

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

ВЛИЯНИЕ АКРИЛАТНЫХ ЛАТЕКСОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАДИОГРАФИЧЕСКИХ ПЛЁНОК

Ключевые слова: радиографические плёнки, полиэтилентерефталатная основа, акрилатные латексы, влагоёмкость.

Установлено, что введение акрилатных латексов позволяет значительно снизить влагоёмкость радиографических материалов. Показано, что основным ограничением использования акрилатных латексов для совершенствования радиографических материалов является снижение прозрачности при их введении.

Keywords: radiographic film, polyethyleneterephthalate base, acrylic latex, water-holding capacity.

Found that the introduction of acrylate latex can significantly reduce the moisture content of radiographic materials. It is shown that the main limitation of the use of acrylate latex to improve radiographic materials is to reduce the transparency of their introduction.

Введение

На качество и достоверность радиографического контроля промышленных изделий в значительной степени влияют условия химико-фотографической обработки. Результатом этого процесса является визуализация скрытого изображения, сформированного ионизирующим излучением при его прохождении через исследуемый объект.

В промышленной радиографии основной целью является достижение оптимального соотношения между информативностью изображения и дозой облучения (экспозиционной дозой) [1]. Снижение радиационного воздействия на исследуемый объект автоматически приводит к снижению лучевой нагрузки на персонал. Вместе с тем радиационную дозу в месте нахождения радиографической пленки можно снижать до определённого предела, ниже которого падает информативность изображения.

Решение компромисса между дозой излучения и характеристиками информативности изображения затрудняется тем, что в условиях практической радиографии объективную оценку результатов исследования можно провести при значениях оптической плотности изображения выше 1,5 Б. Ведущие зарубежные фирмы рекомендуют такую оценку производить при оптических плотностях изображения выше 2,0 Б, а для особо ответственных изделий, например, в атомной энергетике, подводном судостроении, авиации - выше 2,5 Б [2].

Эти значения обусловлены особенностью формирования радиографического изображения, когда градиент оптических плотностей увеличивается с возрастанием плотности изображения и, следовательно, с увеличением экспозиционной дозы. При таких значениях оптических плотностей становятся заметны даже самые незначительные колебания оптических плотностей, вызванные механическим воздействием на эмульсионные слои или артефактами, обусловленными процессом химико-фотографической обработки (неравномерностью перемешивания растворов, разницей температур в

объёме растворов, истощаемостью растворов, механическим воздействием, разрядами статического электричества и т.п.) [3,4]. Исключение этих факторов возможно при автоматизации процесса химико-фотографической обработки радиографических снимков. Кроме того автоматизация этого процесса позволяет значительно (в 5-10 раз) сократить время получения готового снимка и исключить субъективные факторы.

Автоматизация процесса обработки требует применения высоких температур и использования высококонцентрированных растворов. В этих условиях желатиновые эмульсионные слои сильно набухают, прочность и устойчивость межмолекулярных и внутримолекулярных связей снижается. Это требует совершенствования их физико-механических свойств путём введения в состав эмульсионных слоёв веществ, снижающих влагоёмкость и повышающих температурную устойчивость.

Одним из перспективных путей совершенствования физико-механических свойств желатиновых эмульсионных и защитных слоёв является введение в их состав полимерных латексов [5,6,7].

Цель исследований

Целью настоящей работы являлось исследование влияния акрилатных латексов на физико-механические свойства эмульсионных желатиновых слоёв радиографических плёнок.

Методика эксперимента

Проведены исследования по возможности использования в составе композиции для эмульсионного слоя радиографической плёнки для технических целей акрилатных латексов.

Для проведения исследований были выбраны следующие латексы:

- сополимер бутилакрилата, стирола и метакриловой кислоты (КФ-5102);
- сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты (сополимер ММК);

- сополимер метилметакрилата с малеиновой кислотой (КФ-3720).

Исследуемые соединения вводили в состав композиции для эмульсионного слоя. Количество вводимых соединений составляло 25 % от массы желатина (соответствующее количество желатина заменяли на исследуемый латекс). Указанная композиция, кроме желатина и исследуемого латекса, содержала суспензию плоских микрокристаллов галогенида серебра ($d_{ср} = 1,1$ мкм), декстран (М.М. = 75000), глицерин, сорбитол, моносодиевую соль 2,4-дихлор-6-окситриазина-1,3,5, бисвинилсульфонилметан, фенилмеркапто-тетразол, стабилизатор (5-метил-7-окси-1,3,4-триазаиндолин) и смачиватель (натриевая соль ди- α -этилгексилового эфира сульфоянтарной кислоты).

Исследуемые соединения вводили при перемешивании в композицию перед введением смачивателя, затем композицию подвергали выстаиванию в термостате при температуре 40 °С в течение 40 мин. и наносили на подслоированную полиэтилентерефталатную основу толщиной 175 мкм. Нанесенный слой студенили ($T = 8$ °С) и сушили конвективным способом при температуре 40 °С. Поверх эмульсионного слоя наносили желатиновый защитный слой, содержащий ацетат хрома. Толщина эмульсионного слоя составляла (7 ± 1) мкм.

Готовые образцы помещали в эксикатор с насыщенным раствором азотнокислого аммония для поддержания относительной влажности $\phi = 63$ % при температуре (21 ± 2) °С.

Толщину эмульсионного слоя измеряли на вертикальном оптиметре ИКВ-3 по ГОСТ 5405 - 2007.

Влагоёмкость определяли в соответствии с ГОСТ 26203-84. При определении влагоёмкости в сульфощелочной среде использовали раствор, содержащий следующие химикаты (на 1000 мл раствора):

- натрий сернистокислый (сульфит натрия б/в) по ГОСТ 195-77 – 96 г;
- натрий углекислый (натрия карбонат б/в) по ГОСТ 83-79 – 48 г;
- калий бромистый (калия бромид) по ГОСТ 4160-74 – 5 г.

Указанный раствор имеет значение pH 10,5-10,7, что соответствует значению этого показателя у проявляющего раствора, используемого в проявочных автоматах.

При определении влагоёмкости в кислой среде использовали раствор следующего состава (на 1000 мл раствора):

- натрий серноватистокислый 5-водный (тиосульфат натрия кристаллический) по ГОСТ 27068-86 – 300 г;
- натрий сернистокислый (сульфит натрия б/в) по ГОСТ 195-77 – 7,5 г;
- натрий тетраборнокислый 10-водный (бура кристаллическая) по ГОСТ 4199-76 – 30 г;
- кислота уксусная 28 %-ный раствор (по ГОСТ 19814-76 или ГОСТ 61-75 72 мл).

Этот раствор имеет значение pH 4,5-4,7, что соответствует значению pH у фиксирующего раствора, применяемого в автоматических проявочных устройствах.

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.

Оптическую плотность измеряли на денситометре «Helling» по ГОСТ 8.588-2006.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рисунке 1 показано изменение влагоёмкости радиографического материала, содержащего в эмульсионном слое акрилатные латексы, в сульфо-щелочном растворе, имеющем значение pH 10,5 и имитирующем процесс обработки радиографической плёнки в проявляющем растворе в проявочном автомате.

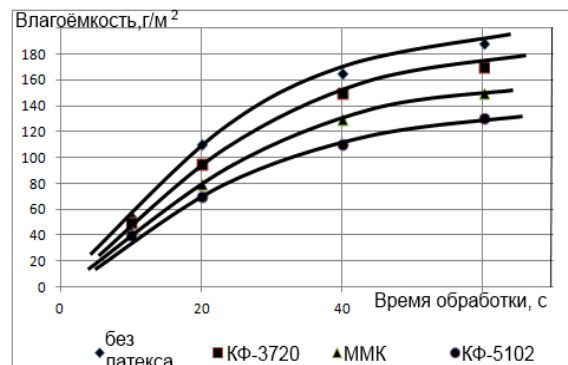


Рис. 1 - Изменение влагоёмкости радиографического материала в процессе обработки в проявляющем растворе при температуре 30 °С

Из рисунка 1 видно, что влагоёмкость радиографического материала возрастает с увеличением времени обработки. В начальный период, когда радиографический материал помещается в обрабатывающий раствор, и идёт его набухание, влагоёмкость увеличивается практически пропорционально времени нахождения в растворе. Затем, скорость роста влагоёмкости замедляется и, вероятно, при длительном пребывании в растворе достигнет насыщения (предела при данной температуре). Скорость нарастания влагоёмкости и её предельное значение определяются составом эмульсионного слоя. Как показал эксперимент, введение акрилатных латексов снижает скорость увеличения влагоёмкости, а также уменьшает её предельное значение. В наибольшей степени влагоёмкость радиографического материала снижается при введении в состав композиции для

эмульсионного слоя сополимера бутилакрилата, стирола и метакриловой кислоты (КФ-5102).

После обработки в проявочном растворе радиографическая плёнка направляется в фиксирующий раствор, имеющий значение pH 4,5-4,7. Обычно при обработке радиографической плёнки в автомате температура этого раствора составляет 24-27 °C.

На рисунке 2 показано изменение влагоёмкости радиографического материала в процессе обработки в фиксирующем растворе.

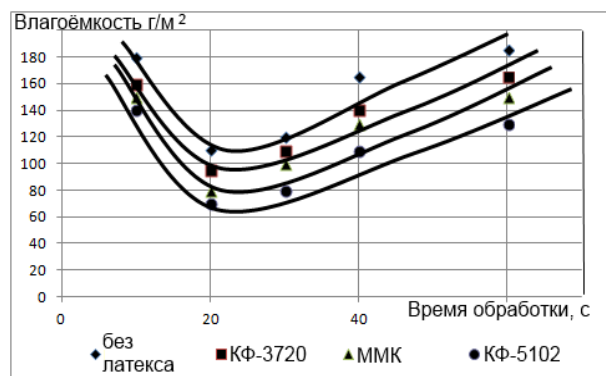


Рис. 2 – Изменение влагоёмкости радиографического материала в процессе обработки в фиксирующем растворе проявочного автомата (температура 26°C, pH 4,6)

Из рисунка 2 видно, что на первом этапе обработки радиографического материала в этом растворе влагоёмкость всех образцов уменьшается. Это, вероятно, обусловлено изменением кислотности среды. Из сульфощелочной среды с pH 10,5, радиографический материал попадает в кислую среду со значением pH 4,6. Желатин - это белок, имеющий диссоциирующие кислотные и основные группы. Степень диссоциации этих групп определяет его взаимодействие с другими электролитами, а также межмолекулярное и внутримолекулярное взаимодействие в самом желатине. Изоэлектрическая точка желатина равна значению pH 5,05 [5]. При отклонении pH раствора от изоэлектрической точки в любую сторону возникает преимущественная диссоциация кислотных или основных групп желатина, то есть проявляется его амфотерность. Кроме того, в изоэлектрической точке макромолекула желатина становится электронеutralной. При этом благодаря взаимосвязи и сближению противоположно заряженных групп, молекула желатина находится в свёрнутом, наиболее компактном состоянии. В щелочном обрабатывающем растворе желатин проявляет кислотный характер, и, поскольку значение pH достаточно далеко от изоэлектрической точки, величина влагоёмкости достаточно высока. Введение акрилатных латексов позволяет снизить влагоёмкость за счёт уменьшения количества желатина в связующем. При переходе из щелочного проявляющего раствора в кислый фиксирующий

раствор, где значение pH ниже изоэлектрической точки, молекулы желатина проходя через изоэлектрическую точку, максимально сворачиваются в глобулы. Вероятно, именно этим обусловлен минимум влагоёмкости на рисунке 2. Затем с дальнейшим понижением значения pH в эмульсионном слое молекулы желатина начинают разворачиваться, и влагоёмкость слоя постепенно возрастает. Это хорошо заметно на рисунке 2, где наблюдается увеличение влагоёмкости через 20 с после погружения радиографической плёнки в фиксирующий раствор. Вероятно, именно в это время значение pH эмульсионного слоя соответствует изоэлектрической точке. Следует отметить, что наличие акрилатных латексов способствует снижению влагоёмкости в кислой среде. Причём, как и в щелочной среде, минимальное значение влагоёмкости радиографического материала наблюдается при введении в состав композиции для эмульсионного слоя сополимера бутилакрилата, стирола и метакриловой кислоты (КФ-5102).

Кроме того, в фиксирующем растворе микрокристаллы галогенида серебра, не восстановленные в проявляющем растворе, при взаимодействии с натрием серноватистокислым переходят в раствор. Это приводит к образованию микропор в желатиновой матрице и также может способствовать увеличению влагоёмкости радиографического материала.

После фиксирующего раствора радиографический материал направляется в промывочную ванну. Как правило, это водопроводная вода с температурой (20±5) °C.

На рисунке 3 показано изменение влагоёмкости радиографического материала в промывной ванне проявочного автомата.

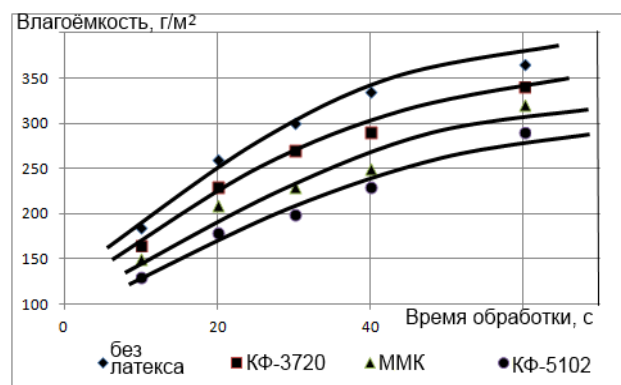


Рис. 3 – Изменение влагоёмкости радиографического материала в процессе обработки в промывной ванне проявочного автомата

Как видно из рисунка 3 в промывной ванне наблюдается увеличение влагоёмкости. Следует отметить, что при обработке радиографической плёнки в автомате в проявляющем и в фиксирующем растворах присутствуют достаточно высокие концентрации электролитов, которые могут оказывать влияние на влагоёмкость слоёв,

содержащих желатин. Влияние ионов на влаге́мкость определяется их положением в лиотропном ряду, а также значением pH раствора [3,6]. В промывной ванне обычно значение pH составляет 6,0 – 7,0. Попадая в нейтральную среду из кислого фиксирующего раствора радиографический материал, при изменении pH до равновесного с раствором, вновь проходит через изоэлектрическую точку. Но, в отличие от фиксирующего раствора, влаге́мкость увеличивается и не проходит через минимум. Отсутствие минимума, соответствующего изоэлектрической точке не наблюдается, что вероятно обусловлено низкой концентрацией солей в промывочной ванне. Увеличение влаге́мкости на первом этапе протекает практически пропорционально времени, а затем несколько замедляется и стремится к насыщению при данной температуре. Во всех случаях образцы радиографической пленки, содержащей акрилатные латексы, характеризуются меньшей влаге́мкостью.

Известно, что показатель преломления акрилатных латексов значительно отличается от показателя преломления желатина [4,5,7]. Поэтому введение в состав композиции латексов может создавать оптическую неоднородность слоя и, как следствие, вызывать его мутность. Мутность слоя влияет на его прозрачность, уменьшает визуальный контраст радиографического изображения, особенно в высоких частотах, и снижает качество и достоверность радиографического контроля.

На рисунке 4 показано изменение коэффициента пропускания эмульсионного слоя при введении акрилатных латексов в композицию для изготовления радиографической плёнки в зависимости от концентрации.

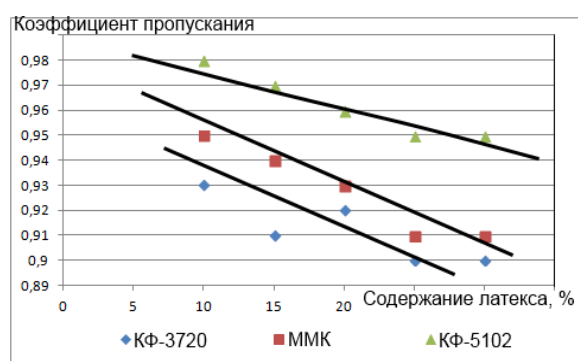


Рис. 4 – Зависимость коэффициента пропускания желатинового эмульсионного слоя радиографической плёнки от содержания акрилатного латекса

Из рисунка 4 видно, что введение акрилатных латексов в состав эмульсионного слоя радиографических плёнок оказывает влияние на прозрачность слоя. В наименьшей степени коэффициент пропускания изменяется при введении в состав композиции для эмульсионного слоя сополимера бутилакрилата, стирола и метакриловой кислоты (КФ-5102).

Заключение

Введение акрилатных латексов в состав композиции для изготовления эмульсионных слоёв радиографических материалов позволяет значительно снизить влаге́мкость в сульфощелочных и кислых растворах, а также в воде, что создаёт предпосылки для обработки плёнки в автоматических устройствах. Химико-фотографическая обработка пленки в проявочных автоматах позволяет значительно повысить производительность радиографического контроля, свести к минимуму возможность возникновения дефектов и повысить качество получаемого снимка. При выборе латекса и оптимизации композиции для эмульсионного слоя необходимо учитывать его влияние на прозрачность получаемых слоёв.

Литература

1. Румянцев С.В. Справочник по радиационным методам неразрушающего контроля / С.В. Румянцев, А.С. Штань, В.А. Гольцев, - М.: Энергоиздат, 1982. -240 с.
2. Гурвич А.М. Физические основы радиационного контроля и диагностики / А.М. Гурвич., - М.: Энергоиздат, 1989, -169 с.
3. Ли Н.И. Особенности формирования радиографических изображений в полимер-желатиновой матрице галогенидосеребряных фотоматериалов / Н.И. Ли, А.С. Хабибуллин //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. - № 10. – С. 237-243.
4. Ли Н.И. Зависимость оптической плотности радиографического изображения на полимерной подложке от экспозиции рентгеновским и гамма-излучением // Н.И. Ли // Вестник Казан. технол. ун-та.- 2011. - №9. –С. 80-85
5. Дьяконов, А.Н., Завлин П.М. Полимеры в кинофотоматериалах // А.Н. Дьяконов, П.М. Завлин - Л.: Химия, 1991, 240 с.
6. Елисеева, В.И. Полимерные дисперсии/ В.И. Елисеева.- М.: Химия, 1980. – 295 с.
7. Ли. Н.И. Влияние акрилатных латексов на физико-механические свойства радиографических фотоматериалов /Н.И. Ли // Актуальные проблемы науки от полимерах: сб. материалов науч. школы с междунар. участ. – Казань, 2011. –С. 188-190