

Н. И. Ли, Ю. Д. Сидоров, В. О. Маямсина

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ И ДИСПЕРСИЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛАТИНОВЫХ СЛОЁВ

Ключевые слова: полимерные дисперсии, дисперсии диоксида кремния, механическая прочность, влагоёмкость, водопоглощение, коэффициент пропускания.

Исследовано влияние полимерных дисперсий и дисперсий диоксида кремния на физико-механические свойства и прозрачность желатиновых слоёв. Установлено, что введение дисперсий позволяет повысить механическую прочность, снизить влагоёмкость и водопоглощение желатиновых слоёв. Показано, что основным ограничением использования полимерных дисперсий для совершенствования желатиновых слоёв является снижение прозрачности при их введении.

Keywords: polymer dispersions, dispersions of silica, mechanical strength, moisture content, water absorption, transmittance.

The effect of polymer dispersions and dispersions of silicon dioxide on the physico-mechanical properties and transparency of gelatin layer are investigated. Found that the introduction of dispersions can improve the mechanical strength, lower moisture content and water absorption of gelatin layers. It is shown that the main limitation of the use of polymer dispersions to improve the gelatin layer is to reduce the transparency of their introduction

Введение

При использовании радиографических материалов для контроля ответственных изделий и узлов ставится задача получения достоверной информации о качестве изделия в минимально возможный срок. Качество и достоверность радиографического снимка, а также оперативность его получения в значительной степени зависят от физико-механических свойств плёночного материала.

Физико-механические свойства желатиновых эмульсионных слоёв определяются прочностью и температурной устойчивостью межмолекулярных и внутримолекулярных связей. Ускорение процессов получения радиограммы требует использования автоматической обработки в условиях повышенных температур и концентраций.

В процессе химико-фотографической обработки, особенно при повышенных температурах и в высококонцентрированных обрабатывающих растворах прочность и устойчивость связей нарушается, увеличивается влагоёмкость, и, как следствие, снижается прочность эмульсионных желатиновых слоёв [1, 2].

Ужесточение режимов обработки и их автоматизация требует повышения концентраций действующих веществ и температуры, что, в свою очередь, выдвигает жёсткие требования к построению эмульсионных и защитных слоёв в направлении повышения механической прочности в сухом и набухом состоянии, снижению влагоёмкости и набухаемости, повышению эластичности.

Одним из перспективных путей совершенствования физико-механических свойств желатиновых эмульсионных и защитных слоёв является введение в их состав полимерных или неорганических дисперсий [2, 3].

Химические соединения, используемые для совершенствования физико-механических свойств эмульсионных слоёв должны удовлетворять следующим требованиям:

- совмещаться с желатином в растворе и не взаимодействовать с ним;
- не оказывать существенного влияния на вязкость;
- не влиять на скорость студения;
- не растворяться в водных средах в интервале pH от 4,5 до 11,0;
- не вызывать расслоения и осаждения твёрдой фазы;
- не приводить к липкости поверхности слоёв;
- не влиять на прозрачность получаемых плёночных материалов;
- не мигрировать в процессе хранения в смежные слои;
- не затруднять диффузию обрабатывающих растворов;
- не вступать в химическое взаимодействие с другими компонентами, присутствующими в слое (пластификаторы, смачиватели, дубители, активаторы и т.д.);
- не обладать эффектом последующего действия, то есть они должны проявлять свои свойства сразу.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния полимерных и неорганических дисперсий на физико-механические свойства желатиновых слоёв и изыскание веществ, пригодных для совершенствования радиографических плёнок.

Для выполнения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследовать зависимость механической прочности при введении полимерных и неорганических дисперсий в желатиновые эмульсионные и защитные слои;
- исследовать влияние вводимых соединений на влагоёмкость и водопоглощение;
- исследовать влияние вводимых дисперсий на оптическую прозрачность получаемых слоёв.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований были выбраны полимерные и неорганические дисперсии.

Полимерные дисперсии:

- сополимер бутилакрилата стирола и метакриловой кислоты (КФ -5102, ТУ 6-17-872-93), представляющий латекс белого цвета, с содержанием сухого остатка 9,7 %, pH 5,5-7,5 и вязкостью 0,8 мм²/с при температуре 20 °С, со средним размером частиц 140-160 нм;

- дисперсия полиметилметакрилата, полученная на основе полиметилметакрилатной пасты (дисперсия ПММА КФ-4054, ТУ 6-17-977-78) путём её обработки на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2 в присутствии анионоактивного поверхностно активного вещества – натриевой соли диизобутилнафталин-сульфокислоты (СВ-101), средний размер частиц 4-8 мкм.

Неорганические дисперсии:

- Ludox AM-30 (CAS № 7631-86-9) - дисперсия, представляющая модифицированный алюминат натрия гидрозоль оксида кремния. Это лиофильная коллоидная система (30 % суспензия в воде) с наноразмерными частицами со средним размером 4-6 нм, pH=8 ÷ 9, плотностью 1,21 г/см³;

- дисперсия двуокиси кремния, полученная на основе аэросила А-300 (ГОСТ 14922-77) путём его обработки на ультразвуковом диспергаторе в присутствии поверхностно-активного вещества (дикалиевой соль продукта поликонденсации 1 моля октаглицерида 2-этилгексинилантарной кислоты с 2 молями 2-этилгексинилантарного ангидрида – СВ-133), со средним размером частиц 5-20 нм.

Указанные соединения вводили в виде водных растворов в желатиновый защитный слой, предназначенный для изготовления радиографических плёнок технического назначения и содержащий пластификатор (глицерин), стабилизатор (5-метил-7-окси-1,3,4-триазаиндолин), смачиватель (натриевая соль ди- α -этилгексильный эфир сульфоянтарной кислоты).

Исследуемые соединения вводили после всех технологических добавок в количестве 10, 15, 20, 25 и 30 % от массы желатина. После введения дисперсий композицию для приготовления защитного слоя перемешивали, выдерживали в термостате в течение 30 мин. при температуре 40 °С, наносили на подслоированную полиэтилентерефталатную подложку толщиной 175 мкм и сушили в воздушном термостате при температуре 40 °С. Готовые образцы помещали в эксикатор с насыщенным раствором азотнокислого аммония для поддержания относительной влажности $\phi = 63$ % при температуре 21±2°С.

Механическую прочность определяли в соответствии с методикой, изложенной в ГОСТ 25895-2007. Влажность определяли в соответствии с ГОСТ 26203-84, а водопоглощение определяли по ГОСТ 4650-80 (метод «А»). Прозрачность желатиновых слоёв оценивали по значению коэффициента пропускания путём измерения оптических плотностей на денситометре «Helling» по ГОСТ

8.588-2006 и последующего пересчёта на коэффициент пропускания по формуле:

$$\tau = 10^{-D},$$

где D – диффузная оптическая плотность; τ – коэффициент пропускания.

При введении дисперсий наблюдалось изменение механической прочности эмульсионных слоёв. На рисунке 1 представлено изменение механической прочности желатиновых слоёв в зависимости от количества вводимых соединений.

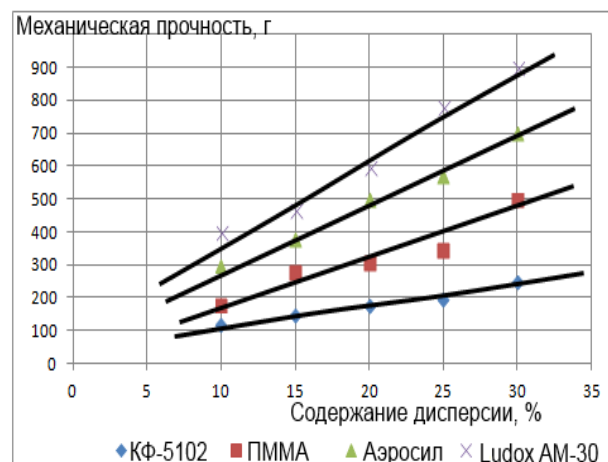


Рис. 1 – Зависимость механической прочности желатиновых слоёв от количества введенных полимерных и неорганических дисперсий

Из рис. 1 видно, что введение всех исследуемых дисперсий приводит к повышению механической прочности желатиновых слоёв, причём в исследуемом интервале концентраций с повышением количества вводимых соединений механическая прочность увеличивалась.

Наибольший эффект наблюдался при введении неорганических дисперсий Ludox AM-30 с размером наночастиц 4-6 нм и аэросила с размером частиц 5-20 нм. Полимерные дисперсии в меньшей степени способствовали повышению механической прочности.

В связи с тем, что радиографические материалы обрабатываются в водных растворах и затем подвергаются сушке, большое значение имеет влажёмкость слоя. Именно значение влажёмкости определяет скорость сушки и является одним из главных критериев, определяющих возможность скоростной обработки радиографической плёнки в автоматических устройствах.

На рисунке 2 показано влияние полимерных и неорганических дисперсий на влажёмкость желатиновых эмульсионных слоёв радиографического материала в водно-щелочной среде, имитирующей процесс обработки.

Как видно из рисунка 2 введение в состав желатинового слоя полимерных и неорганических дисперсий приводит к снижению влажёмкости материала. Увеличение содержания этих соединений в слое в интервале исследуемых количеств также приводит к снижению

влажностью. В наибольшей степени снижают влажность неорганические дисперсии, в особенности Ludox AM-30. Полимерные дисперсии в меньшей степени оказывают влияние на влажность желатинового слоя.

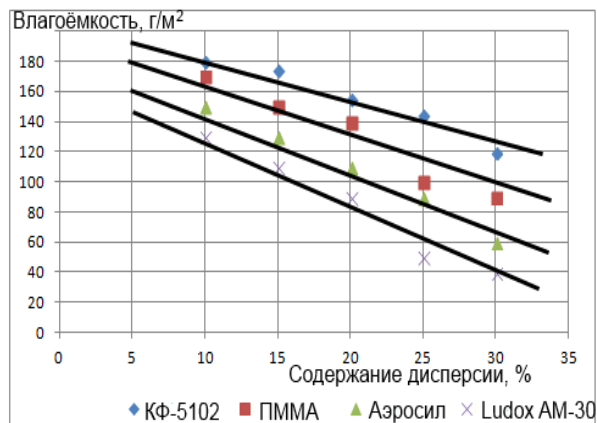


Рис. 2 – Изменение влажности желатинового эмульсионного слоя при введении полимерных и неорганических дисперсий

Влажность характеризует количество воды, которое может поглощаться желатиновым слоем в процессе обработки, в течение определённого заданного времени обработки. Предельное содержание воды, которое может принять слой, определяется его водопоглощением.

На рисунке 3 показано водопоглощение желатиновых слоёв при введении полимерных и неорганических дисперсий в количестве 25 % от веса желатина. Водопоглощение желатинового слоя без введения дисперсий составляло 87 г/м².

Как видно из рисунка 3 введение полимерных и неорганических дисперсий снижает водопоглощение. В наибольшей степени водопоглощение желатиновых слоёв снижается при введении неорганических дисперсий на основе диоксида кремния. Чем меньше размер частиц, тем более эффективно снижается водопоглощение.

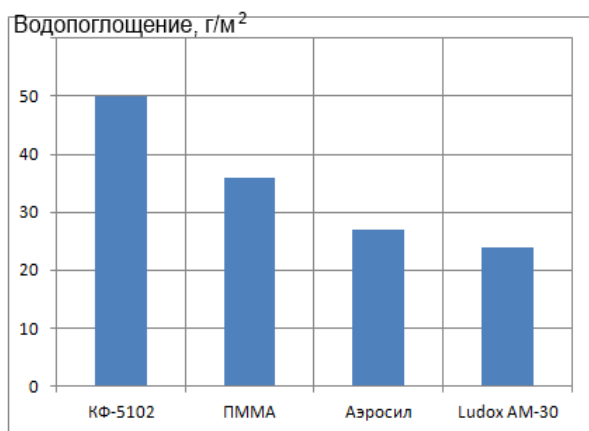


Рис. 3 – Водопоглощение желатиновых слоёв, содержащих в своем составе полимерные дисперсии (КФ-5102 и ПММА) и неорганические дисперсии (диоксид кремния) в количестве 25 % от массы желатина

Одним из наиболее важных критериев возможного использования веществ, вводимых в состав слоёв радиографического материала, является прозрачность слоя, которая определяет плотность фона готовой радиogramмы. Снижение прозрачности слоя может привести к уменьшению выявляемости дефектов при радиографическом контроле [4, 5].

На рисунке 4 приведены значения коэффициента пропускания эмульсионного слоя, (который характеризует рассеяние света), содержащего полимерные и неорганические дисперсии.

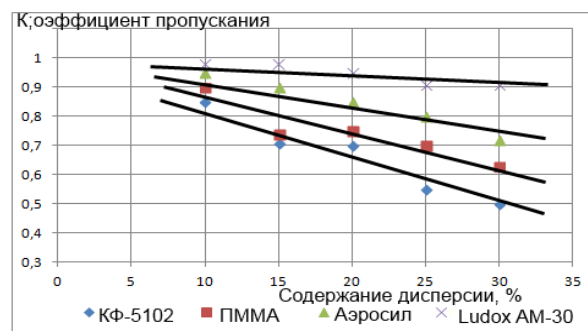


Рис. 4 – Изменение коэффициента пропускания света желатиновым слоем при введении полимерных и неорганических дисперсий

Из рисунка 4 видно, что все дисперсии, вводимые в желатиновые слои, оказывают влияние на прозрачность слоя. Эксперименты показали, что независимо от природы дисперсии, чем ниже средний размер вводимых частиц, тем меньшее влияние они оказывают на прозрачность слоя.

Ludox AM-30 в интервале исследуемых концентраций практически не влияет на прозрачность желатинового слоя. Введение аэросила приводит к некоторому снижению коэффициента пропускания. Дисперсия полиметилметакрилата и, особенно, сополимер бутилакрилата стирола и метакриловой кислоты в большей степени снижают прозрачность желатинового слоя.

Закключение

Введение полимерных дисперсий и дисперсий на основе диоксида кремния в желатиновые слои позволяет значительно повысить механическую прочность, снизить влажность слоёв при обработке и уменьшить водопоглощение.

Эффективность действия вводимых дисперсий в значительной степени определяется размером частиц. Наиболее эффективно влияет на физико-механические показатели Ludox AM-30 с размером частиц в интервале 4-6 нм.

Введение полимерных дисперсий в состав желатиновых слоёв в концентрациях выше 10-15 % оказывает влияние на коэффициент пропускания и это ограничивает возможность их практического применения.

Литература

1. Дьяконов, А.Н., Завлин П.М. Полимеры в кинофотома- териалах // А.Н. Дьяконов, П.М. Завлин - Л.: Химия, 1991, 240 с.
2. Елисеева, В.И. Полимерные дисперсии/ В.И Елисеева.- М.: Химия, 1980. – 295 с.
3. Ли, Н.И. Влияние акрилатных латексов на физико- механические свойства радиграфических фотоматериа- лов /Н.И. Ли // Актуальные проблемы науки от полиме- рах: сб. материалов науч .школы с междунар. участ. – Казань, 2011. –С. 188-190
4. Ли, Н.И. Особенности формирования радиграфиче- ских изображений в полимер-желатиновой матрице га- логенидосеребряных фотоматериалов / Н.И. Ли, А.С. Хабибуллин //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. - № 10. – С. 237-243.
5. Ли, Н.И. Зависимость оптической плотности радиогра- фического изображения на полимерной подложке от экспозиции рентгеновским и гамма-излучением // Н.И. Ли // Вестник Казан. технол. ун-та.- 2011. - №9. –С. 80- 85

© **Н. И. Ли** – канд. техн. наук, доц. каф. ТППК КНИТУ, ninel@kstu.ru; **Ю. Д. Сидоров** – канд. техн. наук, ст. препод. каф. ПИМП КНИТУ, sidud@mail.ru; **В. О. Маямси**на – магистрант каф. ТППК КНИТУ, angel.91.91@list.ru.