

МБП до требуемого уровня $\gamma=3,0$, фотографическая широта уменьшается незначительно. На таких пленках, однако, при увеличении времени физического проявления наблюдается появление небольшой вуали, имеющей тенденцию к росту с повышением содержания серебра. Ее уровень можно снизить, изменяя время обработки пленки в проявителе «Рентген-2», при этом, однако, уменьшается чувствительность, которую не удастся скомпенсировать увеличением времени проявления в МБП. На уровень вуали влияют также условия созревания эмульсии. Обычно уровень вуали оказывается более высоким у пленок, для изготовления которых используются эмульсии со временем второго созревания, превышающем оптимальное.

Рассмотренный материал позволяет сделать однозначный вывод о возможности получения фотографических изображений хорошего качества из меди на различных типах рентгеновских фотопленок, изготовленных по технологии, используемой в химико-фотографической промышленности, но содержащих уменьшенное в 5—10 раз количество остродефицитного серебра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В. В., Сташенок В. Д., Рогач Л. П. и др. А. с. 678458 (СССР). Способ усиления серебряных фотографических изображений.— Оpubл. в БИ, 1979, № 29, с. 182.

2. Свиридов В. В., Сташенок В. Д., Капариха А. В. и др.— Докл. АН БССР, 1980, т. 24, № 2, с. 151.

Поступила в редакцию
23.02.81.

Лаборатория химии фотографических процессов
НИИ ФХП

УДК 771.5+678

*Г. Н. САВАСТЕНКО, И. Н. ЕРМОЛЕНКО, В. М. СИДЕРКО,
Ф. Н. КАПУЦКИЙ, Д. Д. ГРИНШПАН*

СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ НА БАЗЕ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АКРИЛОВОЙ ИЛИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

Известны целлюлозные однокомпонентные пленочные фотоматериалы низкой светочувствительности, содержащие карбоксильные группы. К ним относится монокарбоксилцеллюлоза, получаемая окислением целлофана окислами азота, или карбоксиметилцеллюлоза, синтезируемая обработкой целлюлозного материала монохлоруксусной кислотой [1, 2].

Несмотря на то, что в этих материалах величина зерен проявленного изображения мала (находится практически на молекулярном уровне), достижение наивысшей разрешающей способности ограничивается их текстурой. При химической модификации пленки в гетерогенных условиях [1, 2] процесс протекает неоднородно по объему и площади пленки. В результате продукт включает участки с разными фотографическими свойствами, что вызывается неоднородностью структуры проявленного изображения.

Нами поставлена цель получить однокомпонентный пленочный светочувствительный материал с повышенной однородностью.

Предлагаемый в работе материал представляет собой гомогенную пленку, состоящую из сополимера целлюлозы и высокомолекулярной кислоты (например, полнакриловой или полиметакриловой), с содержанием свободных карбоксильных групп от 0,3 до 6,3 мас.%. В отличие от карбоксиметилцеллюлозы или монокарбоксилцеллюлозы этот полимер представляет собой привитый сополимер, а не производное целлюлозы, в котором карбоксильные группы принадлежат модифицированным ангидроглюкозным остаткам (элементарным звеньям целлюлозы).

Описываемый в работе материал характеризуется более высокой однородностью за счет того, что пленки формируются из гомогенного раствора сополимера [3].

Процесс получения такого однокомпонентного пленочного материала, чувствительного к ультрафиолетовой области спектра, состоит в следующем. Проводится реакция привитой сополимеризации гидрат-целлюлозного штапельного волокна с акриловой или метакриловой кислотой в присутствии солей Ce^{+4} , обеспечивающая минимальное образование гомополимеров. Механизм привитой сополимеризации виниловых мономеров в этих условиях описан в работе [4].

Для синтеза привитого сополимера целлюлозы и высокомолекулярной кислоты 2,5 г воздушно-сухого гидратцеллюлозного штапельного волокна помещали в 6 %-ный раствор акриловой кислоты (модуль ванны 100). Реакционную смесь нагревали до 323 К и добавляли в нее 5 мл 0,1 н раствора церийаммонийнитрата. Синтез вели при указанной температуре в течение 1 ч. Гомополимер акриловой кислоты отмывали водой при температуре 313 К. Содержание карбоксильных групп в сополимере составило 3,4 мас. %.

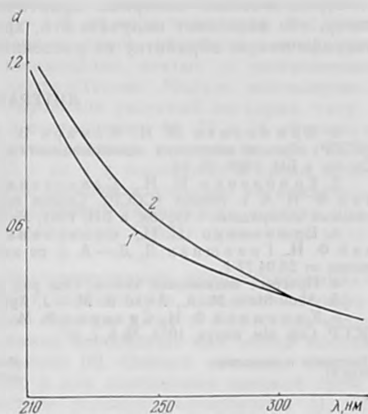
При обработке реакционной смеси 7,5 мл 0,1 н раствора церийаммонийнитрата получался сополимер с содержанием $COOH$ -групп 6,3 мас. %.

Сополимеры целлюлозы с метакриловой кислотой получали по той же методике, что и сополимеры с акриловой кислотой. При обработке реакционной смеси, содержащей метакриловую кислоту, 10 мл 0,1 н раствора инициатора синтезировали сополимер с 3,5 мас. % карбоксильных групп. Следует отметить, что процесс может проводиться с использованием другого целлюлозного сырья.

Для получения пленочного материала привитый сополимер растворяли в смеси диметилформамида с двуокисью азота [5, 6]. Навеску сополимера заливали смесью диметилформамида с двуокисью азота в объемном соотношении 5 : 1 для приготовления 6 %-ного раствора комнатной температуры. Из полученного раствора отливали пленку, обрабатывали ее бутиловым спиртом и затем отмывали дистиллированной водой, сушили при 293—313 К.

Максимальная оптическая плотность (D_{max}) и плотность вуали (D_0) пленок привитых сополимеров целлюлозы с акриловой и метакриловой кислотами

Содержание в сополимере $COOH$ -групп, мас. %	D_0	D_{max}
Сополимеры с акриловой кислотой		
0,4	0,05	1,87
3	0,04	2,1
3,5	0,03	1,19
6,3	0,03	1,12
Сополимеры с метакриловой кислотой		
0,5	0,05	1,27
0,7	0,03	2,56
1,1	0,04	1,36
1,6	0,05	1,35



Спектр поглощения сополимера целлюлозы с акриловой кислотой с содержанием $COOH$ -групп 6,3 мас. % (2) и экспонированной УФ излучением дозой $1,2 \cdot 10^{20}$ квант/см² (1)

Изменяя условия реакции, можно варьировать степень прививки и, следовательно, содержание СООН-групп в пленках. Толщина пленок также может быть различной.

Для испытания светочувствительности пленочный материал экспонировали полным спектром ртутно-кварцевой лампы. Химико-фотографическая обработка включала воздействие солей и восстановителей, в частности, ионов палладия и формалина. После экспонирования материала УФ излучением и последующей сорбции ионов металла, например, палладия, и проявления появлялось почернение (см. таблицу). Интенсивность почернения возрастала с увеличением экспозиции. Сорбция следовых количеств ионов палладия экспонированным материалом осуществлялась из 10^{-3} и раствора хлорида палладия (рН 2,2) в течение 45 мин. Для проявления экспонированного материала, содержащего сорбированный палладий, нами использовался физический проявитель 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 проявленных неэкспонированных образцов 0,03—0,05. Максимальная оптическая плотность изображения, получаемого на материале, состоящем из сополимера целлюлозы с метакриловой кислотой, 2,56, а на материале, представляющем собой сополимер целлюлозы с акриловой кислотой, 2,1.

Наиболее интенсивное поглощение в спектре материала лежит в коротковолновой ультрафиолетовой области. Экспонирование приводит к уменьшению поглощения в рассматриваемой области спектра (см. рисунок).

Максимум поглощения света находится в области 200—400 нм, где лежит и спектр светочувствительности, поэтому материал наиболее эффективно может быть использован (как малочувствительный) для печати с помощью УФ излучения. Энергия, необходимая для достижения плотности видимого изображения, равной 0,2 над плотностью вуали, составляет 0,1 Дж/см².

Физико-механические свойства сополимеров целлюлозы с высокомолекулярными кислотами удовлетворительные. Они устойчивы к действию щелочных сред, используемых в процессе химико-фотографической обработки.

Предлагаемый материал практически нечувствителен к видимому свету, что позволяет получать его, хранить и осуществлять химико-фотографическую обработку на рассеянном свету.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермоленко И. Н., Комарь В. В., Савастенко Г. Н. А. с. 244888 (СССР). Способ получения однокомпонентных светочувствительных фотоматериалов.— Оpubл. в БИ, 1969, № 18.
2. Ермоленко И. Н., Савастенко Г. Н., Сидерко В. М., Капуцкий Ф. Н. А. с. 888058 (СССР). Способ получения однокомпонентных светочувствительных материалов.— Оpubл. в БИ, 1981, № 45.
3. Ермоленко И. Н., Савастенко Г. Н., Сидерко В. М., Капуцкий Ф. Н., Гриншпан Д. Д.— А. с. по заявке 2210088 от 11.10.76 г. Положит. решение от 28.04.77 г.
4. Прогресс полимерной химии./Под ред. В. В. Коршака.— М., 1969, с. 174.
5. Abou-Ste M. A., Awad V. M.— J. Appl. Biotechnol., 1977, v. 27, p. 399.
6. Капуцкий Ф. Н., Сидерко В. М., Сабельников Г. Е. и др.— Вестн АН БССР. Сер. хим. наук, 1974, № 6, с. 87.

Поступила в редакцию
20.04.81.

Кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Институт общей и неорганической химии АН БССР