групп, что соответствует  $\gamma = 33,4$  и  $\gamma = 27,3$ . Волокно этерифицируется свежесформованное, в куличах. Обработка указанной этерифицирующей смесью проводилась в течение 4 мин. Волокно содержало 0,5 мас. % карбоксильных групп. В сухом состоянии модифицированное волокно имело крепость 16 гс, удлинение 16,8 % (у немодифицированного волокна эти показатели 17 гс, 17,7 % соответственно). Однородность модификации удовлетворительна по всему объему кулича.

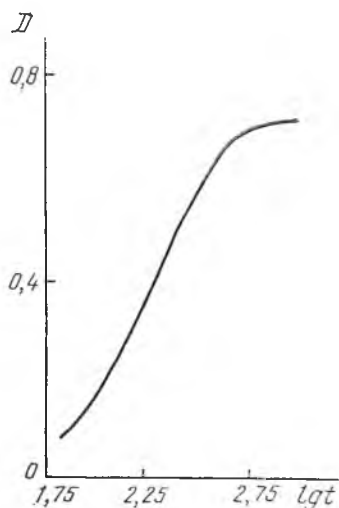
Для испытания светочувствительности полученную пленку или волокно экспонируют ртутно-кварцевой лампой, затем проводится сорбция палладия из  $10^{-3}$  н раствора  $\text{PdCl}_2$  (рН=2,2) в течение 45 мин; образец промывается дистиллированной водой и проявляется медным физическим проявителем следующего состава: А)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — 17,5 г/л; К-На виннокислый — 85 г/л; NaOH — 8 г/л; В) Формалин (А : В = 20 : 1).

Оптическая плотность неэкспонированных пленок равна 0,02. Оптическая плотность видимого изображения, получаемого на модифицированном целлофане, зависит от количества карбоксильных групп в нем. При содержании в пленке 9 мас. % карбоксильных групп оптическая плотность видимого изображения достигает 0,7 (см. рисунок), 10,3 мас. % карбоксильных групп — 0,9.

Полученный негативный материал характеризуется невысокой светочувствительностью, однако может быть сенсибилизирован путем ионообменной сорбции им ионов некоторых металлов.

Для снижения температуры обработки целлофана этерифицирующей смесью и исключения из ее состава спирта с целью возможности проведения данного процесса в производственных условиях модификацию проводили в две стадии. Вначале целлофан обрабатывали при 40 °С в течение 1,5 ч щелочью натрия (60 г/л), а затем при 25 °С этерифицирующей смесью (23,8 г/л монохлоруксусной кислоты и 11,5 г/л NaOH) в течение 1,5 ч. После такой обработки целлофан содержал 0,9 мас. % карбоксильных групп. Плотность изображения при дозе излучения  $1,3 \cdot 10^{20}$  квант/см<sup>2</sup> равнялась 0,6, а плотность вуали — 0,03.

В видимой области спектра поглощение экспонированного непроявленного материала мало зависит от длины волны. В УФ области материалы имеют поглощение при длине волны 230—250 нм.



Характеристическая кривая светочувствительности целлофана:  
D — оптическая плотность изображения, t — время экспонирования, с

Модификация гидратцеллюлозы монохлоруксусной кислотой повышает также окрашиваемость [2], что позволяет сочетать формирование изображения с крашением материала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ермоленко И. Н., Комарь В. В., Савастенко Г. Н. А. с. 244888 G03C (СССР). Способ получения однокомпонентных светочувствительных материалов.— Опубл. в БИ, 1969, № 18.

2. Александрович И. Ф., Бычинская Л. И., Ермоленко И. Н., Капуцкий Ф. Н., Костромитнинова С. П., Кошевар В. Д., Пакшвер А. Б., Розенберг А. Я., Сидерко В. М., Савастенко Г. Н., Титов М. А. А. с. 649769 (СССР). Способ модификации вискозной нити.— Опубл. в БИ, 1979, № 8.

Поступила в редакцию  
12.10.81.

Кафедра высокомолекулярных соединений  
и коллоидной химии

УДК 541.183.12

О. Р. СКОРОХОД, Р. Г. ГРУЧЕНКОВ, И. Я. БУРАК

### РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТИТАНА С ДВУХАТОМНЫМИ ФЕНОЛАМИ И КИСЛОТАМИ

Образование разнолигандных комплексов титана (IV) с двухатомными фенолами и некоторыми органическими и неорганическими кислотами установлено в ряде работ [1—5], однако свойства их изучены недостаточно. Во многих случаях даже не определено соотношение компонентов, мало сведений об устойчивости образующихся соединений. Благодаря высокой чувствительности и селективности реакций образования разнолигандные комплексы находят широкое применение в современных методах концентрирования, разделения и определения малых количеств многих элементов. Выявление новых соединений такого типа и изучение их характеристики важно для химии координационных соединений, а

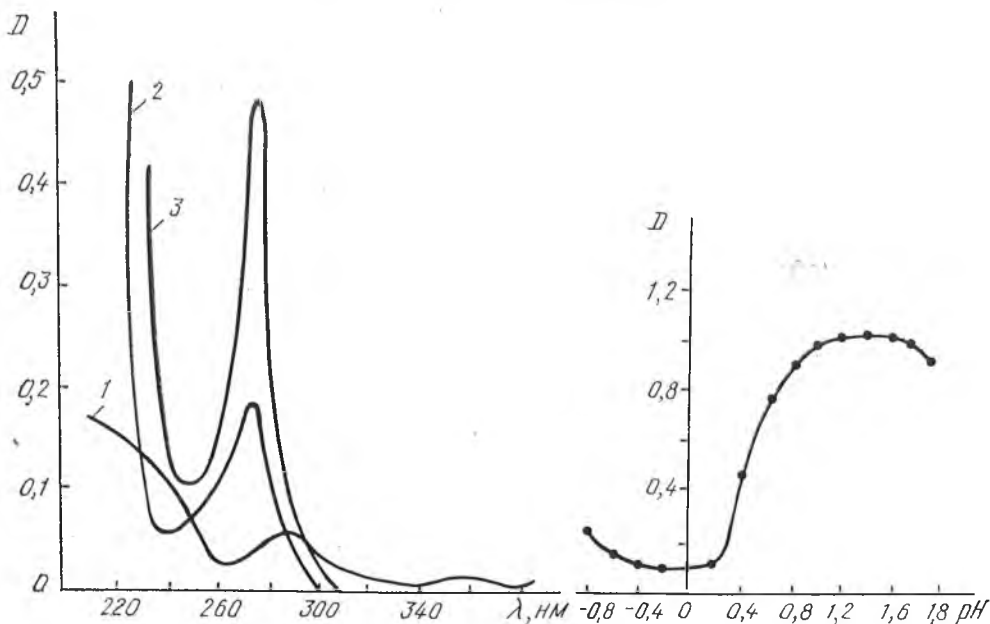


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов в системе Ti (IV) — пирокатехин — винная кислота:

1 — комплекс Ti (IV) — винная кислота; 2 — комплекс Ti (IV) — пирокатехин; 3 — комплекс Ti (IV) — пирокатехин — винная кислота

Рис. 2. Зависимость оптической плотности от pH в системе Ti (IV) — пирокатехин — винная кислота,  $[Ti] = 1,38 \cdot 10^{-3}$  моль/л