

Введение Синтез фотоэмульсий из однородных плоских микрокристаллов (МК) галогенидов серебра AgHal или, как их еще называют, таблитчатых Т-кристаллов позволил осуществить качественный прорыв в технологии получения фоторегистрирующих материалов [1]. Количественно гранулометрическую однородность (CV) принято характеризовать процентным отношением среднеквадратического отклонения эквивалентного диаметра МК к его среднему арифметическому значению при статистической обработке не менее 300 частиц, попадающих в поле зрения электронного сканирующего микроскопа. Значительное влияние на гранулометрические и кристаллографические характеристики МК оказывают конструкционные особенности реактора и перемешивающего устройства, способ введения растворов реагентов, тип желатины и пр. В современных рецептурах синтеза МК AgHal насчитывается до 20 переменных параметров, которые необходимо выдерживать по строго определенным алгоритмам [2]. Это является сложнейшей технологической задачей особенно при промышленных масштабах производства. Поэтому поиск путей, обеспечивающих желаемые свойства фотоэмульсий и их воспроизводимость, актуален и в настоящее время. Эффективность применения однородных ($CV \leq 20\%$) и особо однородных ($CV \leq 10\%$) Т-кристаллов в рентгентехнических фотоплёнках для неразрушающего контроля при прямом экспонировании рентгеновскими лучами впервые показали Р. Дикерсон и А. Цор [3,4]. Им удалось понизить нанос серебра при поливе плёнок на 25% без потери фотографической чувствительности по сравнению с эмульсиями из утолщенных или изометрических МК. Для повышения однородности Т-кристаллов в патентах [3,5-7] было предложено использовать поверхностно-активные вещества (ПАВ), известные под торговым названием Pluronic – двухфункциональные полиолы: полиокси-пропилированные полиэтиленгликоли (ППГ-ПЭГ-ППГ, $M_n \sim 3300$), полиоксиэтилированные поли-пропиленгликоли (ПЭГ-ППГ-ПЭГ, $M_n \sim 2000$) и Tetronic – тетрафункциональные алкоксилированные этилендиамины. Оптимальная концентрация ПАВ составляла 1- 5% от внесенного в реактор нитрата серебра на стадии ядрообразования эмульсии. Однако при промышленном производстве фотоплёнок такие высокие концентрации ПАВ вызывают повышение вуали. В связи с практическим интересом производителей фоторегистрирующих материалов в получении однородных эмульсий и появлением на рынке химических реактивов новых марок ПАВ целью данной работы является исследование влияния на синтез фотоэмульсии трехфункционального сополимера окиси пропилена и окиси этилена на основе глицерина (олигоэфирполиола), а именно марки Лапрол (3603-2-12, ТУ 2226-015-10488057-94) производства ОАО «Нижнекамскнефтехим». Экспериментальная часть Синтез фотоэмульсий проводили в лабора-торном аппарате для двуструйной кристаллизации с объемом реактора 2 литра, снабженном системой термостатирования, пропеллерной мешалкой и управляемыми от компьютера

перистальтическими насосами для подачи реагентов внутрь эмульсии вблизи пропеллера. Температура эмульсии и величина pVr поддерживались на заданном уровне автоматически по обратной связи соответствующих насосов с термодатчиком и иономером. Работа насосов и показания приборов автоматически протоколировались [2]. Это обеспечивало высокую повторяемость условий последовательно проводимых синтезов, в которых варьировали концентрацию добавки ПАВ (0; 0,005; 0,01; 0,05; 0,5 % вес. Лапрола от вводимого на стадии ядрообразования эмульсии количества $AgNO_3$). Синтез осуществляли по следующей схеме из четырех основных стадий, обеспечивающих мелкозернистость эмульсии и, соответственно, повышенную разрешающую способность фотопленки: Загрузка - в реактор помещали 675 мл исходного водножелатинового раствора с концентрацией желатины 0,8 % вес.; Лапрол необходимой концентрации; раствор KBr до величины $pVr = 1,3$. Раствор перемешивали и термостатировали при $40^\circ C$. 1-я стадия - ядрообразование: в аппарат подавали растворы 2,0 М $AgNO_3$ и 2,0 М KBr , со скоростями 6,75 мл/мин и 10,7 мл/мин, соответственно, в течение 125 с. Скорость вращения мешалки составляла 600 об/мин. После окончания ядрообразования температуру поднимали до $50^\circ C$ в течение 20 мин, величину pVr повышали до 1,6 введением раствора 2,0 М $AgNO_3$ со скоростью 0,85 мл/мин. Затем pH эмульсии доводили до 9,6 добавкой 25% водного раствора аммиака. 2-я стадия - оствальдовское созревание: его проводили при температуре $50^\circ C$ в течение 12 мин. После созревания эмульсию подкисляли до pH 5,5 введением уксусной кислоты. В аппарат добавляли 100 мл 13% водного раствора желатины. 3-я стадия - кристаллизация 1-ой оболочки: в аппарат подавали растворы 2,0 М $AgNO_3$ и 2,0 М $KBr + 0,03$ М KI , соответственно, с равными и увеличивающимися скоростями $1,489 + 0,17t$ мл/мин в течение $t = 32$ мин при $pVr = 1,6$ и скорости перемешивания 800 об/мин. 4-я стадия - кристаллизация 2-ой оболочки: в аппарат подавали растворы 2,0 М $AgNO_3$ и 2,0 М KBr , соответственно, с равными и увеличивающимися скоростями $6,008 + 0,13t$ мл/мин в течение 30 мин при $pVr = 2,0$ и скорости мешалки 1000 об/мин. После окончания синтеза кристаллическую фазу отделяли от желатины многократным центрифугированием с промывкой дистиллированной водой. Конечную водную суспензию микрокристаллов объемом 5 мкл наносили на свежееотделенную пластину слюды и высушивали на воздухе для последующего исследования на сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss). Получали серию снимков с увеличением 10 000 крат соседних участков слюдяной пластинки с совокупностью разрозненных микрокристаллов так, чтобы измерить поперечные размеры 300 - 360 кристаллов, оказавшихся в поле зрения. Измерения проводили с помощью компьютерной программы «Измеритель 1С», вручную перебирая все кристаллы подряд. Снятые размеры эквивалентных диаметров МК автоматически сохранялись в таблицу и статистически обрабатывались программой «Origin» с

построением гистограмм распределения исследуемых частиц по размерам. Для изучения формы и огранки кристаллов применяли увеличение микроскопа 20 000 крат. Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) Лапрола определяли методом «пиреновой пробы» [8] по графику зависимости интенсивности флуоресценции пирена на 373 нм от концентрации Лапрола. Использовали флуоресцентный планшетный ридер Infinite 200 PRO (Tecan) и длину волны возбуждения 339 нм. Результаты и их обсуждение

Описанная схема синтеза выбрана нами потому, что она гарантированно обеспечивает получение мелкозернистой однородной $CV \leq 30\%$ эмульсии из плоских МК с необходимым средним эквивалентным диаметром 0,5 мкм, если использовать специальное перемешивающее устройство [9]. Прежде всего, эксперимент с простой пропеллерной мешалкой позволяет наглядно проиллюстрировать роль специального перемешивающего устройства в получении такой эмульсии. На рис. 1а показаны МК эмульсии, полученной с пропеллерной мешалкой без ПАВ. Ее нельзя назвать однородной. Гистограмма показывает, что она состоит из малочисленной фракции относительно крупных Т-кристаллов с эквивалентным диаметром до 1,3 мкм и большого количества мелких кристалликов округлой формы с поперечным размером около 0,2 мкм. Толщина крупных МК варьируется от 0,15 до 0,28 мкм. Гранулометрическая однородность такой смеси крайне низка и составляет всего $CV=84\%$. Кристаллографическая однородность также не годится для изготовления высококачественной фотопленки. Взяв в качестве исходных условия получения такой низкокачественной эмульсии, на наш взгляд, будет особенно интересно проследить действие Лапрола, как потенциального усилителя однородности плоских МК, например, в случае возникновения каких либо дестабилизирующих промышленный синтез факторов. Теоретически влияние ПАВ на процесс массовой кристаллизации объясняется мицеллообразованием вокруг зародышей МК. Такая оболочка сглаживает перепады в скорости наращивания массы отдельных кристаллов из-за неизбежных градиентов концентрации и температуры в зоне впрыска реагентов и в объеме реактора в целом. По нашим данным при 40 оС ККМ Лапрола в воде составляет 0,042 % вес., а в 0,8% растворе желатина в воде - 0,007 % вес. Понижение величины ККМ Лапрола в присутствии желатины можно объяснить участием молекул белка в образовании коллоидной системы – композитных мицелл. Учитывая, что на стадии ядрообразования в реактор вводится 4,8 г $AgNO_3$, то в пересчете на раствор желатина, достигающего к концу стадии объема около 700 мл, использованные нами в экспериментах добавки ПАВ составили приблизительно $3,4 \times 10^{-5}$; $6,8 \times 10^{-5}$; 34×10^{-5} ; 340×10^{-5} % вес. То есть они более чем в два раза меньше ККМ. Однако введение минимальной добавки существенно изменило первоначальную эмульсию (рис. 1б). Число мелких и крупных частиц заметно сократилось. Образовались в основном Т-кристаллы со средним эквивалентным диаметром 0,47 мкм и толщиной $0,16 \pm 0,02$ мкм.

Однородность стала $CV=32\%$. Около 70% составляют шестиугольные (гексагональные) Т-кристаллы и ~25% треугольные Т-кристаллы. Такая эмульсия уже приемлема для изготовления фотопленки. При увеличении добавки Лапрола в два раза (рис. 1в) наблюдается формирование двух групп кристаллов - плоских с эквивалентным диаметром 0,35-0,55 мкм толщиной 0,1- 0,18 мкм и изометрических с размерами 0,1-0,3 мкм, примерно в равном соотношении. Получилась так называемая бимодальная эмульсия. Причем симметрия плоских МК заметно нарушена. Наблюдаются неправильные шестиугольники и треугольники. Заметна тенденция их превращения в изометрические МК. Однородность ухудшилась и составила $CV=40\%$. То есть данная концентрация Лапрола не является оптимальной. Рис. 1 - Внешний вид и распределение по размерам (эквивалентным диаметрам) микрокристаллов AgHal, синтезированных при разных концентрациях Лапрола а - 0; б - 0,005; в - 0,01; г - 0,05 % вес. от вводимого на стадии ядрообразования AgNO₃ Третья по величине добавка вызвала тенденцию к утолщению МК и образованию октаэдров (рис. 1г). Мелкая фракция с размером около 0,2 мкм практически исчезла. Число крупных кристаллов опять возросло. Средний размер МК достиг 0,58 мкм. Увеличилась относительная доля треугольных МК. При этом происходит ухудшение не только гранулометрического состава $CV=302\%$, но и имеет место трансформация формы кристаллов. Четвертая добавка Лапрола превратила всю эмульсию в октаэдры 0,3 - 0,8 мкм и резким макси-мумом около 0,4 мкм на кривой распределения по размерам (здесь не показана). В этом случае говорить о синтезе Т-кристаллов уже не приходится. Однородность такой эмульсии $CV=26\%$, однако она не годится для изготовления высококачественной фотопленки. Таким образом, проведенные эксперименты показали, что добавки Лапрола являются мощным фактором регулирования гранулометрического и кристаллографического состава микрокристаллов галогенида серебра в желатиновом растворе. С одной стороны, это ПАВ способно существенно повысить однородность плоских МК. И это наблюдается при концентрации ПАВ в 200 раз меньшей, чем ККМ. В пересчете на исходный раствор желатина она составляет 34×10^{-6} % вес., т.е. очень малая, микроскопическая добавка в конечной фотоэмульсии. Поэтому она вряд ли может стать источником негативных воздействий на последующий процесс изготовления и на свойства фотопленки. С другой стороны, выявлено, что свойства конечной эмульсии чувствительны к небольшим (двухкратным) изменениям микроконцентрации Лапрола, которые уже значительно ухудшают однородность. Поэтому требуется точный расчет величины добавки ПАВ. Известно, что Т-кристаллы формируются путем самосборки зародышей AgHal в плоские ассоциаты с их последующей штабельной коалесценцией. По-видимому, обнаруженная нами минимальная микро-добавка ПАВ упорядочивает этот процесс, а увеличение ее всего лишь на порядок кардинально меняет динамику роста кристаллов, и получаются

октаэдр, которые уже не годятся для изготовления высококачественной фотопленки.