

В. К. Калентьев, Б. Г. Хаятов, Ю. А. Бреслав,
Р. И. Крикуненко

ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ОДНОРОДНЫМИ Т-КРИСТАЛЛАМИ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА (ОБЗОР).

VI. СИНТЕЗ ОДНОРОДНЫХ Т-КРИСТАЛЛОВ AgHal МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ДВУХСТРУЙНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Ключевые слова: плоские микрокристаллы (Т-кристаллы), фотографическая эмульсия, галогениды серебра(I), спектральная сенсibilизация, химическая сенсibilизация, однородные микрокристаллы, механизм кристаллизации.

Проведен ретроспективный анализ основных направлений исследований и технологических разработок, связанных с изучением плоских микрокристаллов галогенидов серебра(I) AgHal и развитием технологии их синтеза. Рассмотрена также специфика химической сенсibilизации плоских микрокристаллов и её связь со спектральной сенсibilизацией.

Keywords: plane micro-crystals (T-crystals), photographic emulsion, silver halides, spectral sensitisation, chemical sensitisation, homogeneous micro-crystals, mechanism of crystallization

The retrospective analysis of main routes of researches and the technologies connected with research of plane micro-crystals of silver(I) halides AgHal and technology of their synthesis. Specificity of a chemical sensitisation of plane micro-crystals and its communication with a spectral sensitisation has been considered, too.

Синтез фотографических эмульсий, содержащих ПМК, методом прямой двухструйной кристаллизации является значительным достижением современной технологии, открывающий путь к созданию и промышленному производству принципиально новых фотографических материалов с уникальными свойствами. Это стало возможным благодаря достигнутому уровню понимания механизма и кинетики кристаллизации и морфологии кристаллов галогенидов серебра. Прежде всего, было установлено, что двухструйная кристаллизация AgBr, проводимая в больших избытках ионов Br⁻ - pBr = 0,8-1,3, приводит к образованию анизотропных плоских кристаллов. Было показано, что чем больше избыток ионов брома при кристаллизации, тем тоньше кристаллизующиеся микрокристаллы AgBr. Однако, чем больше избыток ионов брома, тем меньше гранулометрическая и кристаллографическая однородности микрокристаллов. Первые коммерческие фотографические плёнки Кодак – цветная негативная плёнка “Kodacolor VR-1000” и медицинские рентгеновские плёнки “Kodak T Mat G” и “Kodak T Mat L” были изготовлены методом прямой двухструйной эмульсификации, но обладали большой гранулометрической неоднородностью (коэффициент вариации по размерам $C_v \approx 40\%$), а доля плоских кристаллов составляла ~ 70% общей площади проекции микрокристаллов. Примером ранней технологии прямой двухструйной кристаллизации представляется схема 1.

В приведенной схеме использован простейший метод контролируемой двухструйной кристаллизации (КДК) и полученные готовые микрокристаллы подвергались Оствальдовскому созреванию. Полученные ПМК обладали невысокой гранулометрической ($C_v=40\%$) и кристаллографической ($S_T=72\%$) однородностью, но высокой величиной aspect ratio=d/h, равной

отношению среднего диаметра ПМК к их средней толщине.

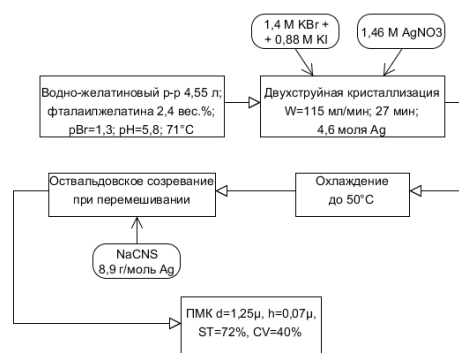


Схема 1

Дальнейшее развитие технологии Кодак было направлено на увеличение однородности ПМК по размерам (диаметру и толщине) и однородности формы микрокристаллов. Удалось установить, что увеличение гранулометрической и кристаллографической однородностей достигается следующими технологическими приёмами:

- Уменьшение концентрации желатины в исходном водно-желатиновом растворе до 0,3-0,5 вес.% позволяет повысить оптимальную величину pBr до 1,5 и более, что приводит к увеличению однородности ПМК по размерам;
- На стадии зародышеобразования желательно применять желатину с низким молекулярным весом не более 20000 или фталаил-желатину, существенно свободную от метионина;
- Кристаллизация разделена на не менее чем 3 стадии – зародышеобразование, рост кристаллов и формирование поверхности;

- Установлено, что зародышеобразование должно проводиться с применением чистого бромида серебра, применение иодида на этой стадии резко ухудшает однородность;
- Сразу после окончания зародышеобразования проводится Оствальдовское созревание зародышей, которое, как установлено, является обязательной стадией для достижения однородности;
- Оствальдовское созревание плоских зародышей должно проводиться в мягких условиях, во избежание перехода от ПМК к объёмной форме микрокристаллов;
- Рост микрокристаллов после Оствальдовского созревания должен проводиться с контролируемой скоростью, обеспечивающей диффузионный механизм роста. С этой целью выбирают установленный опытным путём алгоритм увеличения скорости молярной подачи реагентов. Слишком медленная скорость подачи увеличивает эффективность Оствальдовского созревания, которое будет конкурировать с ионным ростом ПМК и будет вызывать более быстрый рост крупных микрокристаллов по сравнению с ростом мелких; слишком быстрая подача будет вызывать новообразование зародышей. То и другое приводит к ухудшению однородности;
- На стадии роста следует поддерживать величины pBr от 1,5 до 2,5 для поддержания высокой однородности;
- Формирование поверхности также должно осуществляться в отсутствие ионов йода для сохранения достигнутой однородности.

Развивая представление о механизме и закономерностях формирования ПМК, удалось изыскать способы управления величиной aspect ratio, получать ПМК нужного среднего диаметра и толщины. Один из современных способов синтеза однородных ПМК можно представить, например, в виде следующей схемы 2 [1].

В приведённом примере объём сосуда составлял 28,9 л.

На рис. 1 представлена электронная микрофотография ПМК AgBrI современной гранулометрически и кристаллографически однородной эмульсии.

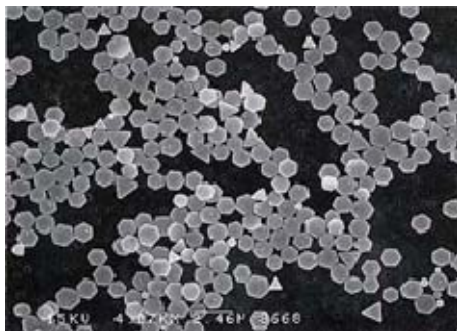


Рис. 1 - Однородные плоские микрокристаллы

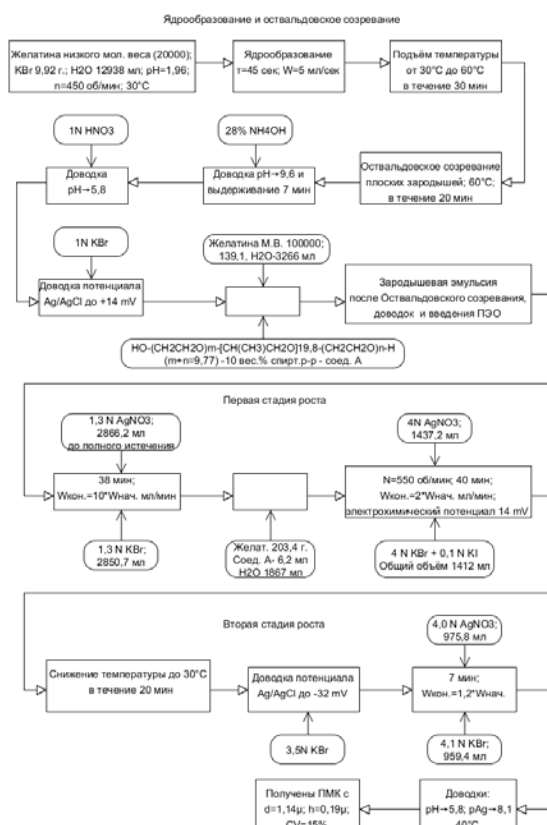


Схема 2

Технология синтеза ПМК прямой двухструйной кристаллизацией усовершенствовалась методом “проб и ошибок”. Очевидно, что достигать оптимального результата становилось всё трудней и трудней и требовало больших материальных и временных затрат. Поэтому были сделаны попытки математического моделирования процессов кристаллизации ПМК. Феноменологические модели были отвергнуты из-за невозможности описания нескольких консективных процессов, описание которых требовало знаний констант их скоростей, которые в свою очередь невозможно установить вследствие нестабильности системы зародышей AgHal [2]. Методом математического планирования экспериментов были созданы некоторые регрессионные модели массовой кристаллизации [3], связывающие средний линейный размер и коэффициент вариации размеров с условиями кристаллизации. К сожалению, следует констатировать, что регрессионные модели не нашли прямого практического применения из-за того, что они не являются универсальными. Они пригодны только для конкретного реактора и только для конкретных условий синтеза. Достаточно, например, сменить тип желатины, как модель из количественной превращается в качественную. Тем не менее, регрессионные модели позволяют ранжировать переменные параметры процесса кристаллизации (температуру, концентрации реагентов, концентрацию избыточных ионов – pAg/pBr , молярную скорость введения растворов реагентов, продолжительность кристаллизации и

пр.) по степени важности и направлению их влияния.

Такие, эмпирически установленные тенденции, для синтеза ПМК AgBr методом прямой двухструйной кристаллизации приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Влияние параметров кристаллизации на дисперсионные характеристики ПМК

Параметр варьирования	Дисперсионные характеристики		
	d_{CP}, μ	h_{CP}, μ	$C_V, \%$
Уменьшение pBr от 2,0 до 0,8	↑	↓	↑
Увеличение молярной скорости подачи	Λ	∇	Λ
Увеличение концентрации реагентов	Λ	∇	Λ
Увеличение температуры	∇	∇	∇
Увеличение концентрации желатины	↓	↓	∇

↑ - Величина увеличивается

↓ - Величина уменьшается

Λ - Величина проходит через максимум

∇ - Величина проходит через минимум

Следует отметить, что дисперсионные и кристаллографические характеристики ПМК зависят также от конструкции реактора и перемешивающего устройства, от места введения растворов реагентов, от типа желатины и пенообразования и пр. В общем случае в современном способе синтеза однородных ПМК AgHal насчитывается от 15 до 20 переменных параметров, которые надо поддерживать или управлять по определённым алгоритмам. Необходимо также учитывать влияние девиации свойств сырья (особенно природного – желатина) и сезонное изменение свойств технологической воды, несмотря на её очистку стандартными методами. Из всего сказанного становится понятным, что математическое моделирование процессов массовой кристаллизации ПМК в водно-желатиновых растворах в производственных целях чрезвычайно сложно и практически невозможно. Все ведущие фотохимические компании до настоящего времени пользуются дорогостоящим длительным эмпирическим подбором условий и параметров синтеза ПМК, часто применяя симплекс-метод для нахождения оптимальной технологии.

В заключение следует отметить, что применение технологии ПМК AgHal для производства фотографических эмульсий различного назначения практически вытеснило другие технологии. Ведущие фотохимические компании – Кодак, Агфа и Фудзи используют ПМК, но вынуждены платить Royalty компании Истмен Кодак, которая запатентовала само применение любых плоских микрокристаллов AgHal с aspect ratio= $d/h \geq 5$ [10-29].

Аппаратурное оформление процесса двухструйной кристаллизации МК AgHal

Процесс периодической контролируемой двухструйной кристаллизации состоит в том, что в водный раствор защитного коллоида (желатина, сополимеры желатины, например, фталаилжелатина, искусственные полимеры) вводятся двумя струями одновременно и с одинаковой скоростью эквимольные растворы галогенида (или смеси галогенидов) щелочного металла (или аммония) и водорастворимой соли серебра. Взаимодействие этих веществ и кристаллизация галогенидов серебра проходят при интенсивном перемешивании и при контролируемых и поддерживаемых величинах температуры, pH, pAg и степени пересыщения среды ионами Ag^+ и Hal^- . Для получения однородных эмульсий предъявляют следующие требования к процессу кристаллизации [48].

1. Распределение ионов Ag^+ , Hal^- , H^+ , OH^- , молекул вводимых веществ в кристаллизационном объёме должно приближаться к идеально равномерному.
2. Температура эмульсии по всему объёму реактора должна быть одинаковой.
3. Степень пересыщения раствора ионами Ag^+ и Hal^- должна контролироваться и поддерживаться так, чтобы предотвращать спонтанное зародышеобразование в любой точке реактора и на любой стадии кристаллизационного процесса, за исключением начальных 15-90 сек стадии зародышеобразования.
4. Перемешивание эмульсии должно осуществляться так, чтобы выполнялись требования (1-3) и при перемешивании не возникало много пены и большого количества пузырьков воздуха в объёме эмульсионной массы.
5. Струи растворов галогенида и водорастворимой соли серебра должны подаваться в аппарат беспульсационно в точках наиболее эффективного перемешивания и с большой точностью дозирования.
6. pAg и pH кристаллизационной среды должны поддерживаться с максимальной большой точностью – при pAg 10,5-11,0 точность не хуже $\pm 0,1$ pAg; при pAg 11,1-9,8 точность не хуже $\pm 0,05$ pAg и при pAg 9,7-7,8 точность не хуже $\pm 0,02$ pAg. Поскольку на показания электродов, с помощью которых измеряются величины pAg влияют эмульсионные добавки, то целесообразно оперировать с величинами кажущихся электрохимических потенциалов, а не с величинами pAg. Для ячейки Ag/AgCl единица pAg равна 63-64 мВ.
7. Инерционность систем автоматического контроля и регулирования pAg, pH и температуры должна быть минимальной.

8. Электрохимические датчики pAg и pH не должны отравляться любыми из возможных веществ, вводимых в эмульсию.

Классический аппарат контролируемой двухструйной кристаллизации представлен на рис. 2.

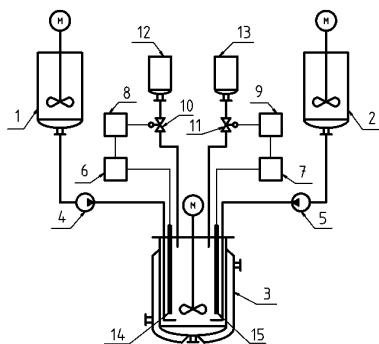


Рис. 2 - Схема аппарата контролируемой двухструйной кристаллизации: 1, 2 – ёмкости для растворов $MeNaI$ и $AgNO_3$; 3 – реактор-кристаллизатор; 4, 5 – объемно-дозировочные насосы; 6, 7 – регистрирующие потенциометры; 10, 11 – магнитные затворы; 8, 9 – автоматические титраторы; 14 – электрод для измерения pH ; 12 – ёмкость для pH - регулирующего раствора; 13 – ёмкость для pAg - регулирующего раствора; 15 – электрод для измерения pAg

При синтезе ПМК необходимо руководствоваться принципом однородности, сформулированным К.С. Богомоловым, современная трактовка которого заключается в том, что МК $AgNaI$ должны обладать гранулометрической, кристаллографической и кинетической однородностями. Иными словами «биографии» всех кристаллов в популяции должны быть неразличимы. Такие МК позволяют достигать максимальной светочувствительности, коэффициента контрастности, разрешающей способности, отношения сигнал/шум изображения при минимальной гранулярности и оптической плотности вуали. Кристаллизация должна создавать основные предпосылки для достижения всех типов однородности. Для синтеза однородных эмульсий важна эффективность распределения поступающих растворов реагентов по всему объёму реактора. Эффективным перемешиванием достигаются изоионные условия при кристаллизации однородных МК. Однако любой из общеизвестных способов перемешивания не позволяет соблюсти в полной мере требования (1-4). Специальные конструкции мешалок – наклонные, высокоскоростные, со специально профилированными лопастями, спаренные мешалки и др. существенно не улучшают положение. Исследователи фирм Кодак, Агфа-Геверт, Поляроид, Дюпон де Немур, Фуджи вели интенсивные работы по усовершенствованию аппаратов контролируемой двухструйной кристаллизации и изысканию новых подходов для решения возникшей проблемы [5-32]. Поиски решения детально изложены в [33]. Несмотря на разнообразие направлений поиска, было предложено впоследствии общепринятое решение проблемы, заключающееся в следующем. Процессы

зародышеобразования и роста микрокристаллов предложено проводить в реакторе малого объёма, который включён тем или иным способом в схему рециркуляции с реактором большого объёма. Реактор малого объёма должен максимально удовлетворять требованиям “идеального” перемешивания и “идеального” вытеснения. Принципиальное решение у компаний Кодак и Агфа-Геверт схожее, хотя исследователи этих компаний работали независимо.

Схемы аппаратов КДК с внешней рециркуляцией Agfa-Gevaert

На рис. 3(А и Б) представлены схемы аппаратов контролируемой двухструйной кристаллизации (КДК), предложенные Агфа-Геверт [7].

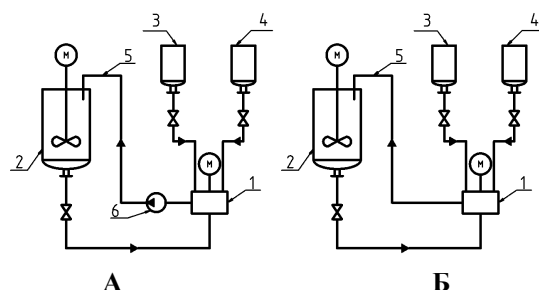


Рис. 3 - Схемы аппаратов КДК: А. Аппарат со смесителем и насосом. 1 – реактор-смеситель, 2 – реактор-накопитель, 3, 4 – ёмкости - дозировочники для растворов KBr и $AgNO_3$, 5 – линия рециркуляции, 6 – циркуляционный насос. Б. Аппарат с реактором-насосом. 1 – гидроакустический реактор-насос, 2 – реактор-накопитель, 3, 4 – ёмкости - дозировочники для растворов KBr и $AgNO_3$, 5 – линия рециркуляции

До начала процесса в реактор-накопитель 2 помещается водно-желатиновый раствор, объём которого составляет 40-70% его общего рабочего объёма. Затем всю систему рециркуляции 2-1-6-5-2 с применением циркуляционного насоса 6 заполняют водно-желатиновым раствором и разогревают. После этого начинают кристаллизацию МК галогенида серебра подачей из ёмкостей 3 и 4 растворов KBr и $AgNO_3$ в реактор 1. Из реактора по линии 5 непрерывно перекачивают получаемую эмульсию в реактор-накопитель 2, откуда эмульсия по линии рециркуляции вновь поступает в реактор 1. Так происходит непрерывный рост кристаллов в периодическом процессе. При достижении полного объёма эмульсии в реакторе-накопителе процесс прекращают. Таким образом, процесс зародышеобразования МК, к которому предъявляются столь жесткие требования, осуществляют в реакторе малого объёма. Объём реактора смесителя может составлять от 1 до 10 л [6,34,35]. В реакторе-накопителе, объём которого может достигать 10000 л, происходит накопление и физическое созревание циркулирующей эмульсии. Гранулометрические характеристики синтезированной таким образом эмульсии будут зависеть, кроме известных для классической

двухструйной кристаллизации (рис.2) факторов, от скорости рециркуляции, времени пребывания эмульсии в реакторе-кристаллизаторе и других характерных для этой конструкции факторов.

Агфа-Геверт предложила использовать как схему с реактором-смесителем и циркуляционным насосом (рис. 3А), так и схему, в которой роль циркуляционного насоса выполняет гидроакустический реактор-смеситель – ГАРТ (рис.3Б). Схема с ГАРТ'ом реализована впоследствии на отечественных предприятиях «Тасма» и «Свема».

Схемы аппаратов КДК с внутренней рециркуляцией Eastmen Kodak

На рис.4 представлена схема аппарата периодической двухструйной кристаллизации, предложенные компанией Кодак [8,9,36]

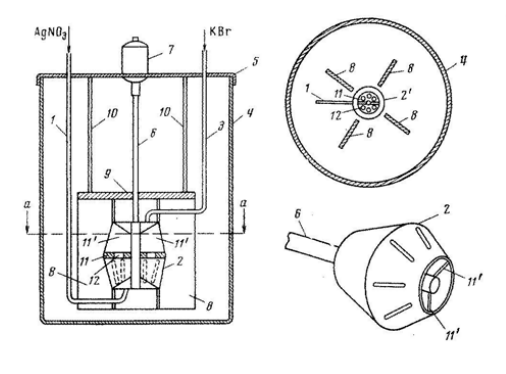


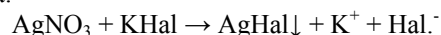
Рис. 4 - Схема аппарата КДК с внутренней рециркуляцией [36]: 1 – линия подачи раствора AgNO₃, 2 – внутренний реактор-смеситель, 3 – линия подачи раствора KBr, 4 – реактор-накопитель, 5 – крышка реактора-накопителя, 6,7 – двигатель и вал перемешивающего устройства, 8 – реборды-отражатели, 9 – крепежная рама, 10 – штанги для крепления рамы, 11,11' – горизонтальные и вертикальные лопасти, соответственно, 12 – отверстия в горизонтальных лопастях для перетока растворов. Справа сверху – горизонтальное сечение аппарата; справа внизу – общий вид внутреннего реактора

Процесс кристаллизации протекает следующим образом. В сосуд 4 ёмкостью от 30 л и более помещают раствор желатины или другого защитного коллоида. Из дозировочников (на рисунке не изображены) по трубопроводам 1 и 3 в течение 3-20 мин подаются, соответственно, растворы нитрата серебра и галогенида щелочного металла или аммония. Эти растворы поступают раздельно сверху и снизу во вращающийся со скоростью 1000-4000 об/мин реактор-смеситель 2, находящийся на валу 6 и приводимый во вращение мотором 7. Реактор имеет вертикальные и горизонтальные лопасти 11 и 11', которые создают при вращении турбулентные потоки двух реагирующих растворов, движущихся навстречу друг другу. Благодаря конусной форме реактора реагирующие растворы смешиваются главным образом в месте соединения двух конусов, а образующиеся микрокристаллы галогенида серебра

под действием центробежных сил через боковые прорези реактора попадают в сосуд 4. При вращении реактора в нижние и верхние отверстия реактора вовлекаются раствор желатины и ранее образовавшиеся МК. Таким образом происходит внутренняя рециркуляция в реакторе-накопителе 4. Для турбулизации движения эмульсии в реакторе-накопителе 4 установлены реборды-отражатели 8.

До настоящего времени нет ясных предпочтений в выборе схем с внутренней или внешней рециркуляцией. Авторам представляется, что схема с внутренней рециркуляцией проще в изготовлении и обслуживании (особенно в отмывке аппаратов от желатины после синтеза), дешевле и легче масштабируется. До настоящего времени продолжают усовершенствования реакторов-смесителей с целью приближения к условиям идеального перемешивания (микроремешивание) и вытеснения в реакторах-смесителях и идеального перемешивания в реакторах-накопителях (макроремешивание) [1,2]. Соотношение микро- и макроремешивания, близкое к «идеальному», ещё не достигнуто несмотря на более, чем 40-летнюю историю проблемы.

Следует заметить, что после завершения стадии кристаллизации получаемая фотографическая эмульсия должна быть освобождена от водорастворимых солей, образующихся в результате реакции двойного обмена:



Эта операция может осуществляться методами промывки застуденённой эмульсии «в червяках», сепарирования, центрифигирования, коагуляции желатиновых растворов вместе с твёрдой фазой и ультрамикрофильтрацией. Метод УФ представляется наиболее перспективным и этому вопросу будет посвящен отдельный обзор.

Настоящая статья подготовлена в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 218 от 09.04.2010 при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (договор № 13G25.00.75).

Литература

1. US pat. 6 524 782. Method for preparing silver halide photographic emulsion and silver halide photographic material by use of preparation/ Suzuki T. 2003
2. Wey, J.S. Crystallization of silver halides./ J.S Wey// Industrial crystallization, ed. G. Wilcox NY. - 1968.
3. Пейсахов, В.В. Светочувствительные материалы для фотографической регистрации оптической информации/ В.В. Пейсахов, Ю.А. Бреслав, В.В. Кураш//Сб. научн.трудов Госниихимфотопроекта. - 1985, С. 8-17.
4. Бреслав, Ю.А. Монодисперсные фотографические галогенсеребряные эмульсии/ Ю.А. Бреслав, М.С. Русович, Л.Я. Капун// ЖНиНФиК. – 1978. - Т. 23. -№1. - С. 64-75.
5. US pat. 2 996 287. Eastmen Kodak – 1961.
6. Great Brit. pat. 846 190. Du Pont de Nemour. – 1960.
7. DBR pat. 1 472 745. Agfa-Gevaert. – 1973.
8. US pat. 3 782 954. Eastmen Kodak. - 1974.
9. Great Brit. pat.1 347 716. Eastmen Kodak. – 1974.
10. US pat. 3 773 516. Polaroid Corp. - 1973.

11. US pat. 3 519 426. Eastmen Kodak – 1970.
12. US pat. 3 705 034. Eastmen Kodak. – 1972.
13. Great Brit. pat. 1 298 119. Fuji Photo Film. – 1973.
14. US pat. 3 736 144. Fuji Photo Film. – 1973.
15. Great Brit. pat. 1 265 043. Eastmen Kodak - 1972.
16. Great Brit. pat. 1 156 193. Eastmen Kodak. – 1969.
17. Great Brit. pat. 1 298 254. Fuji Photo Film. – 1969.
18. US pat. 3 713 833. Eastmen Kodak. – 1973.
19. Great Brit. pat. 1 306 801. Agfa-Gevaert. – 1973.
20. US pat. 3 717 466. Agfa-Gevaert. – 1973.
21. Great Brit. pat. 1 323 111. Agfa-Gevaert. – 1973.
22. Great Brit. pat. 1 359 191. Eastmen Kodak. – 1974.
23. US pat. 3 276 877. Eastmen Kodak. – 1966.
24. US pat. 3 482 982. Fuji Photo Film. – 1969.
25. Bacon R.E., Barbler J. US pat. 3 447 927. – 1969.
26. Great Brit. pat. 3 690 888. Eastmen Kodak. – 1972.
27. Bacon R.E. US pat. 3 531 291. – 1970.
28. US pat. 3 748 143. Eastmen Kodak. – 1973.
29. US pat. 3 547 647. Eastmen Kodak – 1970.
30. Berriman R.W. US pat. 3 367 779. – 1968.
31. Mumaw C.T. Process for pulsed flow balanced double jet precipitation. US pat. 4 539 290. – 1985.
32. Harberg D.J., Mehta R.W., Bryan M., Jagannathan R. Apparatus for manufacturing photographic emulsions. US pat. 6 513 965 – 2003.
33. Бреслав, Ю.А. Монодисперсные фотографические галогенсеребряные эмульсии./ Ю.А. Бреслав, М.С. Русович, Л.Я. Капун// ЖНиНФиК. - 1978. - Т. 23. - №1. С.64-75.
34. DBR pat. 1 472 745. Agfa-Gevaert. – 1973.
35. Пат. СССР 365 083. Agfa-Gevaert. - 1972.
36. US pat. 3 415 650. Eastmen Kodak. – 1968.

© **В. К. Калентьев** – к.т.н., с.н.с., доцент каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, kalentiev@kstu.ru, **Б. Г. Хаятов** – инженер ООО «НПП «Тасма»; **Ю. А. Бреслав** – д.т.н., профессор, научный консультант ООО «НПП «Тасма»; **Р. И. Крикуненко** - к.х.н., доцент каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ.