
А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

Б. В. ДЕРЯГИН и С. М. ЛЕВИ

**ФИЗИКО-ХИМИЯ
НАНЕСЕНИЯ
ТОНКИХ СЛОЕВ
НА ДВИЖУЩУЮСЯ
ПОДЛОЖКУ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ КИНОФОТОИНСТИТУТ
МИНИСТЕРСТВА КУЛЬТУРЫ СССР

Член-корр. АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН
и С. М. ЛЕВИ

ФИЗИКО-ХИМИЯ
НАНЕСЕНИЯ
ТОНКИХ СЛОЕВ
НА ДВИЖУЩУЮСЯ
ПОДЛОЖКУ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА—1959

ГОС ПУБЛИЧНАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА СССР

5299 $\frac{15}{59}$

Д1
10381

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая монография явилась плодом исследования полива киноплёнки и фотобумаги, при котором на гибкую подложку (кинооснову или фотобумажную подложку) наносятся в непрерывном процессе светочувствительные, фильтровые, защитные и другие тонкие жидкие слои, в дальнейшем (после охлаждения и сушки) отвердевающие. Ко времени начала работы, предпринятой по предложению В. И. Успенского, не только был неясен механизм процесса нанесения тонких слоев на движущуюся подложку, но не были выяснены и факторы (кроме вязкости жидкости), влияющие на толщину наноса. Поэтому все процессы полива на фабриках налаживались и поддерживались чисто эмпирически.

Проведенные широкие исследования в области теории полива и смачивания послужили основой для совершенствования технологии нанесения эмульсии на гибкие подложки, что, естественно, способствовало решению задачи получения высококачественных современных цветных и черно-белых светочувствительных материалов. Как показывает практика; в тех случаях, когда теории полива, являющейся научной основой технологии, не уделяется должного внимания, возникают трудности с получением требуемого наноса галогенида серебра, его равномерности, смачиваемости при поливе и т. д., что в конечном счете ведет к нарушению стандартности фотографических материалов, браку и перерасходу серебра.

Развитая в процессе работы одним из нас теория полива не только позволила полностью вскрыть его механизм, но и привела к возможности точно предвычислять толщину наносимых слоев, зная реологические свойства и поверхностное натяжение жидкости и условия полива (скорость и др.). Тем самым открылась возможность решения путем научно обоснованного расчета любых проблем технологии полива. Чрезвычайно велики преимущества теоретического и расчетного

подхода при переходе на новые сорта фотографических эмульсий и особенно при разработке новых схем полива. В частности, на основе теории полива авторам книги удалось разработать «ограничительную линейку» принципиально новой схемы действия, позволяющую понижать толщину полива или же повышать скорость, а следовательно, и производительность поливных машин при сохранении той же толщины полива. Таким путем возможно при вполне осуществимых технических требованиях (допусках) к изготовлению и установке «линейки» повысить производительность поливных машин в 2—3 раза.

Удалось также на лабораторной поливной машине осуществить полив слоев, содержание микрокристаллов галогенида серебра которых соответствовало одному ярусу, что имеет значительный интерес.

Теория полива позволяет также впервые решить (притом чисто расчетным путем) вопрос о допусках в технологии полива, иными словами, вопрос о допустимых отклонениях параметров фотографической эмульсии и факторов полива при заданных допусках на отклонения толщины полива от заданного, оптимального значения.

Важное значение должна приобрести теория полива и при автоматизации этого процесса, т. е. разработке устройства, автоматически поддерживающего заданную толщину наноса.

Следует отметить, что контролирующий в процессе полива его толщину элемент — измерительный конденсатор, чувствительный к изменению толщины сырого слоя в 1—2 мк, был разработан и испытан на фабрике № 3 еще в 1950 г. Однако, несмотря на положительные результаты испытаний, дальнейшая работа в этом направлении была, к сожалению, прекращена.

Между тем технико-экономическая целесообразность установки контролирующего толщину наноса конденсатора ясна хотя бы уже из того, что, например, на фабрике Кодак в Лондоне такой конденсатор эксплуатируется уже много лет.

Разработка теории полива имеет существенное значение не только для киноплочной промышленности.

Разнообразные отрасли промышленности давно уже применяют непрерывные процессы нанесения тонких равномерных слоев (см. Введение), и рационализация этих процессов на основе количественной теории, несомненно, должна иметь крупный технико-экономический эффект.

В книге, помимо изложения теории нанесения равномерных жидких слоев, ее опытной проверки, а также приложений к производству и методике физико-химических исследований,

содержится исследование явлений смачивания и несмачивания при поливе.

Так как процесс полива характеризуется в отличие от явлений статического смачивания значительной скоростью перемещения мениска по отношению к входящему в поливную кювету участку основы, то в нем мы можем изучать явления кинетического смачивания в функции скорости движения наступающего мениска (или периметра смачивания). Хотя в физико-химической литературе и изучалась (например, Аблеттом) зависимость наступающего краевого угла от скорости перемещения мениска, но, насколько нам известно, даже не упоминается, не говоря о систематическом изложении, о случае, когда краевой угол при увеличении скорости достигает предельного значения 180° и начинает нарушаться полный контакт жидкости с субстратом (смачиваемой подложкой). При еще более высокой скорости движения может наступить совершенное несмачивание, при котором подложка выходит из поливной кюветы совершенно сухой. В отличие от термина «полное несмачивание», обозначающего только, что краевой угол превышает 90° , термин «совершенное несмачивание» обозначает как бы положительный коэффициент растекания воздуха по основе в присутствии жидкости. Конечно, в отличие от растекания жидкости при полном смачивании, в случае совершенного несмачивания речь идет о существенно неравновесном, кинетическом процессе.

Соответствующее явление несовершенного кинетического смачивания (пределом которого является совершенное несмачивание) лимитирует производительность поливных машин, особенно двуслойных, и представляет собой ту производственную проблему, которая выдвинула перед нами задачу изучения и развития теории кинетического несмачивания. Из теории вытекает не только объяснение (основанное на количественном анализе физики процесса) механизма и некоторых закономерностей действия поверхностно-активных веществ на кинетическое несмачивание, но и вывод о возможности влиять на него при помощи использования чисто физических факторов. Весьма интересно и важно подчеркнуть, что механизм действия «смачивателей» на кинетическое несмачивание существенно иной, чем на статическое, соответственно тому, что в первом случае мы имеем дело с кинетикой, когда термодинамическая трактовка, справедливая во втором случае, принципиально неприменима и может приводить даже к качественно неверным заключениям.

Так, например, из термодинамических формул следует, что понижение поверхностного натяжения жидкости на ее границе раздела с воздухом должно улучшать статическое смачи-

вание (уменьшать краевой угол или повышать коэффициент растекания). В то же время развитая теория, основанная на учете действия поверхностных сил притяжения между поверхностями основы и жидкости, показывает, что понижение поверхностного натяжения жидкости само по себе, если оно не сопровождается возрастанием этих сил притяжения, может только *облегчать* кинетическое несмачивание, *понижая* скорость наступления несовершенного смачивания.

В составлении монографии приняли участие О. К. Смирнов (глава VIII, § 6) и главный инженер фабрики фотобумаг № 4 М. И. Шор, написавший главу VII.

ВВЕДЕНИЕ

Определение толщины слоя жидкости, остающейся при стекании со стенки или захватываемой движущейся подложкой, имеет большое практическое и теоретическое значение. Техническое значение этого вопроса состоит в том, что в ряде технологических процессов следует осуществлять строго установленный нанос вязкой или пластично-вязкой жидкости на движущуюся подложку. При этом важно знать, от каких свойств этой жидкости или режима наноса будет зависеть конечная толщина нанесенного слоя. Также весьма целесообразно уметь предварительно рассчитать режим, при котором будет обеспечен требуемый нанос. Изучение вопроса о количестве жидкости, остающейся на стенке при стекании, имеет также и методическое значение. Последнее заключается в установлении ошибки при измерении объема в бюретках, пипетках и другой мерной посуде, и вязкости в капиллярных вискозиметрах, для точного измерения которой надо учесть количество жидкости, остающейся на стенках прибора после ее истечения.

Нанесение слоя определенной толщины на движущуюся подложку имеет значение в ряде отраслей промышленности: при нанесении изоляционных слоев на проволоки, слоев замазливателей на стеклянные нити при производстве стеклянных волокон, при горячем лужении и особенно при изготовлении светочувствительных материалов на гибкой подложке, например фотопленке или бумаге.

Как известно, производство фотографических материалов состоит из двух основных стадий: синтеза светочувствительной эмульсии и нанесения последней на подложку.

Процесс собственно синтеза фотографической эмульсии определяет средний размер микрокристаллов галогенидов серебра и ряд фотографических свойств, как, например, порядок величин светочувствительности и вуали. Другие существенные фотографические показатели готового эмульсионно-

го слоя — контраст, максимальная оптическая плотность, спектральная чувствительность, цветовоспроизведение, диффузные и противоореольные свойства, а также физико-механические свойства — прочность, набухаемость, эластичность и теплоустойчивость — окончательно формируются при подготовке эмульсии к поливу и собственно нанесении (поливе) эмульсии на подложку.

Для решения этих многогранных и сложных задач используется ряд специальных добавок и высокомолекулярных веществ. Наибольшее распространение в качестве полимера для получения фотографической эмульсии и светочувствительного слоя получила желатина, которая не только обладает требующимися для проведения синтеза эмульсии коллоидно-химическими и фотографическими свойствами, но является материалом, обеспечивающим после испарения воды определенные физико-механические свойства эмульсионного слоя. Однако желатина не обеспечивает ни достаточного для нанесения равномерного фотоэмульсионного слоя смачивания, ни требуемой для эксплуатации прочности светочувствительного слоя и не допускает химико-фотографической обработки при повышенных температурных условиях (в том числе и в условиях тропических температур), а также не обеспечивает требуемой агрегативной устойчивости эмульсии. Вследствие этого перед поливом эмульсии в нее вводят поверхностно-активные вещества, обеспечивающие хорошее смачивание, дубители, улучшающие эксплуатационные свойства пленки, увеличивающие механическую прочность эмульсионного слоя и повышающие ее температуру плавления, и пластификаторы, повышающие эластичность слоя. Однако наиболее полное решение задачи повышения агрегативной устойчивости фотографической эмульсии и улучшения механических свойств эмульсионного слоя может быть достигнуто использованием высокомолекулярных веществ. В качестве таких веществ используются поливиниловый спирт и его производные, полиэтиленамиды и т. д.

Толщина эмульсионного слоя определяется требуемым для данного сорта наносом галогенидов серебра, причем для того, чтобы по фотографическим и цветным свойствам пленка была однородной, эмульсия должна быть нанесена с допуском менее $\pm 5\%$.

Столь высокие требования к нанесу эмульсии явились основным побудительным мотивом в развитии количественной теории нанесения жидкости на движущуюся подложку, техники изготовления поливных машин и исследования реологических свойств растворов желатины, фотографических эмульсий и высокомолекулярных соединений.

Глава I

ИССЛЕДОВАНИЯ ТОЛЩИНЫ СЛОЯ ЖИДКОСТИ, ОСТАЮЩЕГОСЯ ПРИ ЕЕ СТЕКАНИИ С ВЕРТИКАЛЬНОЙ СТЕНКИ ИЛИ УНОСИМОГО ДВИЖУЩЕЙСЯ ПОДЛОЖКОЙ

Исследованию вопроса о количестве жидкости, остающейся при стекании или захватываемой движущейся стенкой, посвящено значительное количество работ. В большинстве их решались чисто методические задачи, и лишь немногие имели прикладной характер. Однако ни прикладные, ни познавательные работы не получили практического использования.

Исследования методического направления позволили только оценить величину ошибки при вискозиметрических определениях в капиллярных вискозиметрах или при пользовании мерительной посудой в аналитической химии. Работы прикладного характера не были доведены до технологического завершения.

По существу с методических исследований начинались работы в этой интересной и новой области. Бингам и Юнг [1] произвели измерения количества жидкости, которое удерживается на стенках капиллярного вискозиметра, при истечении ее при различных давлениях. Они при этом установили, что количество жидкости, остающееся на стенках прибора, уменьшается с увеличением длительности истечения, и указали на наличие пропорциональности между количеством оставшейся на стенках жидкости и ее вязкостью. При истечении касторового масла из сосуда емкостью 24 мл при температуре 20° наблюдалась следующая зависимость между временем истечения и количеством жидкости (выраженным процентом ошибки

измерения), оставшимся на стенках прибора

Время истечения, мин.	Ошибка измерения, %
7,8	1,4
18,0	0,9
48,0	0,5

В результате теоретического рассмотрения вопроса Гутчер и Уорд в обзорной статье [2], посвященной вопросу о количестве жидкости, остающейся на стенках прибора при свободном ее истечении с постоянной скоростью, вывели следующую формулу:

$$h = \sqrt{\frac{2U\eta}{9\rho g}}, \quad (I.1)$$

где h — толщина нанесенного слоя жидкости; U — скорость истечения; η — вязкость жидкости; ρ — плотность; g — ускорение силы тяжести.

Однако вывод формулы (I.1) основан на совершенно неправильных граничных условиях в гидродинамической задаче, в результате чего Гутчер и Уорд получили неверный числовой коэффициент $\sqrt{\frac{2}{9}}$. Кроме того, эти авторы вначале полностью игнорировали влияние поверхностного натяжения на количество жидкости, остающейся при вытаскивании пластинки.

Гутчер и Уорд произвели экспериментальную проверку уравнения (I.1) и при этом установили, что фактический нанос жидкости, остающейся на подложке, больше его расчетного значения. Они высказали предположение, что фактический нанос жидкости зависит также от ее поверхностного натяжения, и, исходя из этого предположения, вывели следующую формулу для толщины слоя жидкости, остающейся на цилиндрической поверхности небольшого радиуса, движущейся с постоянной скоростью¹:

$$h = rf\left(\frac{\eta U}{\sigma}\right), \quad (I.2)$$

где r — радиус; σ — поверхностное натяжение.

Для проверки формулы (I.2) упомянутые исследователи измерили количество жидкости вязкостью от 1 до 100 сантипуаз и с поверхностным натяжением от 36 до 62 *дин/см*, которое оставалось на проволоке с радиусом от 0,0075 до 0,01 *см* при скорости движения от 5,5 до 66,0 *см/сек*. В результате проверки формулы (I.2) они получили для указанного частно-

¹ Правильная формула была выведена одним из нас на основании строгой теории процесса [9—11] (см. главу II).

то случая линейную зависимость с коэффициентом пропорциональности, равным 4,8. Однако, как будет показано далее (см. главу III), уравнение (1,2) должно содержать степенную зависимость, и поэтому вывод ошибочен.

Вопросами экспериментальной проверки уравнения (I.1) занимался также и Джефрейс [3], установивший, что средняя толщина слоя жидкости, остающейся на стенках вискозиметра, может быть выражена формулой:

$$h = \sqrt{\frac{\mu x}{gt}}, \quad (I.3)$$

где μ — кинематическая вязкость; t — время истечения из вискозиметра; x — высота истекающего столба жидкости.

Стотт [4], изучая влияние скорости истечения воды на количество ее, остающееся на стенках трубки или бюретки, также нашел, что это количество пропорционально корню квадратному из произведения вязкости на скорость ее истечения (для случая ламинарного течения).

Вартенберг и Перцель [5] также дают формулу для вычисления толщины слоя жидкости, удерживающейся на вертикальной поверхности через некоторый промежуток времени после окончания стекания жидкости с этой поверхности. Барр [6], основываясь на работах Стотта [4], предполагает, что уравнения (I.1) и (I.3) не могут быть количественно применены для вычисления толщины слоя жидкости на стенках прибора, так как между толщиной слоя и вязкостью существует более сложная зависимость.

Продолжая работу Джефрейса по проверке формулы (I.1), Морей [7] на основании измерений пришел к выводу, что толщина слоя жидкости, остающейся на стенке после стекания, должна быть равна:

$$h = k [\mu, U]^n, \quad (I.4)$$

где k и n — постоянные, характерные для данной жидкости, в частности:

Жидкости	Постоянные	
	k	n
Минеральные масла . . .	0,01483—0,01534	0,624—0,645
Дибутилфталат	0,0169	0,621

В следующих работах вопрос о толщине слоя жидкости, остающейся на движущейся стенке, рассматривается в применении к решению технологических задач. Чальмерс [8]

описывает процесс покрытия оловом стальных листов при изготовлении белой жести. Этот процесс состоит в протягивании листа стали через расплавленное олово и последовательно расположенную масляную ванну. Он считает, что этот процесс протекает в соответствии с формулой (I.1).

Первое теоретическое решение задачи о количестве жидкости, удерживаемой твердой движущейся стенкой позади отступающего мениска, было дано одним из нас [9], предложившим следующую зависимость между толщиной слоя, скоростью движения подложки и физическими параметрами жидкости (вывод уравнения приведен далее):

$$h = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{U\eta}{\rho g \sin \alpha}}, \quad (I.5)$$

где α — угол между горизонтальной плоскостью и касательной, проведенной в точке касания стенка — жидкость.

Формула (I.5), выведенная из чисто теоретических представлений о механизме процесса, является первым приближением, основанным на отбрасывании влияния поверхностного натяжения жидкости и притекающих из него капиллярных сил.

Экспериментальная проверка приложимости формул (I.5) и (I.1) к вычислению толщины слоя жидкости, остающегося на движущейся стенке, произведенная различными способами Б. В. Дерягиным, Л. И. Коноваловой и В. И. Успенским, позволила сделать следующие выводы:

а) при малых скоростях вытягивания пластинки (порядка 0,3—1,0 см/сек) более правильные результаты дает формула (I.1);

б) при скоростях более 1 см/сек более правильные результаты дает формула (I.5);

в) при поливе фотографической эмульсии на поливной машине для толщин свыше 500 мк справедливой оказывается формула Дерягина.

В дальнейшем Б. В. Дерягин [10] провел теоретический расчет образования жидкого слоя на движущейся бесконечной стенке, наклоненной под любым углом к горизонту, с учетом влияния капиллярных сил; в результате этого расчета он вывел формулу процесса для общего случая. Эта теория изложена в следующих главах книги.

Позднее им было строго показано, что для больших толщин справедлива формула, предложенная ранее и не содержащая поверхностного натяжения жидкости.

Л. Д. Ландау и В. Г. Левич [12] на основании теоретических рассуждений также получили выражение для толщины

увлекаемого слоя жидкости для частного случая вертикальной движущейся стенки. Это уравнение аналогично формуле Б. В. Дерягина (см далее), но с иным числовым значением коэффициента, получившимся в результате арифметической описки. Позднее В. Г. Левич [13] указал, что величина этого коэффициента в цитированной статье должна быть исправлена. В 1950 г. Боме и Гедеке [14] предложили следующую формулу для вычисления толщины наноса:

$$h = \sqrt{\frac{2U\eta}{\rho g}}. \quad (I.6)$$

Эта формула аналогична уравнению, предложенному Чальмерсом. Боме и Гедеке пытались расширить формулу (I.6) для случая полива жидкости, обладающей аномальной вязкостью. Исходя из работ В. Оствальда с сотрудниками [15], Боме и Гедеке для вывода формулы (I.6) вместо уравнения вязкого течения Ньютона, использовали следующую зависимость:

$$\frac{du}{dx} = -a\tau^b, \quad (I.7)$$

где a и b — постоянные; τ — напряжение сдвига.

На основании этих данных ими получено уравнение толщины наноса жидкости с аномальной вязкостью:

$$h = \left[\frac{(b+1)u}{a\rho^b g^b} \right]^{\frac{1}{b+1}}. \quad (I.8'')$$

Работа Боме и Гедеке не получила ни серьезного теоретического обоснования, ни достаточной экспериментальной проверки и поэтому не внесла ничего нового в воззрения по теории полива.

Как видно из рассмотрения состояния вопроса, уже проведенные исследования как по выводу формулы полива, так и по ее экспериментальной проверке [16—18] создали необходимые условия для разработки научной теории этого процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bingham E. a. Jong G. J. Ind. Eng. Chem., 14, 724, 1922.
2. Goucher F. S. a. Word H. Phil. Mag., 44, 1002, 1922.
3. Jeffreys H. Proc. Cambridge Phil. Soc., 26, 204, 1930.
4. Stott V. H. J. Soc. Glass Techn., 5, 307, 1921.
5. Wartenberg H. V. und Pertz H. Chem. Fabr., 61, 1921.
6. Барр Г. Вискозиметры. ГОНТИ, 1933 (пер. с англ.).
7. Morey F. S. J. Res. Nat. Bur. Stand., 25, 385, 1940.

8. Chalmers B. Trans. Far. Soc., **9**, 197, 1937.
 9. Дерягин Б. В. ДАН СССР, **39**, 11, 1943.
 10. Дерягин Б. В. ЖЭТФ, **15**, 9, 1945.
 11. Derjaguin B. V. Acta phys.-chim USSR, **20**, 6, 1945.
 12. Landau L. a. Levich V. Acta phys.-chim. USSR, **17**, 42, 1942.
 13. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд. АН СССР, 1952.
 14. Böhm W. und Gadeke A. Koll. Z., **116**, 92, 1950.
 15. Ostwald Wo. Z. Phys. Chem., **111**, 62, 1924.
 16. Дерягин Б. В. и Титневская А. С. ДАН СССР, **50**, 307, 1945.
 17. Дерягин Б. В. и Леви С. М. Колл. ж., **15**, 24, 1953.
 18. Дерягин Б. В., Леви С. М. и Кольцов В. С. ДАН СССР, **79**, 283, 1941.
-

Глава II

ТЕОРИЯ ПОЛИВА (НАНОСА) ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ НА ДВИЖУЩУЮСЯ ПОДЛОЖКУ

При нанесении на движущуюся с постоянной скоростью U подложку жидкого слоя наступает стационарное состояние, характеризующееся тем, что скорость частиц жидкости и количество ее, находящееся на подложке в любом месте пространства, делаются постоянными и независимыми от времени. Обозначим через Q объемную скорость, с которой частицы жидкости, увлекаясь подложкой, протекают через любое сечение AA_1 , BB_1 , CC_1 (рис. 1) слоя, неподвижное в пространстве, считая на единицу ширины подложки; Q можно назвать потоком эмульсии через данное сечение ее слоя. Очевидно, Q может быть вычислено по формуле:

$$Q = \int_0^h u dy, \quad (\text{II.1})$$

где y — расстояние от подложки, а u — скорость («абсолютная» в пространстве, а не относительно движущейся основы) частиц слоя жидкости, находящегося на этом расстоянии; h — толщина эмульсионного слоя в данном месте. Из условия стационарности сразу же вытекает крайне важное соотношение:

$$Q = \text{const}, \quad (\text{II.1}')$$

т. е. поток жидкости через любое сечение слоя постоянен. Этот хорошо известный из гидродинамики установившегося течения результат следует из того, что если бы через одно сечение — AA_1 втекало за единицу времени больше (или меньше) жидкости, чем вытекало через другое — BB_1 , дальше расположенное,

то между ними происходило бы утолщение (или утоньшение) жидкого слоя, что противоречит условию стационарного процесса.

Как ни просты соотношение (II.1') и его вывод, оно очень полезно для вывода ряда далеко не тривиальных следствий, в частности позволяет опровергнуть ряд ошибочных заключений, весьма живучих среди некоторых инженерно-технических работников. Так, из (II.1) и (II.1') легко вывести, что если известно количество жидкости, «захватываемое» единицей ширины подложки за единицу времени, равное Q , то можно вычислить окончательную толщину наноса жидкости h_∞ по формуле:

$$h_\infty = \frac{Q}{U}. \quad (\text{II.2})$$

Таким образом, h_∞ не зависит ни от высоты растека, ни от температуры и вязкости жидкости и других условий на различном уровне на протяжении этого растека до тех пор, пока эти условия не окажутся несовместимыми с заданным значением Q .

Под окончательной толщиной h_∞ мы разумеем ту, которая должна получиться после потери слоем текучести вследствие застудневания или просто после перехода основы в горизонтальное положение. Приравнявая согласно (II.1) значению Q в сечении CC_1 , где вследствие потери текучести все значения u равны скорости движения основы U , заданному значению Q , получим $Uh_\infty = Q$, откуда и вытекает (II.2).

На любом негоризонтальном участке основы жидкости, дальше отстоящие от поверхности основы, сильнее отстают от ее движения под действием силы тяжести. Таким образом, u есть убывающая функция от y . Чтобы найти эту функцию, рассмотрим (рис. 2) элементарный объем жидкости в форме параллелепипеда $abcd$, ограниченный двумя площадками dx , параллельными основе и расположенными от нее соответственно на расстояниях y и $y+dy$. Ребра, перпендикулярные к чертежу, пусть имеют длину, равную единице. Согласно закону вязкости Ньютона со стороны первой пло-

¹ Подобная несовместимость возникает, например, если в результате локального нагрева или же действия направленного вниз потока воздуха при любом значении локальной толщины слоя, локальное значение $Q_{\text{лок}} < Q$.

падаки на слой действует сила трения:

$$dF = \eta dx \left(-\frac{\partial u}{\partial y} \right), \quad (\text{II.3})$$

увлекающая слой в направлении, параллельном скорости движения основы; со стороны второй площадки тот же слой испытывает силу трения противоположного направления, равную: $-\eta dx \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} dy \right)$. Разность обеих сил, очевидно,

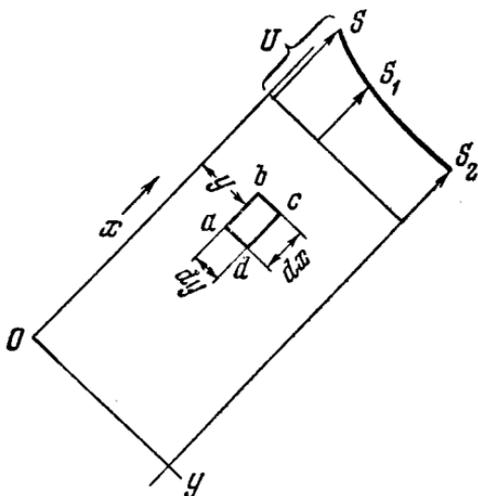


Рис. 2. Профиль скоростей в эмульсионном слое при разливе.

должна уравновешивать слагающую веса, параллельную движению слоев, поскольку ускорениями частиц эмульсии при плавном и медленном изменении профиля пленки вдоль основы можно пренебречь. Следовательно, имеем:

$$\eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} dy dx = \rho g \sin \alpha dy dx$$

или

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{\rho g \sin \alpha}{\eta}. \quad (\text{II.4})$$

При интегрировании уравнения (II.4) нужно принимать во внимание следующие граничные условия:

$$u = U, \quad \text{при } y = 0, \quad (\text{II.5})$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} = 0, \quad \text{при } y = h, \quad (\text{II.6})$$

из которых первое выражает отсутствие скольжения между эмульсией и основой, а второе вытекает из того, что к поверхности слоя жидкости приложено только нормальное к ней давление воздуха, не имеющее слагающей вдоль этой поверхности.

Интегрирование уравнения (II.4) при граничных условиях (II.5) и (II.6) дает:

$$u = \frac{\rho g \sin \alpha}{2\eta} (h - y)^2 - \frac{\rho g \sin \alpha}{2\eta} h^2 + U \quad (\text{II.7})$$

и согласно (II.1)

$$Q = Uh - \frac{1}{3} \frac{\rho g \sin \alpha}{\eta} h^3. \quad (\text{II.8})$$

Если бы сила тяжести не действовала ($g \sin \alpha = 0$), то во всей толще слоя жидкости было бы

$$u = U = \text{const} \quad (\text{II.7}')$$

и

$$Q = Uh. \quad (\text{II.8}')$$

Следовательно, сила тяжести вызывает то уменьшение u , наблюдаемое при переходе от поверхности подложки к свободной поверхности слоя жидкости, которое выражается согласно (II.7) параболическим законом (см. рис. 2, кривую $SS_1S_2\dots$, изображающую параболический профиль скоростей в поперечном сечении слоя жидкости).

В результате «сползания» слоя жидкости (относительно основы) под действием тяжести ее наружных слоев поток эмульсии через данное ее сечение (Q) будет меньше Uh на величину второго члена правой части уравнения (II.7).

Легко видеть из этого уравнения, что при возрастании h от нуля Q также сначала растет от нуля, достигая при значении

$$h_m = \sqrt{\frac{\eta U}{\rho g \sin \alpha}} \quad (\text{II.9})$$

максимума, равного:

$$Q_m = \frac{2}{3} U h_m = \frac{2}{3} U^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\eta}{\rho g \sin \alpha} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{II.10})$$

Затем Q падает, становясь при значениях

$$h > \sqrt{3} h_m \quad (\text{II.9}')$$

отрицательным. На рис. 3 зависимость Q от h представлена графически.

Сопоставляя (II.10) с (II.2), находим, что максимально возможная толщина наноса (h_{∞}) равна:

$$h_{\infty} = \frac{2}{3} h_m = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\eta U}{\rho g \sin \alpha}}. \quad (\text{II.10}')$$

Как было нами показано теоретически [1—3] и проверено экспериментально [4], в тех случаях, когда можно пренебречь действием капиллярного давления мениска вблизи ватерлинии (около точки W на рис. 1), зависящего от поверхностного натяжения жидкости, фактически реализуется именно эта максимальная толщина наноса. Однако при нанесении тонких слоев жидкости пренебрегать капиллярными силами нельзя.

Постараемся теперь рассмотреть совместно те капиллярные и гидродинамические явления, имеющие место в зоне мениска и вблизи ватерлинии, которые определяют «захват» жидкости (Q) и тем самым толщину наноса (h_{∞}). Эта задача из области капиллярной гидродинамики была нами решена ранее [1—3], и полученное решение затем экспериментально точно подтверждено [4].

Для того чтобы освободиться от обстоятельств, не могущих оказать существенного влияния на результат, но могущих осложнить трактовку поставленной задачи, формулируем ее следующим образом.

Пусть из покоящейся в целом жидкости вытаскивается с постоянной скоростью U бесконечная стенка (или лента) SS , «подводная» поверхность которой составляет с горизонтальным уровнем HN свободной поверхности жидкости угол α_0 (рис. 4). Сохранив тот же смысл обозначений η , σ и g , что и ранее, обозначим через σ поверхностное натяжение жидкости.

При неподвижном положении стенки, смачиваемой жидкостью, мениск последней имеет форму AA_1A_2 , изображенную на рис. 4 пунктиром. Движение стенки, вытаскиваемой из жидкости, должно вызвать, помимо образования смачивающей стенку и увлекаемого ею вверх слоя, изменение формы мениска; при этом очевидно, что деформация мениска по мере удаления от стенки должна убывать, стремясь к нулю. Величина этого искажения формы мениска должна зависеть от скорости U вытягивания из жидкости стенки, уменьшаясь одновременно с ней. Поэтому при достаточных малых U зона, в которой мениск мало деформирован, должна простираться на расстояние δ от стенки, малое по сравнению с радиусом R кривизны мениска вблизи ватерлинии.

Можно считать достаточно очевидным, что, поскольку деформация мениска вследствие увлечения слоев жидкости стенкой убывает с удалением от последней, наклон касательных в отдельных точках деформированного мениска к стенке будет меньше, чем в точках недеформированного мениска, расположенных на том же расстоянии от стенки (точки a и a' на рис. 4).

С другой стороны, эти углы наклона, как следует из простых геометрических соображений, малы для точек недеформи-

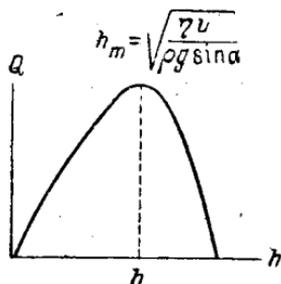


Рис. 3. Зависимость расхода жидкости Q от толщины слоя h

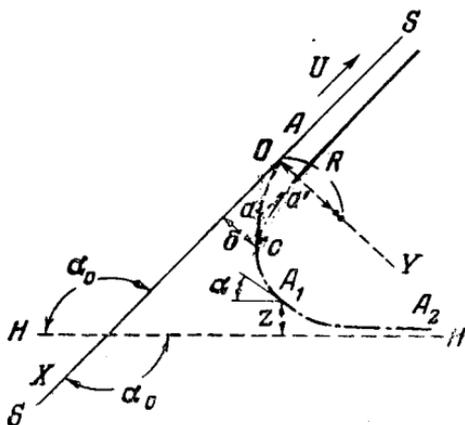


Рис. 4. Деформация эмульсии в мениске при поливе.

рованного мениска, находящихся от стенки на расстояниях, меньших δ .

Отсюда следует, что эти же наклоны малы и для аналогичных точек деформированного мениска (расположенных на рис. 4 выше точки C). Таким образом, при малых U деформированная поверхность жидкости может быть получена соединением или, как говорят математики, «сшиванием» поверхности, ограничивающей тонкий слой с толщиной, полого меняющейся вдоль стенки, и поверхности недеформированной, следовательно, удовлетворяющей уравнениям каниллярной статике жидкостей.

В этом положении и заключается, как мы ниже показали, подлинный ключ к математическому решению задачи, которое уже не представит других трудностей, кроме чисто вычислительных.

Расположим теперь оси прямоугольной системы координат так, что ось OX расположится вдоль стенки в направлении вниз, а ось OY направится в сторону жидкого слоя. Начало координат поместим вблизи ватерлинии. Если h обозначает

толщину слоя жидкости над участком стенки с абсциссой x , то функциональная зависимость:

$$h = h(x) \quad (\text{II.11})$$

будет определять форму поверхности жидкости и одновременно профиль захваченного эмульсионного слоя. Условие полостности этого профиля выше точки сшивания можно написать:

$$\frac{dh}{dx} \ll 1 \text{ при } h \ll \delta. \quad (\text{II.12})$$

Рассмотрим теперь гидродинамические уравнения для полостного участка жидкого слоя с толщиной от $h=h_0$ для $X = -\infty$ до $h=\delta$. Для такого участка можно считать, что в первом приближении скорости частиц жидкости параллельны поверхности стенки и при рассмотрении сил, действующих на элементарный объем жидкости, пользоваться тем же рис. 2 (только с противоположным направлением оси OX), что и для случая слоя равномерной толщины, когда движение жидкости строго одномерно. Уравнения (II.5) и (II.6) останутся в силе, как и раньше. Однако уравнение (II.4) следует видоизменить, так как теперь мы не можем принять, что гидродинамическое давление в слое равно атмосферному давлению и потому всюду одинаково.

Действительно, поскольку поверхность слоя уже не плоская, давление p под поверхностью согласно 1-му закону капиллярности Лапласа связано с давлением p_0 снаружи соотношением:

$$p = p_0 - \frac{\sigma}{R} \quad (\text{II.13})$$

где R — радиус кривизны поверхности жидкого слоя в точке, вблизи которой ищется p . Уравнение (II.13) приложимо постольку, поскольку поверхность слоя является цилиндрической с прямолинейными образующими (расположенными горизонтально и перпендикулярно к плоскости, рис. 4); следовательно, кривизна нормального сечения этой поверхности, перпендикулярного к вертикальному сечению, равна нулю.

В силу условия (II.12) вместо $\frac{1}{R}$ можем приближенно положить:

$$\frac{1}{R} \approx \frac{d^2h}{dx^2}$$

и взамен (II.13) получить:

$$p = p_0 - \sigma \frac{d^2h}{dx^2}. \quad (\text{II.14})$$

Таким образом, теперь $\frac{dp}{dx} \neq 0$. Поэтому к силам, действующим на элементарный жидкий параллелепипед (рис. 2) и рассмотренным ранее, следует теперь прибавить еще силу давления pdy , действующую на верхнюю сторону этого параллелепипеда в направлении положительных x -ов и силу

$$\left(p + \frac{\partial p}{\partial x} dx\right) dy,$$

действующую на противоположающую нижнюю сторону этого же параллелепипеда в обратную сторону. Строго говоря, теперь рассматриваемый элемент жидкости, находясь в клиновидном участке слоя и, следовательно, в зоне сужения линий тока, должен двигаться с ускорением. Однако соответствующими силами инерции мы можем пренебречь подобно тому, как это делается в других аналогичных задачах гидродинамики вязкой жидкости (например, в теории жидкостной смазки). Это пренебрежение в нашем случае основывается не только на малости скоростей, но и на пологости профиля эмульсионного слоя, что также понижает значения ускорения:

$$j = \frac{\partial u}{\partial t} = u \frac{\partial u}{\partial x}.$$

Пренебрегая силами инерции и проектируя остальные силы на ось OX , мы напишем одно из условий равновесия сил, приложенных к жидкому параллелепипеду, в следующем виде:

$$pdy - \left(p + \frac{\partial p}{\partial x} dx\right) dy - \eta \frac{\partial u}{\partial y} dx + \eta \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} dy\right) dx + \\ + \rho g \sin \alpha_0 dx dy = 0$$

или

$$\frac{\partial p}{\partial x} - \rho g \sin \alpha_0 = \eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}.$$

Чтобы получить второе условие равновесия сил, приложенных к параллелепипеду $abcd$, возьмем слагающие сил, параллельные оси OY . Параллельно этой оси действуют силы трения, приложенные к сторонам ab и cd рассматриваемого объема жидкости и пропорциональные градиентам скорости $\frac{\partial u}{\partial y}$. (Существование касательных напряжений на сторонах ab и cd вытекает из их существования на сторонах ad и bc согласно общей теории напряжений в сплошных средах). Поступая аналогично предыдущему и учитывая силы давления на площадки ac и bd и слагающую силы тяжести, параллельную оси OY , найдем:

$$\rho dx - \left(p + \frac{\partial p}{\partial y} \right) dy - \eta \frac{\partial u}{\partial y} + \eta \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} dx \right) dy + \\ + \rho g \cos \alpha_0 dx dy = 0$$

или

$$\frac{\partial p}{\partial y} - \rho g \cos \alpha_0 = \eta \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y}.$$

Но по условию $\frac{\partial u}{\partial x}$, а значит, и $\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y}$ — величины малые; следовательно, приближенно имеем:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \rho g \cos \alpha_0 \quad (\text{II.15}')$$

и, следовательно:

$$\frac{\partial \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)}{\partial y} = 0. \quad (\text{II.15}'')$$

Из (II.15'') следует, что в (II.15) можно для любого y брать значения $\frac{\partial p}{\partial x}$, соответствующие значениям p , имеющимся непосредственно под самой поверхностью слоя. Поэтому, дифференцируя (II.14), можем вместо (II.15) написать:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = - \frac{\rho g}{\eta} \sin \alpha_0 - \frac{\sigma}{\eta} \frac{d^3 h}{dx^3}. \quad (\text{II.16})$$

Полученное выражение для $\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}$ отличается от того, которое имеется в уравнении (II.4) (помимо обратного знака вследствие изменения направления оси x -в на обратное), присутствием второго члена в правой части. Интегрируя уравнение (II.4), мы получили уравнения (II.7) и (II.8). Так как интегрирование базировалось только на независимости правой части (II.4) от y , а уравнение (II.16) обладает тем же свойством, то, очевидно, результаты интегрирования (II.16) могут быть получены (после перемены знака перед u) по аналогии с (II.4) в виде:

$$u = - \left[\frac{\sigma}{2\eta} \frac{d^3 h}{dx^3} + \frac{\rho g}{2\eta} \sin \alpha_0 \right] (h - y)^2 + \\ + \left[\frac{\sigma}{2\eta} \frac{d^3 h}{dx^3} + \frac{\rho g}{2\eta} \sin \alpha_0 \right] h^2 - U; \quad (\text{II.17})$$

$$Q = - \int_0^h u dy = Uh - \frac{1}{3} \left[\frac{\sigma}{\eta} \frac{d^3 h}{dx^3} + \frac{\rho g}{\eta} \sin \alpha_0 \right] h^3. \quad (\text{II.18})$$

Преобразуя (II.18), получаем:

$$\frac{d^3h}{dx^3} + \frac{\rho g \sin \alpha_0}{\sigma} = \frac{3\eta}{\sigma} \left(\frac{U}{h^2} - \frac{Q}{h^3} \right). \quad (\text{II.19})$$

Толщина эмульсионного слоя в его верхней части стремится асимптотически (при $x \rightarrow -\infty$) к постоянному значению, которое мы обозначим через h_0 ; при этом, очевидно, одновременно все производные h по x стремятся к нулю. Подставляя соответственные величины в (II.19), найдем:

$$Q = Uh_0 - \frac{\rho g \sin \alpha_0}{3\eta} h_0^3. \quad (\text{II.20})$$

Введя вместо h безразмерную величину:

$$H = \frac{h}{h_0} \quad (\text{II.21})$$

учитывая (II.20), преобразуем (II.19) к виду:

$$\frac{d^3H}{dx^3} + \frac{\rho g \sin \alpha_0}{\sigma} \frac{1}{h_0} = \frac{3\eta}{h_0^3 \sigma} \left[\frac{U}{H^2} - \frac{U - \frac{\rho g \sin \alpha_0}{3\eta} h_0^2}{H^3} \right]. \quad (\text{II.22})$$

Вводя далее вместо x безразмерную переменную X :

$$X = \left(\frac{3\eta U}{\sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{x}{h_0}, \quad (\text{II.23})$$

и безразмерный параметр β :

$$\beta = \frac{\rho g \sin \alpha_0}{3\eta U} h_0^2, \quad (\text{II.24})$$

приведем (II.22) к виду:

$$\frac{d^3H}{dX^3} + \beta = \left[\frac{1}{H^2} - \frac{(1-\beta)}{H^3} \right]. \quad (\text{II.25})$$

Уравнение (II.25) справедливо согласно сделанному предположению (II.12) в области $H < \varepsilon$, при $U \rightarrow 0$; $h_0 = 0$.

Здесь

$$\varepsilon = \frac{\delta}{h_0} \gg 1,$$

т. е. в пределе при $U \rightarrow 0$ и $h_c \rightarrow 0$ при любых, даже сколь угодно больших значениях H .

При интегрировании (II.25) следует искать решение, удовлетворяющее условиям:

$$\text{при } X \rightarrow -\infty \quad H \rightarrow 1, \quad (\text{II.26})$$

$$\text{при } X \rightarrow +\infty \quad H \rightarrow \infty, \quad (\text{II.27})$$

вытекающим из постановки задачи.

На первый взгляд кажется, что поскольку уравнение (II.25) имеет третий порядок и, следовательно, интеграл должен содержать три произвольные постоянные, условия (II.26) и (II.27) еще не определяют однозначно искомый профиль жидкого слоя. Легко, однако, видеть, что одна из трех произвольных постоянных должна входить в интеграл уравнения (II.25) таким образом, что ее вариация только смещает как целое поверхность слоя, выражаемую в некотором масштабе уравнением $H = H(X)$, параллельно оси X -в, не меняя ее форму, и, следовательно, приводит к одинаковой форме жидкого слоя в рассматриваемой зоне толщин. Это обстоятельство вытекает из того, что в уравнение (II.25) не входит сама независимая переменная X . Поэтому, если $H = H(X)$ есть одно решение этого уравнения, то $H = H(X + C)$, где C произвольная постоянная, выражает ряд других решений.

Интегрирование уравнения (II.25) не приводимо к квадратурам, однако легко найти поведение его решения для той области, где H уже близко к единице. Действительно, обозначая $H - 1$ через J и пренебрегая высшими степенями J , получим для его определения линейное дифференциальное уравнение:

$$\frac{d^3 J}{dX^3} = (1 - 3\beta)J. \quad (\text{II.28})$$

Общее решение (II.28) имеет вид:

$$J = C_1 e^{\alpha_1 X} + C_2 e^{\alpha_2 X} + C_3 e^{\alpha_3 X}, \quad (\text{II.29})$$

где C_1, C_2, C_3 — произвольные постоянные, а $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — значения кубического корня из $(1 - 3\beta)$. Из этих корней два являются комплексными величинами с отрицательной действительной частью. Поэтому для соблюдения условия (II.26) необходимо, чтобы $C_2 = C_3 = 0$ и, следовательно:

$$H = 1 + C e^{(1-3\beta)^{\frac{1}{3}} X} = 1 + e^{(1-3\beta)^{\frac{1}{3}} (X - C_0)}, \quad (\text{II.30})$$

где $(1 - 3\beta)^{\frac{1}{3}}$ — обычное (действительное) значение кубического корня из $(1 - 3\beta)$. Предельная формула для H также обнаруживает, что изменения остающейся произвольной постоянной C влияют только на расположение поверхности жидкого слоя относительно начала координат, но не на его форму.

Как было указано ранее, для решения поставленной задачи — определения h_0 — необходимо сшить в точке, где $h = \delta$ и $H = \varepsilon$, решение уравнения (II.22) или ему эквивалентного (II.25) с решением уравнений капиллярной статики. Для этого умножим почленно обе части уравнения (II.25) на $\frac{d^2H}{dX^2} dX$ и проинтегрируем в пределах от $X = -\infty$ до зоны сшивания, соответствующей значениям $X = X_0$ и $H = \varepsilon$. В результате получим:

$$\left| \frac{1}{2} \left[\frac{d^2H}{dX^2} \right]^2 + \beta \frac{dH}{dX} \right|_{X=X_0} = \int_{-\infty}^{X_0} \left[\frac{1}{H^2} - \frac{(1-\beta)}{H^3} \right] \frac{d^2H}{dX^2} dX. \quad (\text{II.31})$$

Но из (II.25) следует, что при $X \rightarrow \infty$, когда $H \rightarrow \infty$ и правой частью (II.25) можно пренебречь, $\frac{d^2H}{dX^2}$ не может быть конечным положительным. Поэтому $\frac{d^2H}{dX^2}$ не может неограниченно расти и потому интеграл в правой части уравнения (II.31) при $X_0 \rightarrow \infty$ сходится и при $H = \varepsilon > 1$ левая часть (II.31) близка к своему пределу при $H \rightarrow \infty$, имеющему конечное значение, равное¹:

$$\lim \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d^2H}{dX^2} \right)^2 + \beta \frac{dH}{dX} \right]_{H \rightarrow \infty} = B(\beta), \quad (\text{II.32})$$

где $B(\beta)$ обозначает некоторую конечную величину, зависящую только от β . Следовательно, вместо (II.31) мы имеем право приближенно написать:

$$\left[\frac{1}{2} \left(\frac{d^2H}{dX^2} \right)^2 + \beta \frac{dH}{dX} \right] \approx B(\beta). \quad (\text{II.31}')$$

Рассмотрим теперь поверхность эмульсии, простирающуюся вправо от точки сшивания C , соответствующей значениям $H > \varepsilon$. Эта поверхность по предположению удовлетворяет уравнениям капиллярной статики, т. е. 1-му закону капиллярности Лапласа. Упо-

¹ Следует заметить, что при $\beta \neq 0 \lim \left(\frac{d^2H}{dX^2} \right)_{X \rightarrow \infty} = 0$ и, следовательно, $B(\beta) = \beta \lim \left(\frac{dH}{dX} \right)_{X \rightarrow \infty}$.

мянутый закон для нашего случая — поверхности с параллельными друг другу горизонтальными прямолинейными образующими, перпендикулярными к плоскости рис. 4, т. е. для случая цилиндрической поверхности, выражается уравнением (II.13). Но согласно основному закону гидростатики:

$$p = p_0 - \rho g z, \quad (\text{II.33})$$

где z — высота над тем уровнем, где гидростатическое давление равно атмосферному. В том случае, когда на поверхности жидкости имеется плоский горизонтальный участок, от его уровня, очевидно, и следует отсчитывать z .

Объединяя (II.13) и (II.33), получим:

$$\frac{\sigma}{R} = \rho g z. \quad (\text{II.34})$$

Но из дифференциальной геометрии известно:

$$\frac{1}{R} = \frac{d\alpha}{ds} = \frac{d\alpha}{dz} \cdot \frac{dz}{ds} = \sin \alpha \frac{d\alpha}{dz} = - \frac{d \cos \alpha}{dz}, \quad (\text{II.35})$$

где α — угол наклона к горизонту касательной к кривой, изображающей профиль нашей поверхности; ds — элемент дуги этой кривой, соответствующий приращению угла α , т. е. ($d\alpha$); R — радиус кривизны кривой.

Выражая при помощи (II.34) dz через $d\left(\frac{1}{R}\right)$ и подставляя в (II.35), получим:

$$- d \cos \alpha = \frac{\sigma}{\rho g} \frac{1}{R} d \frac{1}{R} = \frac{\sigma}{2\rho g} d \left(\frac{1}{R^2} \right),$$

или, обозначая через C константу интегрирования:

$$C - \cos \alpha = \frac{\sigma}{2\rho g} \cdot \frac{1}{R^2}. \quad (\text{II.36})$$

Если поверхность слоя жидкости в кювете достаточно широка по сравнению с капиллярной постоянной Лапласа $\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$ (ширина ее в плоскости чертежа больше 1 см), то на ней будет иметься *плоский* горизонтальный участок, для которого из (II.36) получим $C - 1 = 0$, и, следовательно, вместо (II.36) получим:

$$1 - \cos \alpha = \frac{\sigma}{2\rho g} \cdot \frac{1}{R^2}. \quad (\text{II.36}')$$

В точке, где $h = \delta$ (рис. 4)

$$\alpha = \alpha_0 - \Delta\alpha,$$

где $\Delta\alpha$ — по условию *малый* угол наклона поверхности эмульсии к основе.

Разлагая $\cos \alpha$ в ряд по степеням $\Delta\alpha$, отбрасывая члены со степенями $\Delta\alpha$ выше первой и, наконец, заменяя $\Delta\alpha$ через $\frac{dh}{dx}$, а $\frac{1}{R}$ через $\frac{d^2h}{dx^2}$, получим:

$$\left| \frac{\sigma}{2\rho g} \left(\frac{d^2h}{dx^2} \right)^2 + \sin \alpha_0 \frac{dh}{dx} \right|_{x=x_0, h=\delta} = 1 - \cos \alpha_0. \quad (\text{II.37})$$

Переходя теперь при помощи (II.21) и (II.23) от переменных h, x к переменным H, X , преобразуем (II—34) в уравнение:

$$\left| \frac{1}{2} \left(\frac{d^2H}{dX^2} \right)^2 + \beta \frac{dH}{dX} \right|_{X=X_0} = \frac{1 - \cos \alpha_0}{\sin \alpha_0} \beta \left(\frac{\sigma}{3\eta U} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (\text{II.38})$$

Сопоставляя (II.38) с (II.31'), находим условие сшивания в виде:

$$\frac{1 - \cos \alpha_0}{\sin \alpha_0} \left(\frac{\sigma}{3\eta U} \right)^{\frac{1}{3}} \beta = B(\beta), \quad (\text{II.39})$$

или

$$\frac{\beta}{B(\beta)} = \frac{\sin \alpha_0}{1 - \cos \alpha_0} \left(\frac{3\eta U}{\sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.39}')$$

Для нахождения (из II.32) величин B для различных значений параметра β необходимо путем интегрирования уравнения (II.26) определить асимптотические значения $\frac{dH}{dX}$ и $\frac{d^2H}{dX^2}$ для больших значений H .

Так как уравнение (II.26) к квадратурам не приводится, то была предпринята численная интеграция его посредством электрического интегратора системы Гутенмахера. Эта часть работы была выполнена инж. Ю. Г. Толстовым. Таким путем найдены значения функции $B(\beta)$ для различных значений β . В частности, было найдено значение при $\beta = 0,1$:

$$B(0) = B_0 = 0,204. \quad (\text{II.40})$$

Из (II.24), (II.39') и (II.40) получим:

$$h_0 = \frac{k}{\sqrt{1 - \cos \alpha_0}} \frac{(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{(\rho g)^{\frac{1}{2}} \sigma^{\frac{1}{6}}}, \quad (\text{II.41})$$

где

$$k = 3^{\frac{2}{3}} B^{\frac{1}{2}} = 0,94\dots \quad (\text{II.42})$$

При помощи (II.36') можно (II.41) представить также в виде:

$$h_0 = \sqrt{2} k R \left(\frac{\eta U}{\sigma} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (\text{II.41}')$$

Для определения толщины наноса h_∞ мы должны воспользоваться формулами (II.2) и (II.20). При этом получим:

$$\begin{aligned} h_\infty &= h_0 \left(1 - \frac{\rho g \sin \alpha_0}{3\pi U} h_0^2 \right) = \\ &= \frac{k}{\sqrt{1 - \cos \alpha_0}} \frac{(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{(\rho g)^{\frac{1}{2}} \sigma^{\frac{1}{6}}} \left[1 - \frac{k^2}{3} \operatorname{ctg} \frac{\alpha_0}{2} \left(\frac{\eta U}{\sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \right]. \end{aligned} \quad (\text{II.43})$$

Из вывода формул (II.41), (II.43) и (II.41') следует, что условие их справедливости может быть представлено в одном из двух равносильных видов:

$$\frac{h_0}{R} \ll 1, \quad (\text{II.44})$$

или

$$\frac{\eta U}{\sigma} \ll 1. \quad (\text{II.44}')$$

Остается, однако, открытым вопрос о том, до какого предела можно пользоваться уравнениями (II.41) и (II.41') при определенных конкретных требованиях к допустимой ошибке. Для ответа на этот вопрос, а также вообще для проверки приведенных теоретических расчетов была поставлена работа по экспериментальному измерению толщин слоев, остающихся позади отступающего мениска при различных условиях (см. главу IV).

В противоположном предельном случае, т. е. когда

$$\frac{\eta U}{\sigma} \gg 1, \quad (\text{II.44}'')$$

влияние поверхностного натяжения на толщину h наноса исчезает и, учитывая это, легко получить для h следующие формулы [2,3]:

$$h_0 = \sqrt{\frac{\eta U}{\rho g \sin \alpha_0}};$$

$$Q = \frac{2}{3} U^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\eta}{\rho g \sin \alpha_0} \right)^{\frac{1}{2}};$$

$$h_\infty = \frac{Q}{U} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\eta U}{\rho g \sin \alpha_0}}.$$

Вывод этих формул, в частности, может основываться на том, что в отсутствие влияния поверхностного натяжения должно соблюдаться условие $Q(h_0)$ — максимально.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б. В. ДАН СССР, 39, 11, 1943.
 2. Дерягин Б. В. ЖЭТФ, 15, 9, 1945.
 3. В. Derjaguin. Acta phis.-chim., 20, 6, 1945.
 4. Дерягин Б. В. и Титиевская А. С. ДАН СССР, 50, 307, 1945.
-

Глава III

ТЕОРИЯ ПОЛИВА (НАНОСА) ПЛАСТИЧНО-ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ НА ДВИЖУЩУЮСЯ ПОДЛОЖКУ

Основная формула для толщины наноса при поливе была выведена для вязкой, так называемой Ньютоновской жидкости, т. е. жидкости, подчиняющейся основному уравнению вязкости. Однако в ряде случаев производится полив жидкости, которая не подчиняется уравнению Пуазейля и, следовательно, не является ньютоновской жидкостью.

Простейшим способом учесть приближенно отклонения от уравнения Ньютона является использование уравнения Шведова-Бингама, не могущего, впрочем, претендовать на достаточную теоретическую обоснованность в приложении к коллоидным растворам. Это уравнение имеет вид:

$$\tau = \theta + \eta \frac{du}{dy}, \quad (\text{III.1})$$

где τ — напряжение сдвига, т. е. отнесенная к единице площади соприкосновения сила трения между соседними слоями, движущимися относительно друг друга с градиентом скорости $\frac{du}{dy}$; θ — так называемое предельное напряжение сдвига; η — в этом случае «пластическая вязкость».

Напряжение сдвига τ , играющее роль силы внутреннего трения, стремящейся уничтожить различия скоростей соседних слоев жидкости, зависит от знака градиента скорости, т. е. направления, в котором скорость возрастает, и от того, на какой из двух соприкасающихся слоев распространяется ее действие. Весьма существенно, что в уравнении Шведова-Бингама знаки θ и $\frac{du}{dy}$ всегда совпадают, вследствие чего по абсолютному значению τ всегда больше, чем предельное напряже-

ние сдвига Θ , если только $\frac{\partial u}{\partial y}$ не равно нулю. Если же $\frac{\partial u}{\partial y} = 0$, т. е. соседние слои движутся как одно целое, то уравнение (III.1) делается неприменимым и τ может иметь любое значение от минимального (нулевого) до максимального θ .

Однако введение уравнения (III. 1) взамен уравнения Ньютона во все базирующиеся на последнем расчеты толщины полива усложняет их настолько сильно, что не представляется возможным получить на этой основе точной формулы толщины полива, содержащей одновременно константы η и θ . Поэтому мы вынуждены довольствоваться решением более легкой задачи — вывода приближенной формулы толщины полива.

Для этого рассмотрим сначала частный случай, когда в уравнении (III.1) $\eta = 0$.

Как известно из теории пластичности, жидкость с такими свойствами представляет собой не что иное, как простейший случай идеально (абсолютно) пластичного тела. При нашем выводе мы постараемся в точности повторить вывод формулы полива для вязкой жидкости, основанный на методе сшивания двух частей поверхности жидкости: участка, определяемого уравнениями капиллярной статики, и участка, в котором, кроме уравнений капиллярности (уравнение Лапласа), учитываются также уравнения гидродинамики вязкой жидкости, но зато вносится упрощение за счет пологого изменения толщины слоя жидкости вдоль поливаемой ею поверхности основы.

Отличие рассматриваемого теперь случая пластичной жидкости, которое необходимо будет учесть при выводе, заключается в замене уравнения Ньютона:

$$\tau = \eta \frac{\partial u}{\partial y} \quad (\text{III.2})$$

условием:

$$|\tau| \leq \theta, \quad (\text{III.3})$$

вытекающим из (III.1) при бесконечной малости η , если, кроме того, вспомнить все, что было сказано в комментариях к этому уравнению.

Основное, принципиальное отличие уравнения (III.3) от уравнения (III.2) заключается в двузначности первого. При этом знак равенства соответствует тем элементам объема, где в связи с достижением предела текучести имеют место пластические деформации; в этом случае уравнение (III.3) надо написать в виде:

$$|\tau| = \theta. \quad (\text{III.4})$$

Наоборот, знак неравенства соответствует тем областям, где предел текучести не достигнут и пластических деформаций нет; здесь надо пользоваться условием:

$$|\tau| < \theta. \quad (\text{III.5})$$

Разобьем соответственно этому область полого меняющихся толщин эмульсионного слоя на две зоны — верхнюю А

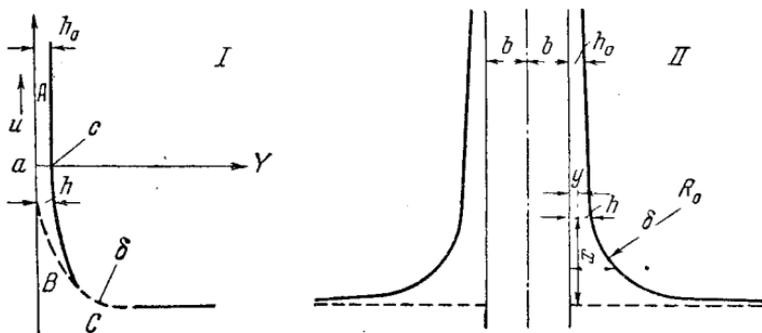


Рис. 5. Нанесение тонкого слоя.

I — при поливе пластично-вязкой жидкостью; II — при вытягивании нити.

(см. рис. 5), где пластических деформаций нет, и нижнюю В, где они имеются. Само существование зоны А, которое будет вытекать из последующего, означает существенное отличие полива пластичной жидкостью от полива вязкой. Действительно, при отсутствии деформации в зоне А, слой жидкости движется в ней как одно целое со стенкой, увлекаясь при движении последней вверх. Ввиду этого из условия стационарности (постоянства потока жидкости через различные поперечные сечения рассматриваемого участка слоя) $\theta = \text{const}$ и при учете соотношения $u = \text{const} = U$ следует, что толщина слоя во всех местах зоны А одинакова и равна:

$$h_A = \text{const} = \frac{Q}{U} = h_0. \quad (\text{III.6})$$

Таким образом, в зоне А толщина пленки постоянна, в то время как в случае вязкой жидкости она стремится к постоянному значению асимптотически (при постоянстве температуры и наклона основы к горизонту).

Расположим ось абсцисс вдоль стенки, приняв ее положительное направление вниз. Начало координат поместим на границе зон А и В.

Очевидно, что на границе C зон A и B справедливы условия:

$$h_A = h_B = h_0, \quad (\text{III.7})$$

$$\frac{\partial h_A}{\partial x} = \frac{\partial h_B}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial^2 h_A}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 h_B}{\partial x^2} = 0. \quad (\text{III.8})$$

Последнее условие вытекает из требования непрерывности давления в слое.

Что касается определения формы поверхности слоя в области B и его сшивания с «капиллярной» поверхностью, то мы проведем соответствующие рассуждения совершенно аналогично случаю вязкой жидкости, повторяя соответствующие рассуждения с необходимыми изменениями, вытекающими из замены уравнения Ньютона (III.2) уравнением (III.3).

Как и раньше, рассматривая равновесие элементов объема жидкости, параллельных подложке, мы должны представить, что основания этих объемов, перпендикулярные к скорости движения основы U , находятся под влиянием сил давления p , являющегося функцией только координаты x , параллельной направлению U .

Рассмотрим теперь равновесие объема жидкости, ограниченного свободной поверхностью последней $y=h$ и почти параллельной ей поверхностью $y=y_1$ с длиной dx и шириной, равной единице (как и раньше; рис. 2, глава II); проектируя все действующие на этот объем силы, получим:

$$\tau(y_1) dx = -dp(h - y_1) + \rho g \sin \alpha_0 (h - y_1) dx, \quad (\text{III.9})$$

или

$$\tau(y_1) = -\left(h - y_1\right) \frac{dp}{dx} + \rho g \sin \alpha_0 (h - y_1), \quad (\text{III.9}')$$

или, наконец, согласно (II.14):

$$\tau(y_1) = (h - y_1) \left\{ \sigma \frac{d^3 h}{dx^3} + \rho g \sin \alpha_0 \right\}. \quad (\text{III.9}'')$$

Мы видим, что τ , по мере приближения к твердой стенке, линейно возрастает с увеличением расстояния от поверхности слоя ($h - y_1$). Легко видеть, что для рассматриваемой зоны B τ должно достигнуть предельного значения θ как раз при $y_1 = 0$, т. е. в непосредственной близости к поверхности основы. Действительно, если бы это было иначе, то у поверхности основы τ было бы или больше, или меньше, чем θ . Первое противоречит условию (III.3), второе

тому, что в зоне B совершаются пластические деформации. Ввиду этого из (III.9') следует уравнение:

$$\frac{d^2h}{dx^3} + \frac{\rho g}{\sigma} \sin \alpha_0 = \frac{\theta}{\sigma} \frac{1}{h}, \quad (\text{III.10})$$

заступающее место уравнения (II.19).

Действуя по аналогии, вводим безразмерные переменные:

$$H = h/h_0, \quad (\text{III.11})$$

$$X = \frac{x}{x_0}, \quad x_0 = \left(\frac{\sigma}{\theta} \right)^{\frac{1}{3}} h_0^{\frac{2}{3}}, \quad (\text{III.12})$$

а также безразмерный параметр:

$$\beta = \frac{\rho g \sin \alpha_0 h_0}{\theta}, \quad (\text{III.13})$$

численное значение которого, очевидно, должно быть меньше единицы, так как иначе значение $\frac{d^2h}{dx^3}$ в точке C зоны будет отрицательным¹. После этих преобразований (III.10) примет вид:

$$\frac{d^2H}{dX^3} + \beta = \frac{1}{H}. \quad (\text{III.14})$$

Из условия сшивания зоны B с зоной A следует, что при значении x равном нулю при сделанном выборе начала координат:

$$\left. \begin{aligned} H &= 1 \\ \frac{dH}{dX} &= 0 \\ \frac{d^2H}{dX^2} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.15})$$

Начальные условия (III.15) совместно с уравнением (III.14) однозначно определяют H в функции X (при этом, как и раньше, при $X \rightarrow +\infty$ $H \rightarrow +\infty$).

¹ Значение $\beta = 1$ соответствует, как легко видеть, предельному случаю, когда исчезает влияние σ и h_0 равно $\frac{\theta}{\rho g \sin \alpha_0}$, т. е. удовлетворяет, аналогично предыдущему условию $Q(h_0)$ — максимально.

Приступаем теперь к сшиванию в точке δ поверхности эмульсии в зоне B и в капиллярной зоне C . Для этого аналогично предыдущему помножим обе части уравнения (III.14) на $\frac{d^2H}{dX^2} dX$ и проинтегрируем в пределах от $X=0$ до $X=X_0$, соответствующего «стыку» обеих зон. Приняв во внимание (III.15), получим:

$$\frac{1}{2} \left[\frac{d^2H}{dX^2} \right]^2 + \beta \frac{dH}{dX} = \int_0^{X_0} \frac{d^2H}{dX^2} \frac{dX}{H}. \quad (\text{III.16})$$

Совершенно аналогично можно доказать сходимость интеграла в правой части (III.16) и, полагая X_0 достаточно большим, вместо (III.16) написать:

$$\left[\frac{1}{2} \left(\frac{d^2H}{dX^2} \right)^2 + \beta \frac{dH}{dX} \right]_{X=X_0} \approx \lim \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d^2H}{dX^2} \right)^2 + \beta \right] \equiv B'(\beta), \quad (\text{III.17})$$

где $B'(\beta)$ — некоторая функция только одного аргумента — численного параметра β , определяемая интегрированием уравнения (III.14)

Преобразуем теперь уравнение капиллярной поверхности эмульсии (II.37) к нашим новым безразмерным переменным H и X ; мы получим:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d^2H}{dX^2} \right)^2 + \beta \left(\frac{dH}{dX} \right) = (1 - \cos \alpha_0) \rho g \frac{\sigma^{\frac{1}{3}}}{\theta^{\frac{2}{3}}} h_0^{\frac{2}{3}}, \quad (\text{III.18})$$

или

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d^2H}{dX^2} \right)^2 + \beta \left(\frac{dH}{dX} \right) = \frac{(1 - \cos \alpha_0) (\rho g)^{\frac{1}{3}} \sigma^{\frac{1}{3}}}{2^{\frac{1}{3}} \theta^{\frac{2}{3}}} \beta^{\frac{2}{3}}. \quad (\text{III.19})$$

Отсюда для сшивания поверхностей зоны B и капиллярной необходимо выполнение условия:

$$\frac{\beta^{\frac{2}{3}}}{B'(\beta)} = \frac{(\sin \alpha_0)^{\frac{2}{3}} \theta^{\frac{2}{3}}}{(1 - \cos \alpha_0) (\rho g \sigma)^{\frac{1}{3}}}, \quad (\text{III.20})$$

или

$$\frac{\beta}{[B'(\beta)]^{\frac{3}{2}}} = \frac{\sin \alpha_0}{(1 - \cos \alpha_0)^{\frac{3}{2}}} \frac{\theta}{\sqrt{\rho g \sigma}}. \quad (\text{III.21})$$

Если известны величины α_0 , θ , ρ , g и σ , то, решая (графически) уравнение (III.21), можно найти β , а затем при помощи

уравнения (III.13) и h_0 . С другой стороны, нетрудно видеть, что уравнения (III.13) и (III.21) позволяют выразить связь между толщиной полива h_0 и предельным напряжением сдвига θ в параметрической форме (придавая параметру β различные частные значения и сопоставляя значения h_0 и θ , соответствующие одинаковым значениям β).

Рассмотрим в первую очередь предельный случай, когда β бесконечно мало. Из (III.21) видно, что этот случай отвечает малым значениям θ , а из (III.13) вытекает, что h_0 также мало и меняется пропорционально θ^2 . Подставляя вместо $B'(\beta)$ его предельное значение при $\beta \rightarrow 0$, в качестве предельного закона для малых h_0 получим формулу:

$$h_0 = [B'_0]^{\frac{3}{2}} \frac{\theta^2}{[(1 - \cos \alpha_0) \rho g]^{\frac{3}{2}} \sigma^2}. \quad (\text{III.22})$$

Условием применимости этого уравнения является малость β или, как следует из (III.21), при конечном значении тригонометрического множителя в этой формуле условие:

$$\theta^2 \ll \rho g \sigma. \quad (\text{III.23})$$

Для фотографической эмульсии обычно $\sigma < 40$ *дин/см*, поэтому (III.21) превращается в условие:

$$\theta \ll 2 \times 10^2 \text{ дин/см}^2, \quad (\text{III.24})$$

что соблюдается во всех встречаемых на практике случаях.

Уравнение (III.22) можно преобразовать так, чтобы ввести в него взамен $\cos \alpha_0$ радиус кривизны R мениска вблизи поверхности основы (в точке сшивания зоны B и капиллярной зоны). Для этого воспользуемся уравнением (II.36), после чего получим:

$$h_0 = \left[2B'_0 \right]^{\frac{3}{2}} R^3 \frac{\theta^2}{\sigma^2}. \quad (\text{III.25})$$

Для определения B'_0 нужно найти интеграл нелинейного уравнения:

$$\frac{d^3 H}{dX^3} = \frac{1}{H}, \quad (\text{III.26})$$

представляющего частный случай (III.14) при $\beta = 0$ и далее определить предел:

$$k = \lim \left(\frac{d^2 H}{dX^2} \right)_{X \rightarrow +\infty}. \quad (\text{III.27})$$

Отсюда:

$$B'_0 = \frac{1}{2} k^2. \quad (\text{III.28})$$

К сожалению, уравнение (III.26) не приводимо к квадратурам и требует численного интегрирования. Однако проф. О. М. Тодесом по нашей просьбе была найдена возможность получения приближенной оценки численного значения k даже без помощи численного интегрирования уравнения (III.26). Им было показано, что k лежит в пределах:

$$2,23 < k < 2,45 \quad (\text{III.29})$$

или, взяв среднее,—

$$k \approx 2,34. \quad (\text{III.30})$$

Параллельно было все же произведено также и численное интегрирование уравнения, что по нашей просьбе было выполнено сотрудником Отдела приближенных вычислений (руководитель чл.-корр. АН СССР Л. А. Люстерник) Института точной механики и вычислительной техники О. А. Червоненкис. В результате для k было получено значение:

$$k \approx 2,35, \quad (\text{III.31})$$

весьма близкое к предыдущему, которое мы и примем. Тогда получим:

$$B'_0 \approx 2,76 \quad (\text{III.32})$$

и вместо (III.22) будем иметь:

$$h_0 = 4,58 \dots \frac{\theta^2}{[(1 - \cos \alpha_0) \rho g]^{\frac{3}{2}} \sigma^{\frac{1}{2}}}, \quad (\text{III.33})$$

а вместо (III.25):

$$h_0 = 13,0 \dots R^3 \frac{\theta^2}{\sigma^2}. \quad (\text{III.34})$$

Рассмотрим теперь общий случай $\eta \neq 0$, $\theta \neq 0$. Если α_0 , ρ , g и σ считать фиксированными, то толщину наноса Шведовой жидкости можно рассматривать как функцию двух переменных $x = (U\eta)^{\frac{2}{3}}$ и $y = \theta^2$:

$$h = h(x, y) \equiv h \left[(U\eta)^{\frac{2}{3}}, \theta^2 \right]. \quad (\text{III.35})$$

Разлагая h в ряд Маклорена по степеням x , y и ограничиваясь линейными членами, получаем:

$$h \approx h_0 \equiv (U\eta)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)_{\substack{x=0 \\ y=0}} + \theta^2 \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right)_{\substack{x=0 \\ y=0}}. \quad (\text{III.36})$$

Требование, чтобы формула (III.36) не противоречила (II.43) и (III.33), позволяет найти значения производных $\left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)_{\substack{x=0 \\ y=0}}$ и $\left(\frac{\partial h}{\partial y} \right)_{\substack{x=0 \\ y=0}}$, после чего (III.36) должна принять вид:

$$h_0 = h_\eta + h_\theta \equiv \frac{0,94 \dots}{(1 - \cos \alpha)^{\frac{1}{2}}} \frac{(U\eta)^{\frac{2}{3}}}{(\rho g)^{\frac{1}{2}} \sigma^{\frac{1}{6}}} \left[1 - \frac{(0,94 \dots)^2}{3} \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2} \left(\frac{\eta U}{\sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \right] + \frac{4,58 \dots \theta^2}{(1 - \cos \alpha)^{\frac{3}{2}} (\rho g)^{\frac{3}{2}} \sigma^{\frac{1}{2}}}. \quad (\text{III.37})$$

Ввиду того, что величину совершаемой при этом приближении ошибки крайне затруднительно определить расчетным путем, окончательная апробация полученной формулы должна базироваться на экспериментальных данных (см. главу IV).

Дополнение I

О ТОЛЩИНЕ СЛОЯ, ОСТАЮЩЕГОСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫТАСКИВАЕМОЙ ИЗ ЖИДКОСТИ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ПРОВОЛОКИ ИЛИ НА СТЕНКАХ КАПИЛЛЯРА

Выводы и расчеты, изложенные в главах I и II, сохраняют свою приложимость и в том случае, когда из жидкости извлекается цилиндрическая поверхность радиуса b с вертикальными образующими, если рассматривать предельный случай малых скоростей и толщин, когда соблюдается условие

$$r \gg \delta, \quad (\text{III.38})$$

где δ — толщина слоя в зоне сшивания.

Действительно, в этом случае, если под y разуметь расстояние от поверхностной нити по нормали к ней — в направлении радиуса горизонтального сечения, а под x вертикальную координату (см. рис. 5, II), то все уравнения (II.1) — (II.12) для случая $\alpha_0 = \frac{\pi_1}{2}$ останутся в первом приближении неизменными, как и соответствующие рассуждения, за исключением того, что теперь под формой мениска, представляющего собой фигуру вращения, характеризу-

мой зависимостью $h = h(x)$ (II.11), следует разуместь форму его меридианального сечения. При этом вместо уравнения (II.13) мы должны написать:

$$p = p_0 + \frac{\sigma}{r+h} - \frac{\sigma}{R}, \quad (\text{III.39})$$

где h — локальная толщина слоя жидкости; R — радиус кривизны меридианального сечения.

Но в силу (III.38) сумма $p_0 + \frac{\sigma}{r+h}$ может рассматриваться как постоянная вплоть до зоны сшивания, т. е. для $h < \delta$. Поэтому остаются без изменения и все формулы (II.14—II.32), а также (II.31). Ограничиваясь далее сразу предельным случаем малых толщин и соответственно:

$$\beta \rightarrow 0, \quad B(\beta) \rightarrow B(0) = 0,204 \dots, \quad (\text{III.40})$$

получим в качестве условия сшивания поверхности смачивающей пленки на стенке с капиллярно-статической поверхностью жидкости равенство радиусов кривизны меридианальных сечений обеих поверхностей. Радиус кривизны R_0 первой из этих поверхностей R_δ найдем по формуле:

$$R_\delta = \frac{h_0}{\left(\frac{3\eta U}{\sigma}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{d^2 H}{dX^2}\right)_{X \rightarrow \infty, \beta=0}}. \quad (\text{III.41})$$

Приравнивая R_δ радиусу кривизны меридианального сечения капиллярной поверхности вблизи стенки R_0 , найдем h_0 :

$$h_0 = 3^{\frac{2}{3}} (0,408)^{\frac{1}{2}} R_0 \left(\frac{\eta U}{\sigma}\right)^{\frac{2}{3}} \approx 1,32 \dots R_0 \left(\frac{\eta U}{\sigma}\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (\text{III.42})$$

Для случая отступления жидкости вдоль капилляра с диаметром меньше 1 мм R_0 в формуле (III.42) можно считать с достаточной точностью (даже когда капилляр не вертикален) равным его радиусу. В случае вытягивания из жидкости тонкой вертикальной проволоки выражение для R_0 может быть взято из нашей работы, посвященной вычислению капиллярного подъема вокруг тонкой нити [5].

Для этого можно воспользоваться формулой (II.4) упомянутой статьи:

$$z_{\text{макс}} \approx R_0 \left(0,809 \dots + \ln \frac{a}{b}\right), \quad (\text{III.43})$$

где $z_{\text{макс}}$ — высота периметра смачивания над горизонтальным уровнем жидкости; b — радиус нити; $a = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$.

Приравнивая гидростатическое давление столба жидкости высотой $z_{\text{макс}}$ капиллярному давлению ΔP мениска у самого периметра смачивания:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{b} \right),$$

получим после простых преобразований выражение для R_0 :

$$R_0 \approx \frac{b}{1 + \frac{\rho g b^2}{\sigma} \left(0,809 \dots - \ln b \sqrt{\frac{\rho g}{\sigma}} \right)} \quad (\text{III.44})$$

или, если $\frac{b^2}{a^2} \ll 1$,

$$R_0 \approx b. \quad (\text{III.44}')$$

Отсюда для толщины захватываемого нитью слоя жидкости получим:

$$h_0 \approx 1,32 \dots \frac{b \left(\frac{\eta \mu}{\sigma} \right)^{\frac{2}{3}}}{1 + \frac{\rho g}{\sigma} b^2 \left[0,809 \dots - \ln \sqrt{\frac{\rho g}{\sigma}} \right]} \quad (\text{III.45})$$

или, используя приближение (III.44'):

$$h_0 = 1,32 \dots b \left(\frac{\eta \mu}{\sigma} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (\text{III.45}')$$

Рассуждая аналогичным образом, мы можем результаты, полученные в главе II, распространить на цилиндрические поверхности.

В частности, из уравнения (II.34) получаем толщину h_0 слоя идеально пластичной жидкости, остающегося при ее отступании из капилляра радиуса R :

$$h_0 = 13,0 \dots R^3 \frac{\theta^2}{\sigma^2}. \quad (\text{III.46})$$

Толщина же слоя, остающегося на проволоке радиуса b , вытаскиваемой из пластической жидкости, в первом приближении равна:

$$h_0 = 13,0 \dots b^3 \frac{\theta^2}{\sigma^2}. \quad (\text{III.47})$$

При этом предполагается, что $b^2 \ll \frac{\sigma^2}{\theta^2} \ll \frac{\sigma}{\rho g}$.

**О ТОЛЩИНЕ ЖИДКОЙ ПЛЕНКИ,
СОХРАНЯЮЩЕЙСЯ ЗА СЧЕТ ЕЕ ПРЕДЕЛЬНОГО НАПРЯЖЕНИЯ
СДВИГА В КВАЗИРАВНОВЕСИИ С КАПИЛЛЯРНЫМ МЕНИСКОМ**

Толщина смачивающей пленки, образующейся при отступании мениска идеально пластичной жидкости, не зависит от скорости его движения U и, следовательно, сохраняется и при $U = 0$, т. е. после остановки мениска, в течение неопределенно долгого времени. Таким образом, эту квазиравновесную толщину можно находить по формуле (III.34):

$$h_0 = 13,0 \dots R_1^3 \frac{\theta^2}{\sigma^2}, \quad (\text{III.48})$$

где R_1 — радиус кривизны меридианального сечения мениска вблизи периметра смачивания (радиус которого предполагается много больше толщины слоя жидкости). Так как поверхность мениска при допущении, что краевой угол смачивания α равен нулю, касается поверхности, то по теореме Менье о радиусе кривизны сечений, составляющих угол β с нормалью, получим:

$$r = R_2 \cos \beta, \quad (\text{III.49})$$

где R_2 — радиус кривизны второго нормального сечения поверхности мениска, проходящего через касательную к периметру пленки; r — радиус кривизны последнего; $\beta = \frac{\pi}{2} - \alpha$. Поскольку $\alpha = 0$, из (III.49) следует, что $R_2 = \infty$. Таким образом, $\frac{1}{R_1}$ представляет *полную* кривизну мениска вблизи периметра и, следовательно, в случае, если пленка образовалась от прижима к твердой стенке пузырька радиуса

$$R \gg r, \quad (\text{III.50})$$

можно принять, что

$$R_1 \approx \frac{R}{2}. \quad (\text{III.51})$$

Это соотношение вытекает из условия постоянства полной кривизны по поверхности пузырька и ее равенстве, при условии (III.50), первоначальной кривизне. Учитывая (III.51), можно формулу (III.48) представить в виде:

$$h_0 \approx 1,62 \dots R^3 \frac{\theta^2}{\sigma^2}. \quad (\text{III.52})$$

Для того чтобы при помощи (III.52) объяснить экспериментально наблюдаемые значения 10^{-6} см и выше толщин равновесных смачивающих водных пленок на гидрофильных поверхностях особыми механическими свойствами (θ) этих пленок при условии $\sigma > 40$ дин/см и $R = 0,1$ см, необходимо соблюдение неравенства:

$$\theta > 1 \text{ дин/см}^2. \quad (\text{III.53})$$

Между тем предел 1 дин/см² на два порядка превышает значение θ для водных пленок согласно наблюдавшимся С. В. Нерпиным начальным градиентам при фильтрации воды в грунтах. Это доказывает невозможность объяснения толщины равновесных смачивающих пленок их особыми механическими свойствами без учета при этом расклинивающего давления, т. е. особого термодинамического фактора.

Если тонкие слои жидкости ведут себя как тела Шведова-Бингама, то при квазиравновесии, соответствующем $U \rightarrow 0$, будет играть роль только истинное предельное напряжение сдвига θ , которое и надо подставлять в формулу (III.52).

Квазиравновесная толщина h , реализующаяся в контакте с мениском жидкости, соответствующие тонкие слои которой характеризуются предельным напряжением сдвига θ , может, однако, возрасти, если поверхность ее делается весьма мало растяжимой вследствие присутствия соответствующих адсорбционных слоев (эффект Плато-Марангони-Гиббса).

Для того чтобы найти видоизменение формулы (III.34), а также (III.52), для этого случая заменим граничное условие (II.6) условием $u(h) = -U$. Заметим, что в связи с симметричным характером, который теперь приобретают граничные условия на обеих поверхностях слоя жидкости (как граничащей с подкладкой, так и граничащей со свободной поверхностью жидкости), напряжение сдвига $\tau(y_1)$ было бы равно нулю в плоскости симметрии пленки при $y_1 = \frac{h}{2}$. Поэтому вместо уравнения (III.9'') мы имели бы:

$$\tau(y_1) = \left(\frac{h}{2} - y_1 \right) \left(\sigma \frac{d^3 h}{dx^3} + \rho g \sin \alpha_0 \right), \quad (\text{III.54})$$

вследствие чего взамен (III. 10) мы получили бы:

$$\frac{d^3 h}{dx^3} + \frac{\rho g}{\sigma} \sin \alpha_0 = \frac{\theta \cdot 2}{\sigma \cdot h}. \quad (\text{III.55})$$

Таким образом, толщина слоя изменилась бы так, как если бы θ удвоилось. В результате вместо (III.34) и (III.52) соот-

ветственно получим:

$$h_0 = 52,0 \dots R^3 \frac{\theta^2}{\sigma^2}, \quad (\text{III.56})$$

$$h_1 = 6,5 \dots R^3 \frac{\theta^2}{\sigma^2}. \quad (\text{III.57})$$

Таким образом, для объяснения тех же значений h_0 понадобилось бы *максимально* уменьшить вдвое значения θ , что не могло бы изменить сделанного выше вывода.

От рассмотренного случая смачивающей пленки легко перейти к случаю, когда тонкий слой жидкости образуется в месте встречи двух пузырьков при предельно медленном их сближении в предположении полной нерастяжимости свободных поверхностей образующейся свободной пленки. Очевидно, что если рассечь эту пленку плоскостью симметрии на два слоя половинной толщины, то оба граничные условия для каждой из этих половин будут отличаться от граничных условий для смачивающей пленки (II.5) и (II.6) только перестановкой обеих поверхностей. Поскольку все расчёты, связанные с интегрированием уравнения (II.19), при этих граничных условиях ведутся на основе предположения, что толщина пленки меняется полого, подобная перестановка граничных условий ничего не меняет, а следовательно, толщина половинной свободной пленки равна толщине смачивающей при тех же значениях θ , σ и R . В итоге вся толщина свободной пленки будет равна удвоенной толщине соответствующей смачивающей пленки, определяемой уравнением (III.34) или (III.52). Отсюда можно заключить, что толщины свободных пленок в пенах или пленок дисперсионной среды в пеноподобных концентрированных эмульсиях, которые способны находиться в квазиравновесии с менисками треугольников Гиббса на стыке трех пузырьков пены или капель эмульсии под влиянием одного только предельного напряжения сдвига, можно определять по формуле:

$$h_0 = 26,0 \dots R^3 \frac{\theta^2}{\sigma^2}. \quad (\text{III.58})$$

В пенах и концентрированных эмульсиях толщины стенок ячеек превышают 10^{-6} см, в то время как радиусы менисков стыковых перемычек часто не превышают $3 \cdot 10^{-4}$ см.

Для интерпретации таких толщин механическими свойствами пленки требуются согласно (III.58):

$$\theta > 10^3 \text{ дин/см}^2.$$

Между тем, например, для концентрированных эмульсий бензола в воде, стабилизированных олеатом натрия, даже при

толщинах водных пленок порядка 10^{-5} см значения θ безусловно не могли достигать $0,01 \text{ дин/см}^2$. Таким образом, имеется расхождение на пять порядков; это доказывает, что равновесные толщины подобных пленок обусловлены не механическими свойствами последних, а силами отталкивания их свободных поверхностей — их расклинивающим давлением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шведов Ф. Н. J. de Phys., 8, 341, 1889; 9, 341, 1890; Rapp. congr. intern. de Phys., Paris, t. 1, 1900.
 2. Bingham E. C. Fluidity a. Plasticity, N. Y., 1922.
 3. Волярович М. П. и Леви С. М. Колл. ж., 18, 129, 1956.
 4. Леви С. М. Колл. ж., 18, 17, 1956.
 5. Дерягин Б. В. ДАН СССР, 51, 517, 1946.
-

Глава IV

ПРОВЕРКА ТЕОРИИ ПОЛИВА ДЛЯ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ И ВОПРОСЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕОРИИ ПРИ ПОЛИВЕ КИНОПЛЕНКИ

Экспериментальная проверка теории полива была произведена вначале на маслах, которые не имеют предельного напряжения сдвига [1].

Поверхностью, на которой отлагалась исследуемая пленка, служила боковая внешняя поверхность стеклянного цилиндра, вертикально погруженного в масло (рис. 6). Для того чтобы осуществить опускание уровня жидкости с постоянной скоростью, служил сифон, нижнее колено которого оканчивалось в маностате с давлением ниже атмосферного примерно на $1/2 ат$. Вследствие этого перепад давления, под действием которого происходил слив жидкости, оставался относительно неизменным, что обеспечивало постоянную скорость опускания уровня.

Другим методом нанесения слоев масел на поверхность цилиндра служило вытаскивание последнего, для чего он подвешивался на нити, наматывавшейся на валик, связанный с осью мотора Уоррена.

Для того чтобы исключить влияние нижнего конца цилиндра, применялась следующая процедура: сначала определялся (по взвешиванию) объем масла, осевший на поверхность цилиндра при его погружении на глубину 2 см, а затем (при той же скорости слива или вытаскивания цилиндра) после его погружения на глубину 12 см. По разности обоих объемов, очевидно, можно найти толщину слоя масла, остающегося на вертикальной боковой поверхности цилиндра высотой 10 см. Одновременно с толщиной h слоя масла и скоростью U опускания уровня масла относительно цилиндра измерялись вязкость η и плотность ρ масла. Что касается угла α_0 , то в этих опытах он, очевидно, равнялся $\frac{\pi}{2}$.

В табл. 1 и на рис. 7 приведены результаты сопоставления измеренных ($h_э$) и вычисленных ($h_{теор}$) [по формуле (II.43)] значений h_{∞} .

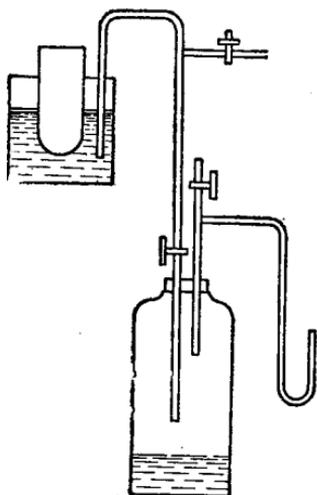


Рис. 6. Прибор для нанесения слоя масла на цилиндрическую поверхность.

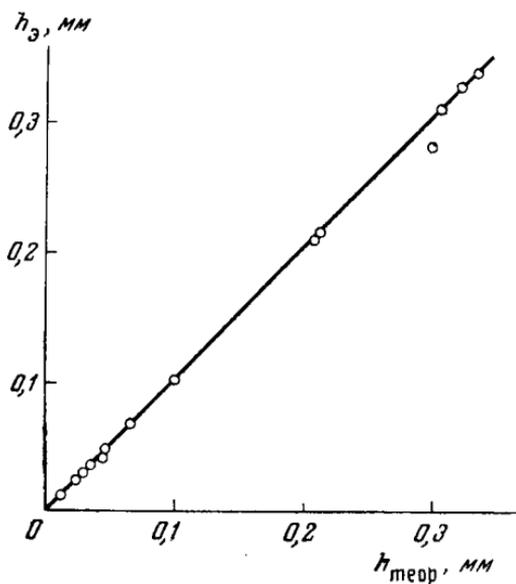


Рис. 7. Зависимость между фактическим и расчетным наносом масла на цилиндрическую поверхность.

Мы видим, что отклонения экспериментальных значений h от вычисленных, исходя из развитой теории, носят при $h < 0,5$ мм случайный характер и не превышают возможных ошибок опыта. Точность самих измерений h и вязкости η , которая входит параметром в расчетную формулу, довольно невелика; при этом, основным источником ошибки для вязкости масел служил большой температурный коэффициент вязкости. Во всяком случае в пределах толщин от 1,4 до 250 мк теоретическая формула оказалась проверенной с точностью до $\pm 5\%$, а в пределах от 250 до 1000 мк — до $\pm 10\%$.

Экспериментальное подтверждение теории полива для общего случая позволило рассмотреть вопрос о приложении ее для технологических целей.

В качестве объекта полива было выбрано производство киноплёнки и фотобумаги.

Как известно, фабричный способ нанесения эмульсионных слоев на киноплёнку и фотобумагу основан на протягивании гибкой основы через кювету, наполненную расплавленной

фотоэмульсией. Следует иметь в виду, что при поливе киноплёнки в уравнении (II.43) второй член в квадратных скобках мал по сравнению с первым, вследствие чего $h_{\infty} \approx h_0$.

На основании этих соображений рассмотрим некоторые общие вопросы приложения теории полива. Мы видим прежде всего, что толщина наноса h_{∞} зависит от следующих основных параметров, способных (в противоположность плотности

Таблица 1

Результаты проверки уравнения полива (II.43)

η , пуазы	U , см/сек	h_{Σ} , мк	$h_{\text{теор}}$ по формуле (II.43), мк	$\frac{100(h_{\text{теор}} - h_{\Sigma})}{h_{\Sigma}}$
0,968	0,3772	0,3139	0,3141	+1,4
0,950	0,2245	0,3317	0,3302	-4,7
0,950	0,2517	0,3486	0,3494	+1,6
64,3	0,3388	0,2139	0,2143	+2,8
0,95	0,0266	0,2146	0,2144	-1,4
1,074	0,125	0,2432	0,2436	+0,9
3,27	0,244	0,0134	0,0136	+1,5
9,03	0,245	0,0247	0,0259	+4,9
72,0	0,0294	0,0267	0,0253	-5,2
55,9	0,0396	0,0276	0,0259	-6,1
64,9	0,0451	0,0284	0,0307	+8,1
12,2	0,245	0,0317	0,0313	-1,3
23,5	0,240	0,0429	0,460	+7,2
22,6	0,246	0,0482	0,0456	-5,4
55,6	0,221	0,0659	0,0729	+10,8
59,4	0,221	0,0674	0,0758	+12,4
90,7	0,243	0,102	0,100	-2,0
885,0	0,240	0,305	0,281	-7,9
835,0	0,256	0,335	0,282	-15,8

р) варьировать в значительных пределах: U , η , σ и α_0 . Рассмотрим их по порядку с точки зрения, с одной стороны, нежелательного влияния их непостоянства на неравномерность наноса эмульсии на подложку и, с другой стороны, с точки зрения их использования для регулирования и установления желательной толщины полива.

Скорость движения основы в поливных машинах обычно поддерживается достаточно постоянной, чтобы не служить источником более или менее значительной неоднородности толщины полива. Однако всегда следует иметь в виду существенное влияние на равномерность наноса вибрации подложки и рывков, имеющих место при движении подложки в тракте по-

ливной машины. Эти источники неравномерности наноса слоя имеют случайный характер и поэтому не могут быть учтены теорией полива.

Несравненно более трудной задачей является обеспечение постоянства вязкости η . При концентрации желатины, достигающей до 10%, и температуре полива, опускающейся до 30—32°, вязкость эмульсии весьма чувствительно отзывается на изменении температуры. При этих условиях также существенное значение приобретает предельное напряжение сдвига. К этому еще присоединяется явление тиксотропии фотографической эмульсии, заключающееся в изменении вязкости со временем выстаивания при постоянной температуре обычно в сторону увеличения при температуре меньше 35°. За один час изменение вязкости может составить несколько десятков процентов в зависимости от концентрации желатины в эмульсии и ее температуры. Эта изменяемость вязкости в зависимости от физико-химических факторов влечет за собой опасность получения неравномерного слоя или слоя эмульсии с толщиной, отличной от заданной.

Так как в основном h_{∞} изменяется пропорционально $\eta^{1/2}$, то легко подсчитать, что, например, изменение η на 6% вызовет изменение h_{∞} на 4%, и вообще указать допустимые вариации η , а, следовательно, и температуры полива. В то же время резкая зависимость h_{∞} от η и от физико-химических факторов облегчает подбор условий для получения заданной *средней* толщины полива.

Так как поверхностное натяжение σ входит в выражение для h_0 в степени 1/6, то изменения σ будут сказываться на h_0 и h_{∞} значительно менее резко. К этому прибавляется еще то, что температурный коэффициент σ значительно меньше, чем для η . Однако при этом следует иметь в виду, что для равномерного смачивания эмульсией подложки и удаления локального несмачивания, или так называемых «комет», в эмульсию вводятся поверхностно-активные вещества — смачиватели. Последние сильно снижают поверхностное натяжение эмульсии и тем самым заметно увеличивают h_{∞} . Так, например, легко реализуемое снижение σ при добавлении смачивателя может вызвать повышение h_{∞} на 5%.

Как легко понять (рис. 8), при различной глубине H погружения валика в эмульсию поливной кюветы меняется угол α_0 . При $H = 0$, $\alpha_0 = \pi$ при $H = R$, $\alpha_0 = \pi/2$. Легко видеть при этом из формулы (II.41) (пренебрегая различием между h_{∞} и h_0), что минимальное значение h имеет место при $H = 0$. Кроме того, в этом случае, как следует из той же формулы, толщина полива наименее чувствительна к колебаниям уровня эмульсии.

К этому выводу, очевидно, пришли и практики, потому что они, как правило, поддерживают глубину погружения поливного валика «на соприкосновении», при котором $H \rightarrow 0$.

Из анализа уравнения (II.41') следует, что можно производить регулирование процесса полива не только изменением

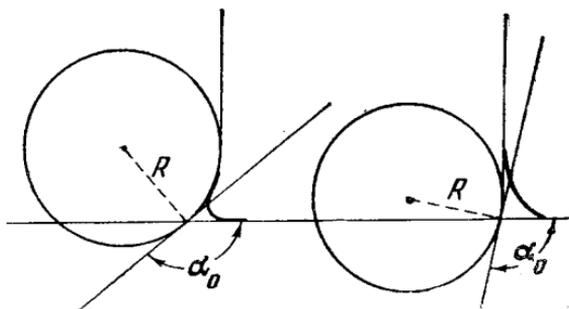


Рис. 8. Образование угла α_0 при смачивании подложки эмульсией.

вязкости и скорости. Согласно уравнению (II.41') толщина наносимого слоя может быть выражена следующим образом:

$$h = 1,32 \dots R \left[\frac{U\eta}{\sigma} \right]^{\frac{2}{3}}, \quad (\text{IV.1})$$

где обозначения имеют прежний смысл.

Из приведенного уравнения следует, что толщина наноса может регулироваться посредством любых факторов, определяющих значение радиуса кривизны. Особый интерес в этом отношении представляют факторы, позволяющие значительно уменьшить этот радиус, так как это открывает широкие возможности для увеличения скорости процесса полива при заданном наносе h_∞ и при неизменных значениях вязкости и поверхностного натяжения эмульсии. Понятно, что, сужая зеркало эмульсии и устраняя на нем горизонтальный участок, создают условия для изменения формы мениска и его кривизны. Всего проще это сделать установлением вблизи купающегося поливного валика ограничительной линейки.

Теория полива позволяет дать основные конструктивные данные и вычислить необходимые допуски для конструирования такой ограничительной линейки. Совершенно естественно, что последняя должна представлять собой цилиндрическое тело с определенным профилем сечения и образующими, параллельными оси поливного валика. Основными техническими требованиями к подобного рода устройству является возможность обеспечивать при его помощи, во-первых, значительное уменьшение радиуса кривизны по сравнению с его значением

при наличии горизонтального участка на поверхности эмульсии в кювете, во-вторых, равномерность наноса с колебаниями по его толщине в пределах не больших $\pm 5\%$.

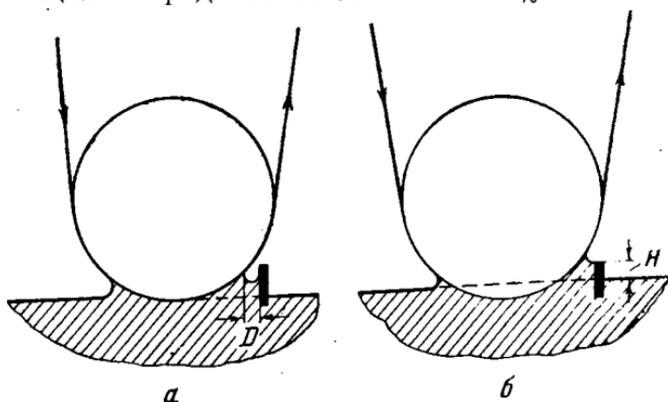


Рис. 9. Изменение радиуса кривизны R при помощи линейки.

a — мениск находится в узком зазоре между поверхностями линейки и поливного валика; b — мениск опирается на верхнее ребро линейки.

Для выполнения первого условия расстояние (рис. 9) между поливным валиком и ограничительной линейкой в месте нахождения мениска должно быть меньше 1—2 мм. При этом следует ответить на вопрос, имеет ли место одновременное выполнение и второго условия, которое может предъявить чрезвычайно высокие требования к равномерности зазора на всем протяжении линейки. К этому также может присоединиться необходимость исключить колебания зазора D при вращении валика вследствие его естественного «люфта» с теми же весьма малыми допусками. Подобного рода осложнение действительно возникает, если добиваться равномерной ширины зазора между поливным валиком и ограничительной линейкой путем достижения параллельности поверхностей валика и линейки. В этом случае (рис. 9, a) мениск попадает в зону зазора и радиус его кривизны равен:

$$R = 0,5 D. \quad (IV.2)$$

Из формул (IV.1) и (IV.2) вытекает, что для обеспечения постоянства наноса h в пределах $\pm 5\%$ необходимо с той же точностью обеспечить постоянство зазора D на всем его протяжении и при любом положении вращающегося поливного валика, что практически представляет весьма большие трудности.

Их можно избежать, если, во-первых, устанавливать поверх-

ность эмульсии (справа от линейки) на надлежащем и притом строго постоянном уровне, что обеспечит расположение на вполне определенной высоте H над этим уровнем верхнего ребра линейки (рис. 9,б) и если, во-вторых, мениск будет опираться на это ребро. В этом случае его кривизна будет уже определяться не шириной зазора, а высотой H . Радиус кривизны мениска можно будет вычислить, рассматривая капиллярное равновесие как следствие из первого закона капиллярности Лапласа:

$$H\rho g = \frac{\sigma}{R}, \quad (IV.3)$$

Подставляя значение R , найденное из уравнения (IV.3), в (IV.1), получаем формулу:

$$h = 1,32 \frac{\sigma^{\frac{1}{3}}}{H\rho g} (U\eta)^{\frac{2}{3}}. \quad (IV.4)$$

Из (IV. 4) следует, что поверхностное натяжение сравнительно мало влияет на толщину наноса и безусловно меньше, чем в случае, охватываемом формулой (IV.1). Ещё более существенный вывод из этой формулы состоит в том, что для поддержания постоянства толщины наноса с требуемой точностью $\pm 5\%$ достаточно с такой же точностью поддерживать расстояние H уровня эмульсии от ребра линейки. Последнее требование вполне реально, так как для его выполнения требуется соблюдение следующих двух условий: во-первых, поддержание уровня эмульсии в поливной кювете с точностью до $\pm \frac{2H}{100}$ и, во-вторых, поддержание горизонтальности верхнего ребра ограничительной линейки с точностью до $\pm \frac{3H}{100}$. При соблюдении этих условий уже отпадает необходимость поддержания ширины зазора D с недоступной в настоящее время точностью, так как теперь, когда мениск опирается на ребро линейки (рис. 9), радиус его кривизны перестает удовлетворять уравнению (IV.2), оставаясь только связанным очевидным условием:

$$2R > D. \quad (IV.5)$$

Взамен потерявшего при этом силу условия (IV.2) точное значение кривизны мениска определяется уравнением (IV.3), показывающим, как приспособляется кривизна мениска к заданным значениям высоты подъема H и поверхностного натяжения σ .

Наряду с этим следует обеспечить и соблюдение неравенства (IV.5). Подставляя в него значение радиуса кривизны из (IV. 3), получаем:

$$D < \frac{2\sigma}{H\rho g}. \quad (\text{IV.6})$$

Так как $\rho g \approx 10^3$ и среднее значение поверхностного натяжения эмульсии при добавлении смачивателей может быть принятым равным 40 дин/см , то условие (IV.6) равносильно:

$$D < \frac{0,08}{H} \text{ или } DH < 0,08. \quad (\text{IV.7})$$

Так, например, при $H=0,8 \text{ см}$ зазор должен быть менее $0,1 \text{ см}$, что при тщательном осуществлении всего поливного устройства на существующем уровне техники может быть соблюдено.

Мы видим, что для существенного ускорения процесса полива профиль ограничительной линейки и её расположение должны быть такими, чтобы мениск опирался на верхнее ребро линейки. При использовании линейки для поддержания требуемых допусков по нанесу необходимо соблюдение следующих технических допусков: изменение поверхностного натяжения не выше 10% , что влечет за собой изменение толщины наноса примерно в пределах 3% (при отсутствии линейки такое изменение повлечет колебание в наносе в $1,5\%$). Допуски по скорости полива и вязкости эмульсии остаются без изменения. Изменение высоты ребра линейки H на 5% меняет нанос тоже на 5% . Следовательно, уровень эмульсии в поливной кювете должен поддерживаться с высокой точностью — до $0,1 \text{ мм}$. При правильной работе перелива эмульсии в поливной кювете такая степень точности может быть обеспечена. С такой же степенью точности, т. е. до $0,1 \text{ мм}$, следует поддерживать также прямолинейность и горизонтальность рабочего (верхнего) ребра ограничительной линейки.

Из развитых соображений следует, что можно при помощи ограничительной линейки регулировать процесс полива и обеспечить увеличение скорости полива в $3—5$ раз по сравнению с существующими скоростями без уменьшения вязкости эмульсии и увеличения толщины наноса.

Для проверки возможности использования ограничительной линейки был изготовлен ее макет и установлен на поливной машине. Ограничительное устройство (рис. 10) представляет собой линейку из нержавеющей стали 4 толщиной 3 мм , которая при помощи микрометрических винтов (двух вертикальных 2 и двух горизонтальных 3) перемещается по отношению к поливному валику 7. Станина 1, на которой укреплена линейка, при помощи опорных винтов 5, крепится к поливной кювете 6, имеющей строго фиксированное положение по отношению к поливному валику 7.

Испытание макета ограничительной линейки преследовало три цели: во-первых, проверить возможность тонкослойного полива из высоковязких эмульсий; во-вторых, проверить правильность формулы (IV.1); в-третьих, установить принципиальные возможности предельного увелечения скорости полива при сохранении наноса на современном уровне.

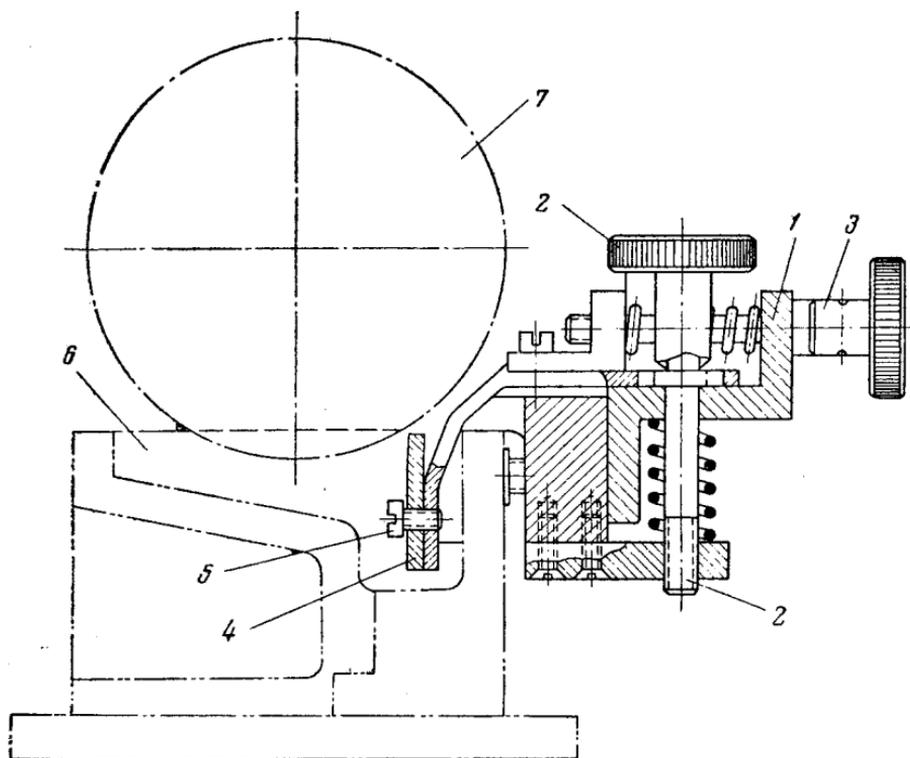


Рис. 10. Макет ограничительной линейки.

1 — станна, на которой укреплена линейка; 2 — микрометрические винты (вертикальные); 3 — то же (горизонтальные); 4 — линейка из нержавеющей стали; 5 — опорные винты; 6 — поливная кювета; 7 — поливной валик.

Для решения этой задачи проводились поливы эмульсии на различных скоростях и различном расстоянии линейки от поливного валика (зазор D); высота линейки H и вязкость эмульсии в этих опытах были постоянные. В результате опыта получен нанос, который определяется условиями, выражёнными уравнением (IV.4). Следовательно, измерив величину наноса h , можно по уравнению (IV.1) вычислить радиус кривизны R . Как следует из уравнения (IV.3), в случае, если σ постоянно и $D < \frac{0,08}{H}$, при различных значениях скорости и вязкости радиус кривизны R должен оставаться постоянным.

В табл. 2 приведены результаты опытов, подтверждающие этот вывод теории.

Таблица 2

Изменение толщины сырого слоя посредством ограничительной линейки при различной ширине зазора D и при $H = \text{const}$

Положение линейки, определяющее радиус кривизны	Вязкость, паузы	$U = 2,5 \text{ см/сек}$		$U = 5,0 \text{ см/сек}$	
		Толщина сырого слоя, $\mu\text{к}$	Радиус кривизны, см	Толщина сырого слоя, $\mu\text{к}$	Радиус кривизны, см
1	0,09	27,5	0,195	100	0,168
2	0,16	70,0	0,185	105,0	0,174
3	0,16	73,0	0,196	137,0	0,194
4	0,16	91,0 *	0,244 *	160,0 *	0,264
Контрольный полив без линейки	0,16	91,0	0,244	160,0	0,264

* Линейка была сильно отодвинута, вследствие чего нарушилось условие (IV.7); в результате мениск принял такую же форму, как и в отсутствии линейки. При этих условиях нанос и R оказались равными значениям, полученным в контрольном опыте.

Применение линейки позволило получить очень низкое значение (до 7 $\mu\text{к}$) сырого слоя из нормальных эмульсий (вязкостью порядка 0,1 пауза). Как следует из микрофотографии, этот слой одноярусный, т. е. в нем эмульсионные зерна лежат в один слой. При изменении высоты подъема линейки можно добиться существенного уменьшения толщины наноса эмульсии (в наших опытах в 4 раза). Это означает, что при заданном постоянном наносе соответственно может быть повышена скорость полива, а следовательно, увеличена производительность поливных машин.

Как видно из данных табл. 1 и 2, проведенные по (IV.1) вычисления показали достаточное постоянство радиуса кривизны при изменениях D , что может служить подтверждением справедливости этого уравнения.

Таким образом, использование ограничительной линейки дает новые технологические возможности как для тонкослойного полива, так и при поливе нормальных по толщине слоев, но с увеличенными скоростями. Этими опытами подтверждена теория процесса, позволяющая правильно регулировать режим полива при использовании ограничительной линейки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б. В. и Титиевская А. С. ДАН СССР, 50, 307, 1945.

Глава V

ПРОВЕРКА ТЕОРИИ ПОЛИВА И ЕЕ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ

ВВЕДЕНИЕ

Полив фотографической светочувствительной эмульсии на гибкую подложку является одним из существенных этапов технологического процесса производства кинофотопленки и фотобумаги. Для получения требуемых фотографических свойств светочувствительного материала в конечном счете следует создать соответствующую концентрацию галоидного серебра в нанесенном эмульсионном слое, т. е. получить точно заданный нанос эмульсии на единицу площади подложки. Нанесение эмульсионного слоя на подложку осуществляется на эмульсионно-поливных машинах. При этом толщины наносимого сырого эмульсионного слоя¹ лежат в пределах от 50 до 300 мк. Для полива в качестве подложки используются нитроцеллюлозная, ацетатная, триацетатная и другие основы толщиной 100—130 мк; применяется также фотобумажная подложка². Эмульсионно-поливная машина состоит из собственно поливного устройства (рис. 11) и сушилки. Поливные машины имеют следующие основные узлы (рассматриваемые в последовательном порядке).

Размотка 1, служащая для укрепления рулона с подложкой, которая постепенно используется при поливе.

¹ Здесь имеются в виду как слои из фотографической эмульсии, так и различные защитные покрытия.

² В настоящей книге не рассматриваются вопросы подготовки эмульсии к поливу. В главах V и VI приводятся данные влияния различных технологических факторов на свойства эмульсии и равномерность ее наноса.

В а вакуумный столик 2, предназначенный для укрепления подложки при склеивании конца и начала поливаемых рулонов, подложки, так называемых «осей», и магазин запаса 3, в котором создается запас подложки, необходимый для полива во время подклейки нового рулона основы.

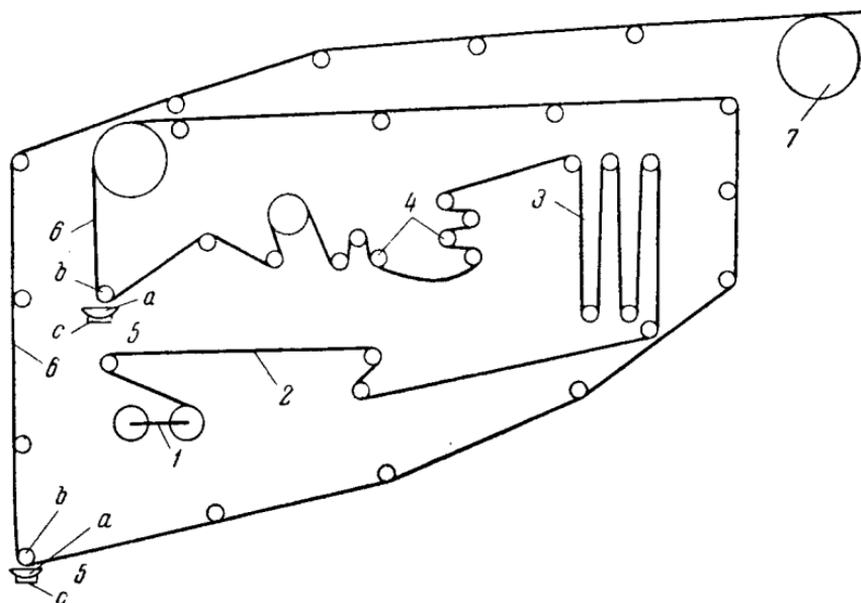


Рис. 11. Схема эмульсионно-поливной машины.

Тормозное устройство 4, предназначенное для устранения рывков, возникающих при протягивании подложки через тракт поливной машины. Решение этой задачи имеет существенное значение для равномерного нанесения эмульсии, так как толчки при поливе являются одной из частых причин брака. Тормозные устройства делаются различных конструкций, из которых в последнее время получило распространение устройство со свободной петлей или вакуумной дугой (рис. 12).

Собственно поливное устройство 5, предназначенное для нанесения эмульсионного слоя на подложку. Это устройство состоит из поливной кюветы *a*, имеющей водяной термостат с автоматическим регулированием температуры, и поливного валика *b*, служащего для протягивания при его помощи подложки через эмульсию в поливной кювете. При этом протягивании осуществляется нанесение слоя на подложку. Поливная кювета укреплена на подъемном столике *c*, предназначенном для подъема и опускания кюветы с целью получения контакта подложки и эмульсии. Эмульсия в кювету поступает из

напорного бачка, имеющего общее термостатирование с поливной кюветой.

Зона студения 6, состоящая из вертикального и горизонтального участков, в которых создана пониженная температура для студения эмульсии. При этом эмульсия теряет свою текучесть, т. е. образует единое целое с подложкой.

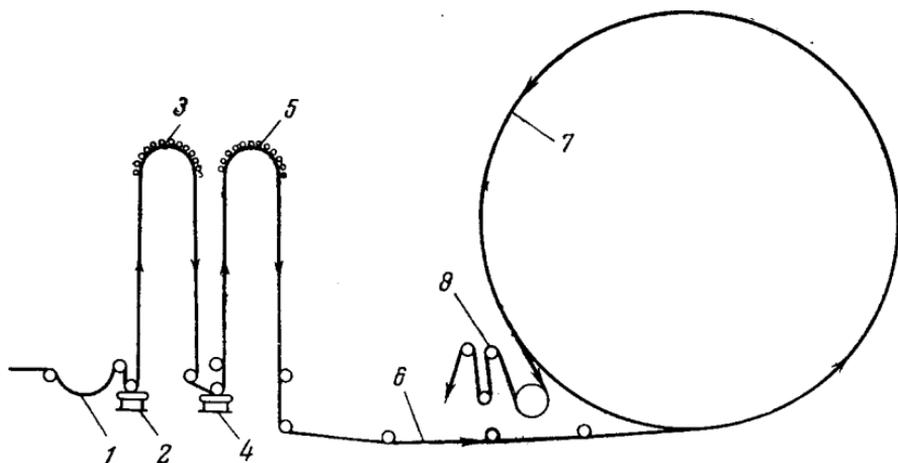


Рис. 12. Схема эмульсионно-поливной машины с вакуумной дугой.

1 — тормозное устройство и свободная петля; 2 — первая поливная головка; 3 — первая вакуумная дуга; 4 — вторая поливная головка; 5 — вторая вакуумная дуга; 6 — зона студения, 7 — барабанная сушилка с направленным дутьем; 8 — зона досушки и намотка.

Механизм привода 7, при помощи которого пленка приводится в движение. Механизм состоит из системы электромоторов, приводящих в движение систему приводных устройств, и так называемого „гофрие” — вакуумного столика или вакуумного барабана 7, предназначенных для приведения в движение пленки во всем тракте машины. Таким образом, пленка приводится в движение фрикционным способом, который не гарантирует достаточного постоянства скорости движения, что может оказывать влияние на равномерность нанесения эмульсии.

Поливные машины могут быть с одной или двумя поливными головками. Двухголовочные поливные машины предназначены для одновременного нанесения двух слоев за один проход пленки через машину. В двухслойных машинах (см. рис. 11 и 12) поливные головки расположены одна от другой на расстоянии 15—20 м по траектории движения пленки. Между ними пленка проходит через зону студения.

Сам процесс полива осуществляется протягиванием подложки при помощи лентопротяжного механизма через эмуль-

сию, находящуюся в поливной кювете; при этом подложка, движущаяся с постоянной скоростью, выносит на себе из кюветы определенное количество эмульсии. До последнего времени вопрос о подборе требуемых скорости полива и вязкости эмульсии для получения заданного слоя решался эмпирически путем пробных поливов; результаты в основном зависели от опыта и способностей мастера. Эта и без того сложная задача в последние годы стала еще труднее потому, что получило широкое распространение производство многослойных светочувствительных материалов (черно-белых и цветных), в которых последовательно наносится несколько эмульсионных слоев один на другой. При нанесении одного из слоев с неправильной толщиной, вследствие ошибочного подбора режима полива, происходит нарушение цветового баланса или фотографических свойств пленки, что приводит к браку.

Одновременно с этим сложная задача подбора режима полива также затрудняется и тем, что при поступлении подложки, имеющей температуру помещения (порядка 12—25°), в расплавленную эмульсию (с температурой около 40°) происходит охлаждение последней в месте образования слоя. Такое охлаждение эмульсии влечет за собой увеличение ее вязкости, от величины которой собственно зависит нанос эмульсии на подложку. Таким образом, развитие технологии полива фотографической эмульсии на гибкую подложку в связи с успехами получения светочувствительных эмульсий с высокими фотографическими показателями поставило в качестве важной задачи создание научно обоснованной технологии полива. При помощи последней должны быть указаны объективные пути установления режима процесса. В качестве отправной точки для решения этого вопроса может быть использовано теоретическое рассмотрение (так называемая теория полива) вопроса о толщине слоя жидкости, остающегося на вытягиваемой из нее стенке.

ПРОВЕРКА УРАВНЕНИЯ ПОЛИВА

Из теории полива, рассмотренной в главах II и III настоящей монографии, следует, что можно вычислить толщину слоя вязко-пластичной эмульсии, остающейся на движущейся стенке по уравнению¹.

$$h = \frac{0,94 \dots (U\eta)^{2/3}}{(1 + \cos \alpha)^{1/2} (\rho g)^{1/2} \sigma^{1/6}} + \frac{4,54 \dots \theta^2}{(1 + \cos \alpha)^{1/2} (\rho g)^{3/2} \sigma^{1/6}} \quad (V.1)$$

¹ В уравнении полива (II, 43), приведенном в главе II, второй член в квадратных скобках мал по сравнению с первым, равным единице, и поэтому им для рассматриваемого случая можно пренебречь.

Применимость этого уравнения для указанных целей проверяется самостоятельно для случая ньютоновской жидкости и для случая, когда она вязко-пластична. При этом необходимо разработать методику эксперимента, обеспечивающую необходимую точность и моделирующую процесс полива киноплёнки, к которому уравнение (V.1) должно быть приложено. Как описано ранее, для общего случая вытягивания стенки из жидкости проверка упомянутого уравнения дала положительные результаты (см. главу IV).

Особые трудности при решении методики эксперимента составили вопросы, связанные с моделированием в лабораторных условиях процесса полива и обеспечением постоянных условий опыта. Для решения этого вопроса было необходимо стабилизировать температуру эмульсии в поливной кювете для сохранения постоянства ее вязкости, а также обеспечить перемещение пленки в поливной машине с постоянной скоростью.

Для соблюдения соответствующих условий полива потребовалось изготовить специальную лабораторную поливную машину (рис. 13). Для термостатирования основы и эмульсии в поливной кювете они были заключены в общий кожух 1, в который подавался кондиционированный воздух. Сама кювета 2 с эмульсией располагалась в водяном термостате 3, имевшем электрообогрев с автоматическим регулированием. Температура эмульсии, поступающей в кювету 2, а также находящегося над ней воздуха в кожухе 1 и воды в термостате 3 поддерживались одинаковыми, что гарантировало постоянство температурных условий полива. Температура эмульсии при поливе выбиралась такая, чтобы избежать тиксотропного изменения вязкости в процессе полива. После нанесения эмульсионного слоя пленка направлялась в зону студения 4, температура воздуха в которой также была неизменной в процессе опыта. Пленка с застуженным слоем поступала в барабанную сушилку, где слой высыхал.

Приводной механизм машины обеспечивал равномерную скорость движения подложки. Вся машина была снабжена автоматическими устройствами для поддержания неизменной температуры во время опыта во всех узлах; при этом гарантировались следующие допуски: температура эмульсии в кювете $\pm 0,1^\circ$, температура подложки $\pm 0,25^\circ$, температура воздуха в зоне студения $\pm 1,0^\circ$; скорость движения подложки $\pm 0,5$ см/сек.

Для проверки уравнения (V.1) измерялись вязкость, предельное напряжение сдвига и поверхностное натяжение поливаемой эмульсии при температуре полива, а также скорость движения подложки и глубина погружения поливного валика

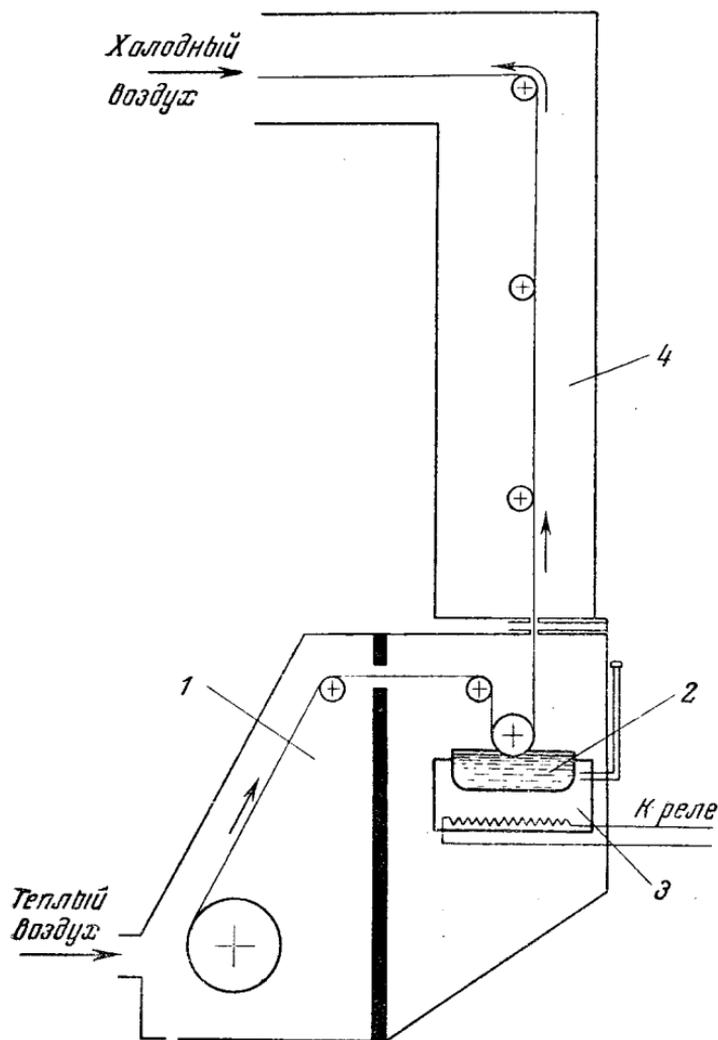


Рис. 13. Устройство лабораторной поливной машины.

1 — общий кожух; 2 — кювета с эмульсией; 3 — термостат; 4 — зона студения.

для определения значения $(1 + \cos \alpha)$ и на основании этих величин по формуле полива рассчитывалась толщина наноса.

При испытаниях величины, входящие в уравнение полива, изменялись в следующих пределах: скорость U от 0,5 до 16 см/сек; вязкость эмульсии η от 0,03 до 5 пуаз; предельное напряжение сдвига θ от 0 до 200 дин/см²; поверхностное натяжение σ от 25 до 70 дин/см; толщина сырого слоя h от 70 до 500 мк.

Проверка уравнения полива была проведена тремя этапами. Первый из них был посвящен проверке теоретической формулы полива для эмульсий, которые практически не имели предельного напряжения сдвига, т. е. обладали свойствами ньютоновской вязкой жидкости (I группа эмульсии).

Второй этап был посвящен проверке уравнения полива для эмульсий, имеющих предельное напряжение сдвига, т. е. пластично-вязких жидкостей (II группа эмульсий). При этом выбирались эмульсии, обладающие большим предельным напряжением сдвига и небольшой вязкостью; полив проводился на небольших скоростях. При таких условиях полива (см. уравнение V.1) возрастает нанос, обусловленный пластичными свойствами системы, при одновременном уменьшении наноса, обусловленного вязкостью.

Третий этап состоял в проверке уравнения полива для образцов обычных промышленных эмульсий, обладающих пластично-вязкими свойствами (III группа эмульсий).

В табл. 3 приведены результаты этой проверки соответственно с подразделением на указанные группы.

Таблица 3

Результаты проверки теории полива

Разность между расчетной и фактической толщиной сырого наноса, <i>мк</i>	Количество отклонений					
	I группа		II группа		III группа	
	число	%	число	%	число	%
12	4	8,5	—	—	3	3,5
10—12	3	6,2	2	16,7	4	4,5
5—10	8	17	4	33,3	11	12,5
5—0	9	19,6	2	16,7	19	21,5
0—5	6	12,8	—	—	16	18,0
(—5) — (—10)	11	23,5	4	33,3	24	27,5
(—10) — (—12)	3	6,2	—	—	5	5,5
—12	3	6,2	—	—	6	7
Всего случаев	47	—	12	—	88	—
Средняя абсолютная ошибка, %	7,25	—	—	5,5	—	6,2

Как следует из данных этой таблицы, величины отклонений показывают разброс в пределах точности использованных методов измерений величин, входящих в уравнение (V.1).

Это доказывает правильность уравнения полива. В приложении к поливу фотографических эмульсий следует особо от-

метить, что абсолютные значения расхождений между фактической и расчетной толщиной несколько больше, чем наблюдаемые на производственной машине, вследствие того, что лабораторная поливная машина позволяла производить полив только на небольших по длине подложках, что не обеспечивало достаточно стационарный режим полива, который легко достигается на производственной машине.

Таким образом, приведенный экспериментальный материал показал, во-первых, правильность уравнения полива при термостатировании подложки и эмульсии для вязких и пластично-вязких эмульсий и, во-вторых, возможность использования этого уравнения для прикладных целей.

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УРАВНЕНИЯ ПОЛИВА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

В процессе полива на промышленных поливных машинах, которые не имеют термостатирования подложки, последняя при протягивании ее через эмульсию в поливной кювете снижает температуру эмульсии, увеличивая этим ее вязкость. Поэтому для практического использования уравнения полива следует определить вязкость эмульсии и ее температуру в месте формирования эмульсионного слоя. Замер последней связан с большими экспериментальными трудностями даже в лабораторных условиях. Однако определение температуры эмульсионного слоя вблизи мениска возможно производить расчетным путем с целью установления средней температуры эмульсии в месте образования слоя, вблизи так называемого мениска. Для расчета этой величины мы располагаем температурой эмульсии в кювете, температурой подложки и скоростью ее движения.

В процессе полива подложка, имеющая постоянную температуру t_n и движущаяся со скоростью U по плоскости $x=0$, вступает в контакт с эмульсией, имеющей температуру $t_{ж}$, причем $t_{ж} > t_n$. В результате этого создается отрицательный поток тепла от подложки к эмульсии, который снижает температуру эмульсионного слоя вблизи мениска до t , причем $t_{ж} > t > t_n$.

Будем считать критерий Пекле задачи малым, что позволяет пренебречь конвекцией и рассматривать одномерную задачу теплопроводности.

Для определения потока тепла между подложкой и эмульсионным слоем, возникающего вследствие разности их температур, приложим уравнение Фурье, расположив начало координат на границе раздела подложка — жидкость с положительным направлением в сторону жидкости. Тогда этот процесс

может быть выражен при помощи следующих двух дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial t_{\text{ж}}}{\partial \tau} = a_{\text{ж}} \frac{\partial^2 t_{\text{п}}}{\partial x^2}, \quad (\text{V.2})$$

$$\frac{\partial t_{\text{п}}}{\partial \tau} = a_{\text{п}} \frac{\partial^2 t_{\text{ж}}}{\partial x^2}, \quad (\text{V.3})$$

где τ — время контакта жидкости и подложки, зависящее от скорости движения подложки; $a_{\text{ж}}$ — коэффициент температуропроводности жидкости; $a_{\text{п}}$ — коэффициент температуропроводности подложки.

Коэффициент температуропроводности равен:

$$a = \frac{\lambda}{C\rho}, \quad (\text{V.4})$$

где C — теплоемкость; λ — теплопроводность; ρ — плотность среды.

Краевые условия для интегрирования уравнений (V.2) и (V.3) следующие:

$$\text{при } \tau = 0 \quad t_{\text{ж}} = t_1, \quad t_{\text{п}} = t_2, \quad (\text{V.5})$$

т. е. в начале контакта эмульсия и подложка еще сохраняют свои температуры:

$$\text{при } x = 0 \quad \lambda_{\text{ж}} \frac{\partial t_{\text{ж}}}{\partial x} = \lambda_{\text{п}} \frac{\partial t_{\text{п}}}{\partial x} \quad (\text{V.6})$$

т. е. условие равенства нулю алгебраической суммы потоков тепла, притекающих к границе раздела:

$$\text{при } x = \infty \quad t_{\text{ж}} = t_1, \quad (\text{V.7})$$

$$\text{при } x = -\infty \quad t_{\text{п}} = t_2, \quad (\text{V.8})$$

так как t_1 — начальная температура жидкости, а t_2 — начальная температура подложки.

После интегрирования этих уравнений при указанных краевых условиях получаем количество тепла, потерянное слоем толщиной h (который будет захвачен основной), и его среднюю температуру в момент образования слоя. В результате получаем следующее уравнение:

$$\frac{t_{\text{ж}} - t}{t_{\text{ж}} - t_{\text{п}}} = \frac{b_{\text{п}}}{b_{\text{п}} + b_{\text{ж}}} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^w e^{-w^2} dw + \left(\frac{1 - e^{-w}}{w \sqrt{\pi}} \right) \right], \quad (\text{V.9})$$

где $b = \sqrt{\lambda C_p}$; индексы имеют прежний смысл;

$$w = \frac{h}{2\sqrt{a_{ж}}\tau}. \quad (V.10)$$

Будем называть коэффициентом теплообмена величину α :

$$\alpha = \frac{t_{ж} - t}{t_{ж} - t_n}. \quad (V.11)$$

В результате расчета функции:

$$f(w) = \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^w e^{-w^2} dw + \left(\frac{1 - e^{-w^2}}{w\sqrt{\pi}} \right) \right]. \quad (V.12)$$

В табл. 4 представлены значения w и $f(w)$.

Таблица 4

w	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	2,0
$f(w)$	1,0	0,89	0,78	0,68	0,59	0,52	0,45	0,40	0,35	0,28

Учитывая в уравнениях (V.9) и (V.10), что $\tau = \frac{l}{U}$, где l — длина контакта подложки с эмульсией, U — скорость движения, получим:

$$\alpha = Af \left(\frac{hV\bar{U}}{2\sqrt{a_{ж}}l} \right), \quad (V.13)$$

где A — постоянная:

$$A = \frac{b_n}{b_n + b_{ж}} = \text{const.}$$

Если предположить U и l изменяющимися в незначительных пределах, что имеет место в промышленности, так как поливные машины работают при довольно постоянных условиях контакта основы с эмульсией и скоростях полива, то коэффициент теплообмена будет сохранять постоянное значение.

* Вследствие сложности измерения температуры подложки, вместо нее измеряется температура воздуха перед поступлением подложки в кювету с эмульсией. Обоснование такого способа измерения дано в следующем разделе.

Определение значения A может быть произведено при помощи уравнений (V.13) и (V.14) и значений $f(\omega)$, приведенных в табл. 4. При использовании для этой цели первого уравнения коэффициент теплообмена α может быть найден двумя способами. Первый способ основан на непосредственном измерении температур эмульсии в поливной кювете и в месте образования слоя, а также температуры подложки (способ измерения температуры подложки см. дальше). Однако сложность измерения температуры эмульсии в месте ее образования ограничивает использование этого способа. Поэтому при проведении многочисленных экспериментов использовался другой способ. Последний основан на нахождении температуры эмульсии в месте образования слоя посредством вычисления при помощи уравнения полива (V.1) вязкости эмульсии в этом месте. Зная температурную зависимость вязкости, находим требуемую температуру.

Получив одним из способов экспериментальное значение α и зная температуру эмульсии и скорость движения подложки при поливе, а также длину контакта между подложкой и эмульсией и коэффициенты их температуропроводности, по уравнению (V.13) находят значение A , оказавшееся равным 0,5. При расчете величины A непосредственно согласно (V.14) получается несколько меньшее (порядка 10%) ее значение. Это обстоятельство, очевидно, связано с тем, что не имеется точных значений C и λ для эмульсионного слоя и нитроподложки и поэтому приходится использовать значения этих величин для аналогичных материалов. Такое допущение может быть источником полученного расхождения.

С целью проверки уравнения (V.9) производились поливы фотографической эмульсии на нитрооснову при различных скоростях ее движения. В приводимых ниже результатах этих экспериментов коэффициент теплообмена вычисляется по уравнению (V.11), причем температура эмульсии была измерена двумя способами: или прямым ее измерением в мениске, или расчетным способом по величине наноса эмульсии, ее вязкости и температурной зависимости (см. дальше). Эмульсионный слой наносился на основу при помощи эбонитового «купающегося» валика при скорости движения подложки от 0,5 до 20 см/сек и толщине наноса от 80 до 400 мк.

В табл. 5 приведены результаты опытов при поддержании одинаковыми температур подложки и воздуха над поливной кюветой, т. е. для случая, когда не происходит изменения температуры основы на пути к эмульсии в поливной кювете. Опыт был проведен при следующих условиях: температура эмульсии в кювете 40° , температура воздуха у поливной головки и основы $14-15^\circ$ и длина контакта эмульсии с подложкой 2,6 см.

Из данных, приведенных в табл. 5, следует полное соответствие значений коэффициента α , измеренного обоими способами.

Таблица 5

Определение коэффициента теплообмена при термостатировании подложки

Коэффициент теплообмена α_{ϕ} , найденный из (V.11)	Коэффициент теплообмена α_T , рассчитанный по уравнению (V.9)	Абсолютная ошибка $\alpha_{\phi} - \alpha_T$
0,25	0,27	-0,02
0,29	0,28	+0,01
0,38	0,37	+0,01
0,61	0,49	-0,12

В табл. 6 приведены результаты более сложного опыта, в котором температура подложки в рулоне на размотке не была равна температуре воздуха над самой поливной головкой, что создало условия полива, более близкие к производственным.

Сопоставление данных табл. 5 и 6 показывает, что уравнение (V.9) может с успехом прилагаться и в том случае, когда

Таблица 6

Определение коэффициента теплообмена без термостатирования подложки

Коэффициент теплообмена α_{ϕ} , найденный из (V.11)	Коэффициент теплообмена α_T , рассчитанный по уравнению (V.9)	Абсолютная ошибка $\alpha_{\phi} - \alpha_T$
0,28	0,32	-0,04
0,40	0,41	-0,01
0,41	0,41	0,00
0,57	0,48	+0,09

происходит изменение температуры подложки при ее прохождении через пространство с воздухом, имеющим температуру, отличную от температуры подложки.

В табл. 7 и 8 приведены результаты проверки (V.9) и (V.11) на производственных машинах с целью подтверждения результатов лабораторных опытов.

Приведенные экспериментальные данные, полученные как в лабораторных, так и производственных условиях, показывают, что при учете теплообмена, имеющего место при контакте между подложкой и расплавленной эмульсией, последняя

Таблица 7

Определение коэффициента теплообмена производственной поливной машины при поливе киноплёнки

Коэффициент теплообмена α_f , найденный из (V.11)	Коэффициент теплообмена α_t , рассчитанный по уравнению (V.9)	Абсолютная ошибка $\alpha_f - \alpha_t$
0,30	0,33	+0,03
0,32	0,36	+0,04
0,35	0,37	+0,02
0,37	0,37	0,00
0,38	0,37	-0,01
0,41	0,36	+0,05
0,41	0,43	+0,01
0,45	0,48	+0,03
0,46	0,50	+0,04

Таблица 8

Определение коэффициента теплообмена производственной поливной машины при поливе фотобумаги

Скорость движения подложки, м/мин	Толщина наноса, мк	Коэффициент теплообмена α_f , рассчитанный по уравнению (V.11)	Коэффициент теплообмена α_t , рассчитанный по уравнению (V.9)	Абсолютная ошибка $\alpha_f - \alpha_t$
7,8	220	0,55	0,57	+0,02
7,3	210	0,53	0,54	+0,01
8,2	200	0,58	0,54	+0,04
8,4	140	0,42	0,38	-0,04
8,4	160	0,48	0,43	-0,05
13,0	190	0,52	0,62	+0,10
13,0	190	0,53	0,52	+0,01

существенно охлаждается с увеличением при этом вязкости. Используя уравнения (V.9) и (V.11), можно найти температуру эмульсии в месте образования слоя и измерить вязкость при этой температуре, после чего по уравнению (V.1) рассчитать предполагаемую толщину слоя.

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ ПОЛИВА

После того как была показана справедливость уравнения полива в лабораторных условиях, можно было поставить аналогичные эксперименты на производственных поливных маши-

нах. Эти опыты существенно отличались от поливов на термостатируемой лабораторной машине, на которой эмульсия и подложка, поступающая в эту эмульсию в поливной кювете, доводятся до одного значения температуры. В производственных поливных машинах подложка имеет более низкую температуру (t_n), чем эмульсия в поливной кювете ($t_ж$), и поэтому для нахождения значения вязкости, которое должно быть использовано для расчета по формуле (V.1), следовало установить температуру эмульсии в месте формирования слоя (t_m). Для решения этой задачи используется уравнение (V.8), учитывающее теплообмен между подложкой и эмульсией. Для нахождения вязкости эмульсии для найденного значения температуры (t_m) было использовано уравнение температурной зависимости вязкости. При помощи этого уравнения представляется возможным, измерив вязкость эмульсии при некоторой, заранее выбранной температуре (обычно 35 или 40°), определить вязкость эмульсии для рассчитанного значения температуры. Однако для того, чтобы можно было использовать уравнение (V.1), следовало разработать методику определения температуры подложки.

Принимая во внимание, что толщина подложки невелика ($130 \pm 5 \text{ мк}$) и значение ее теплоемкости мало, было высказано предположение, что подложка приобретает при движении температуру окружающего ее воздуха. Для подтверждения этого предположения следует рассчитать продолжительность прогрева подложки. Для этого используем соответствующие приемы, описанные в литературе [1].

Продолжительность охлаждения определится выражением

$$\tau = \frac{\left(\frac{h}{2}\right)^2 \ln \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}}{a \text{Bi}}, \quad (\text{V.14})$$

где τ — продолжительность охлаждения; h — толщина охлаждаемой подложки; a — коэффициент температуропроводности; Bi — критерий Био, равный:

$$\text{Bi} = \frac{ah}{\lambda}; \quad (\text{V.15})$$

$\vartheta_1 = t_1 - t_{\text{воз}}$; $\vartheta_2 = t_2 - t_{\text{воз}}$; a — коэффициент теплоперехода; t_1 — начальная температура основы, t_2 — температура основы через τ секунд; $t_{\text{воз}}$ — температура окружающего воздуха.

Для нашего расчета задаемся следующими значениями величин, входящих в уравнение (V.15): $h = 13,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$; $a = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{час}$; $\alpha = 15 \text{ ккал/м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}$;

$\lambda = 0,15 \text{ ккал/м} \times \text{час} \cdot \text{град}$. В результате расчета получаем, что десятикратное уменьшение перепада температуры θ наступает через 5 сек., т. е. подложка практически за это время приобретает температуру окружающего ее воздуха. Таким образом, вместо измерения температуры подложки, можно измерить температуру окружающего ее воздуха. Для подтверждения правильности предложенных для расчетов температуры формул было произведено сравнение температуры эмульсии в поливной кювете, полученной непосредственным измерением, с ее расчетным значением, а также сравнение наноса, полученного при термостатировании и без него, при учете охлаждения при помощи уравнения теплообмена. Для иллюстрации этих опытов приводим некоторые данные, полученные при поливе фотографической бумаги (табл. 9); температура эмульсии в мениске была измерена при помощи специальной термопары, расположенной в зоне мениска.

Таблица 9

Температура эмульсии в зоне формирования слоя и поливной кювете

Показатель	№ опыта		
	1	2	3
Температура эмульсии в поливной кювете, °С	39,5	35,5	37,0
Фактическая температура эмульсии в мениске, °С	31,0	28,0	31,5
Среднее значение коэффициента теплообмена α , вычисленное по наносу	0,45	0,45	0,45
Расчетное значение температуры эмульсии в мениске, °С	30,5	26,5	29,5
Температура основы, °С	19,4	19,5	19,5
Фактическая толщина наноса, мк	158	146	155
Расчетное значение наноса по вязкости эмульсии при фактической температуре эмульсии в мениске, мк	145	145	155

При поливе киноплёнки определение температуры в мениске производится при помощи температурной зависимости вязкости. С этой целью по измеренной толщине эмульсионного слоя рассчитывают вязкость эмульсии в мениске, используя для этого уравнение полива; второе значение вязкости эмульсии получают измерением ее при некоторой стандартной температуре. Имея значение двух вязкостей, при помощи температурной зависимости вязкости находят вторую температуру — температуру эмульсии в мениске. В табл. 10 приведено сравнение фактической температуры эмульсии в мениске с ее значе-

нием, полученным по расчету указанным выше путем (для цветной позитивной пленки).

Таблица 10

Фактическое и расчетное значение температуры эмульсии в мениске

Показатели	№ опыта					
	1	2	3	4	5	
Температура эмульсии в кювете, °С	31,3	32,0	32,0	37,0	37,0	37,7
Фактическая температура эмульсии в мениске, °С	30,2	28,7	28,6	30,6	30,0	30,1
Расчетная температура эмульсии в мениске, °С	29,0	27,0	27,0	30,9	30,2	29,6
Фактический нанос, мк	176,7	176,7	170,9	168,8	171,1	161,3
Нанос, вычисленный по непосредственно измеренной температуре эмульсии в мениске, мк	176,2	176,2	170,5	161,1	171,1	161,4
Нанос, рассчитанный по коэффициенту теплообмена, мк	179,0	180,0	179,0	176,0	—	—

Из рассмотрения выборочных экспериментальных данных, приведенных в табл. 9 и 10, следует, что предложенный механизм теплообмена между эмульсией и подложкой при их контакте при протягивании подложки, а также его математическая и экспериментальная интерпретация правильны. Вместе с тем для дальнейшей работы следует принять следующие положения, необходимые для практического использования уравнения полива:

- 1) температура эмульсии в мениске может быть определена при помощи коэффициента теплообмена;
- 2) имея значение температуры эмульсии в мениске, можно при помощи температурной зависимости вязкости найти вязкость эмульсии в мениске, по которой и рассчитать нанос по уравнению полива;
- 3) для определения температуры подложки последнюю можно принимать равной температуре воздуха, через который она проходит на пути к поливному валику, если подложка при этой температуре воздуха находится не менее 5 сек.

НЕКОТОРЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИВА

Прежде чем перейти непосредственно к проверке теории полива, пришлось рассмотреть еще три технологических условия, которые могут оказывать влияние на толщину наноса эмульсии при поливе, а именно:

1) влияние способа полива («набрасывающим» или «купающимся» поливным валиком);

2) влияние шероховатости подложки на количество нанесенной на нее при поливе эмульсии;

3) влияние на величину наноса галоидного серебра впитывания эмульсии фотобумажной подложкой.

Каждое из этих условий было изучено отдельно.

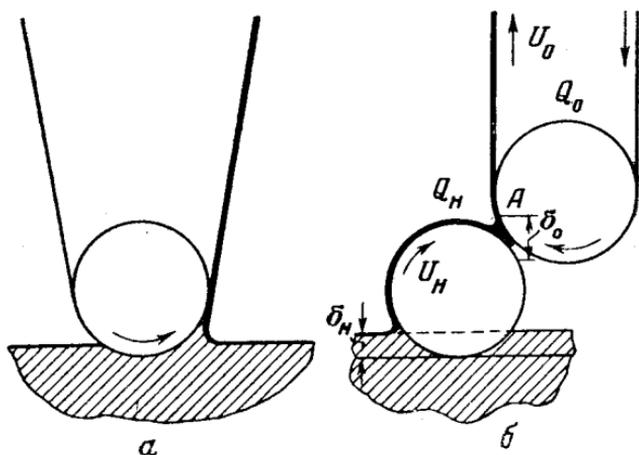


Рис. 14. Схема «купающегося» (а) и «набрасывающего» (б) поливных валиков.

Нанесение жидкого слоя на гибкую подложку может быть осуществлено двумя способами полива. При первом способе — поливе «купанием» — подложка, охватывающая поливной валик, протягивается через расплавленную эмульсию, находящуюся в поливной кювете (рис. 14). При втором способе — поливе «набросом» — эмульсия из кюветы подается на подложку, охватывающую валик, при помощи промежуточного набрасывающего валика. Этот валик вращается в эмульсии, находящейся в поливной кювете, и уносит на себе некоторое количество жидкости. Одновременно набрасывающий валик соприкасается с подложкой и с него эмульсия наносится на подложку. Таким образом, набрасывающий валик является промежуточным, передающим эмульсию из кюветы на подложку (рис. 14).

Количество эмульсии, нанесенное на подложку набрасывающим валиком, зависит от соотношения скоростей движения набрасывающего валика (U_H) и подложки (U_0). Это следует из простых соображений: если скорость набрасывающего валика будет больше скорости движения подложки, то он будет согласно уравнению (V.1) подавать в место контакта больше

эмульсии, чем подложка может унести. По этой причине количество эмульсии, нанесенной на подложку, будет определяться уравнением (V.1) при радиусе кривизны R , соответствующем мениску, образуемому между набрасывающим валиком и движущейся основой. При этом для сохранения баланса расходов жидкости, количество жидкости, уносимое набрасывающим валиком, приспособляется к нанесу на подложку Q путем увеличения толщины слоя эмульсии на валике сверх той, при которой нанос минимален [см. уравнение (II.9)]. Иными словами, толщина слоя на набрасывающем валике настолько возрастает, что достигаемый расход Q тем самым делается количественно равным уносу эмульсии подложкой.

Если, наоборот, скорость движения подложки будет больше скорости вращения набрасывающего валика, то нанос будет определяться этой последней скоростью и радиусом кривизны в мениске, образованным в месте выхода валика из поливной юветы, и величина наноса будет соответственно характеризоваться уравнением (V.1), т. е. определяться скоростью движения набрасывающего валика. Поскольку условия полива при большей скорости движения набрасывающего валика более благоприятны для получения равномерного наноса, очевидно (как видно из практических наблюдений над поливными машинами всех конструкций), скорость движения набрасывающего валика всегда больше скорости движения подложки.

Теперь надлежит подтвердить высказанное предположение экспериментально. Опыты были проведены на лабораторной и производственной двухслойной машинах. При поливе были использованы различные скорости движения подложки (U_0) при соответственно больших скоростях движения поливного набрасывающего валика (U_H). В результате испытаний были получены расчетные и фактические толщины, представленные в табл. 11.

Таблица 11

Испытание работы набрасывающего поливного валика

Скорость движения подложки, см/сек	$U_H: U_0$					Расчетная толщина нано- са, мк
	4,5	4,7	5,75	7,0	17,8	
	Фактическая толщина наноса, мк					
0,96	135	—	146	138	—	150
2,50	248	—	248	248	—	233
3,9	135	—	—	131	—	130
4,60	290	—	305	305	—	300
6,10	420	—	380	380	—	360
7,4	—	187	—	—	193	189

Как следует из данных опыта, во всех случаях, когда скорость движения набрасывающего валика больше скорости движения подложки, уравнения полива оказались справедливыми. Следовательно, если скорость движения набрасывающего валика больше скорости движения подложки, то для расчета условий полива можно пользоваться уравнением (V.1).

Одновременно с этим следует учесть и второй весьма существенный момент при поливе набрасывающим валиком. В месте сближения набрасывающего валика с подложкой между ними создается запас эмульсии, так называемая «струйка» или «ручеек», от которого зависит кривизна мениска, а следовательно, и толщина наноса. Однако, как следует из уравнения (V.1), величина «струйки» оказывает несущественное влияние на толщину наноса, так как приводит к незначительному изменению радиуса кривизны, которое может быть обнаружено только при точном лабораторном опыте. Поэтому практически влияние этого фактора может не учитываться.

Можно предполагать, что шероховатость подложки окажет влияние на количество эмульсии, удержанное на ней, а именно: при большей шероховатости количество захваченной подложкой эмульсии также будет значительным, при малой же шероховатости оно будет соответствовать расчетному значению. Для определения шероховатости использовали прибор следующего устройства (рис. 15): на круглую станину 1 диаметром 100 мм с уравнительными винтами для придания ей строго горизонтального положения, кладется образец 2 материала испытуемой поверхностью кверху. На эту последнюю ставится круглый фланец 3 диаметром 50 мм. Поверхности станины 1 и фланец 3 шлифуются таким образом, что когда на станину ставится фланец, то между ними воздух не проходит.

В центре фланца 3 расположена металлическая трубка 4 с диаметром внутреннего отверстия 5 мм и с отрезком 5 с отверстием такого же диаметра. Через трубку 4 в систему поступает воздух под некоторым избыточным давлением p_1 , величина которого учитывается при помощи манометра 6, связанного с фланцем через патрубок 5 и соединительную трубку 7.

Воздухоизмерительная часть прибора состоит из трубки 8, связывающей прибор с маностатом, где посредством разности уровня воды создается избыточное давление. Величина этого давления p_2 устанавливается посредством манометра 9. Из соединительной трубки 8 воздух под давлением p поступает в реометр, состоящий из стеклянного сосуда 10, имеющего сверху два тубуса и внизу один тубус. Один верхний тубус связан с трубкой 8, а второй с измерительным капилляром 11, имеющим длину 10 см и диаметр 0,01 см. Нижний тубус представляет собой U-образную трубку 12, связанную с капилляром 11 по-

средством трубки 13. Сосуд 10 и манометр 12 заполнены водой. Разность давлений Δp в сосуде и манометре учитывается по шкале 14 с нанесенными на нее через каждый миллиметр делениями.

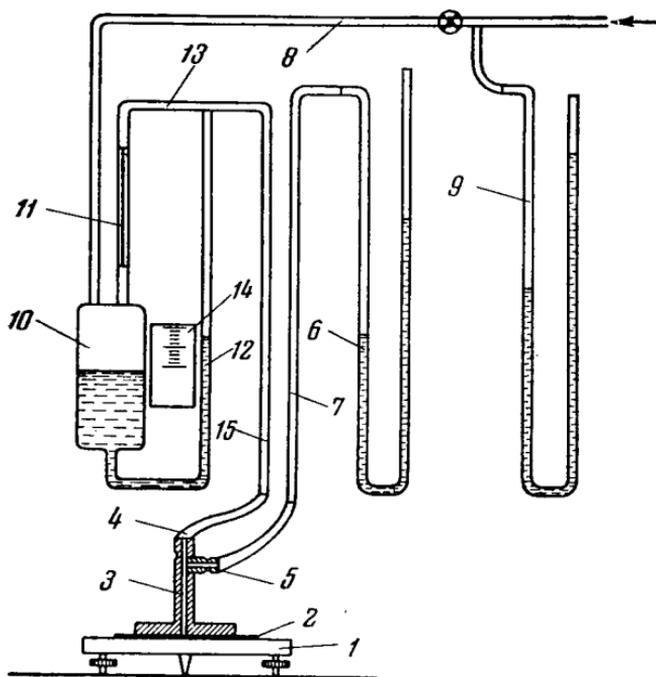


Рис. 15. Прибор для определения шероховатости.

По разности давлений Δp в реометре можно судить о количестве воздуха, который теряет система за счет его утечки вследствие шероховатости материала. Из реометра воздух поступает в прибор через соединительную трубку 15.

Для определения шероховатости материала его образец 2 кладется на станину 1 прибора и на него ставится фланец 3 с грузом 500 г. После этого по всей системе создается избыточное давление 100 мм вод. ст., измеряемое при помощи манометра 9. Под действием этого перепада давления воздух будет вытесняться из системы, последовательно проходя через капилляр с постоянным сопротивлением и в месте контакта фланца с испытуемой поверхностью, сопротивление которого зависит от шероховатости, уменьшаясь вместе с ней. Поэтому общий перепад давления 100 мм вод. ст. в зависимости от шероховатости подложки по-разному распределяется на перепад давления на концах капилляра, измеряемый манометром 12 (одновременно производящим определение объемной скорости воздуха, проходящего через капилляр), и на перепад давления в зоне контакта

фланца с подложкой (измеряется манометром *б*). Чем больше шероховатость, тем больше и отношение перепада давления $p_1 : p_2$. Прибор градуируется при постоянном значении зазора, которому соответствует величина отношения $p_1 : p_2 = \Delta$. На основании проведенной градуировки строится график для определения средней шероховатости материала (рис. 16). Для определения шероховатости делается

не менее пяти параллельных измерений.

Для определения влияния шероховатости материала на величину наноса эмульсии были произведены поливы на подложки различной шероховатости. При этом установлено соотношение между средней шероховатостью подложки и толщиной слоя (табл. 12).

Следовательно, шероховатость подложки, на которую производится полив, оказывает влияние на толщину слоя, причем такое увеличение нами обнаружено при средней шероховатости свыше 5 мк. Увеличение наноса из-за шероховатости возрастает со скоростью полива.

Из этих наблюдений следует, что подложка, на которую производится полив, имеет различную шероховатость, величина

которой может быть регламентирована. В результате замеров товарных образцов пленок было установлено, что при производственных поливах шероховатость подслоя или эмульсионного слоя, на который производится полив, меньше 1,5 мк. Эта шероховатость не оказывает влияния на толщину наноса, и, следовательно, между расчетной толщиной и фактическим наносом разницы не обнаруживается.

Ниже приводим величины шероховатости различных образцов эмульсионных слоев цветной позитивной пленки.

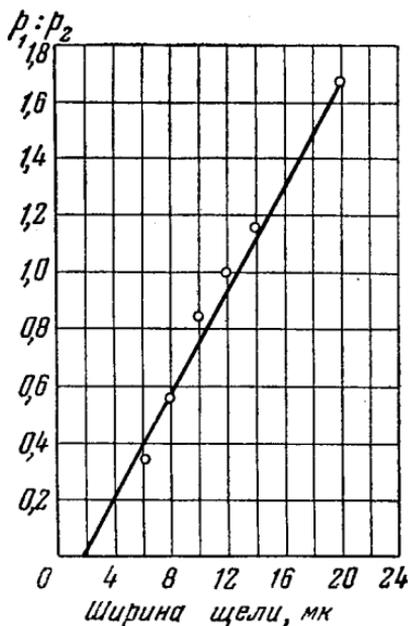


Рис. 16. Зависимость между шероховатостью и отношением давлений $p_1 : p_2$.

Слой	Шероховатость, мк
Нижний слой . . .	$1,5 \pm 1,0$
Средний »	$3,0 \pm 1,5$

Влияние шероховатости подложки на величину наноса эмульсии

Показатели	№ опыта		
	1	2	3
<i>Опыты при скорости полива 0,95 см/сек</i>			
Средняя шероховатость поверхности, мк	3,0	8,6	21,8
Фактическая толщина сырого наноса, мк	58	106	183
Разность между фактической и расчетной толщиной, мк	8	56	133
<i>Опыты при скорости полива 6,2 см/сек</i>			
Средняя шероховатость поверхности, мк	3,0	8,6	21,8
Фактическая толщина сырого наноса, мк	142	162	335
Разность между фактической и расчетной толщиной наноса, мк	15	35	208

Шероховатость различных подложек и влияние ее на толщину наноса характеризуются показателями, приведенными в табл. 13.

Таблица 13

Шероховатость различных подложек

Сорт подложки	Средняя шероховатость, мк	Толщина наноса, мк	
		расчетная	фактическая
Гознак № 4	4,2±1,0	126	125
Импортный картон	4,5±1,0	126	124
Импортная лаковая бумага № 3	2,3±0,5	126	133
Импортная тонкая бумага	2,3±0,5	126	124
Камский картон	3,0±0,4	126	127
Нитрооснова	<1,0	126	127

Из приведенных экспериментальных данных следует, во-первых, что шероховатость, превышающая 3,0 мк, оказывает влияние на количество жидкости, остающейся на движущейся подложке (табл. 12); во-вторых, что если шероховатость меньше 3,0 мк, то она не оказывает влияния на нанос (табл. 13), т. е. фактическое и расчетное значения наноса практически равны между собой; в-третьих, что измеренные шероховатости кинофотоподложек и эмульсионных слоев меньше указанного предела.

При достаточной продолжительности контакта эмульсии и бумажной подложки последняя будет впитывать в себя влагу из эмульсии, оставляя на своей поверхности некоторое количество серебра. Такое удерживание серебра будет иметь место в том случае, если скорость полива обеспечит продолжительность контакта между эмульсией и подложкой выше некоторого предельного времени. В таких условиях нанос серебра эмульсии на подложку будет определяться не только уравнением полива, но и упомянутым дополнительным наносом. Величина этого минимального времени контакта может быть определена только экспериментальным путем. Для определения величины впитывания влаги бумажной подложкой наносы эмульсии, полученные на этой подложке, сравнивались с наносом на нитрооснову, которая не впитывает в себя влагу. Результаты этих опытов приведены в табл. 14.

Таблица 14

Влияние скорости полива на впитывание эмульсии в подложку

Показатели	№ опыта							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Скорость полива, <i>см/сек</i>	0,65	2,4	7,3	16,4	0,65	2,2	7,8	15,2
Толщина наноса, <i>мк</i>								
на нитрооснове	60	112	190	275	58	100	145	208
на бумажной подложке	85	132	173	254	116	116	145	208
Разность наноса, %	41	18	9	7,6	100	16	0	0

В результате проверки установлено, что имеет место впитывание эмульсии фотобумажной подложкой, увеличивающее толщину наноса эмульсии при поливе. Таким образом, для практического приложения теории полива следует установить максимальное время контакта подложки и эмульсии или, иначе говоря, минимальную скорость полива, при которой не имеет места впитывание. Учитывая практическое значение этого вопроса, было проверено, имеет ли место впитывание при минимальной скорости полива, которая используется при производстве фотобумаги. Эта скорость равна *4 см/сек*. Ниже приведены величины наноса эмульсии, полученные при поливе при скорости *4,2 см/сек* на различных фотобумажных подложках по сравнению с наносом, полученным на нитрооснове:

Подложка	Толщина наноса, мк	Разность наноса, мк
Нитрооснова	135	0
Камская тонкая	122	13
Камский картон	126	9
Лаковая бумага	120	15
Картон Гознака	131	4
Немецкий картон	130	5
Немецкая тонкая	120	15
Расчетная величина наноса	126	9

Таким образом, при скорости полива, большей 4 см/сек, впитывание в бумажную подложку не оказывает влияния на нанос серебра и поэтому уравнение полива может быть применено при производстве фотографической бумаги.

ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ПРОВЕРКА ТЕОРИИ ПОЛИВА

Для производственной проверки теории полива вязкость эмульсии вблизи мениска, используемая для расчета по уравнению полива, вычислялась при помощи температурной зависимости вязкости и коэффициента теплообмена между основой и эмульсией, по вязкости, измеренной при некоторой постоянной температуре.

Сама проверка производилась для полива фотобумаги и киноплёнки.

При проверке сопоставлялась толщина наноса, полученная по расчетному уравнению полива при помощи температурной зависимости вязкости и коэффициента теплообмена, с фактически реализуемой толщиной. В табл. 15 и 16 приведены результаты этой проверки при производстве фотобумаги и цветной позитивной пленки.

Таблица 15

Проверка теории полива при поливе фотобумаги

Отклонения расчетного наноса от фактического, %	Число отклонений, %
От 0 д -	61
От $\pm 2,8$ до $\pm 5,5$	28
Свыше $\pm 5,5$	11

Проверка теории полива при поливе киноплёнки

Отклонения расчетного наноса от фактического (по сухому слою), мк	Число отклонений, %
0	42
±0,1	23
±0,2	12
±0,25	6
±0,3	6
±0,4	6
±0,5	5

Полученные в результате проверки данные показывают, что теория полива (включающая уравнения полива, температурной зависимости вязкости и коэффициента теплообмена) позволяет правильно рассчитывать толщину наноса эмульсии при поливе. Таким образом, эти уравнения можно использовать для расчета режима полива, т. е. нахождения путем предварительного расчета скорости полива или температуры эмульсии в поливной кювете, при которых можно получить для данной эмульсии¹ определенную толщину наноса на подложку.

В зависимости от способа, которым производится регулирование режима полива, могут быть применены две схемы расчета. При регулировании величины наноса по температуре эмульсии в поливной кювете используется следующая схема.

1. При помощи уравнения полива (V.1) рассчитывают вязкость эмульсии в мениске, которая обеспечивает получение требуемого наноса эмульсии. Для выполнения этого расчета можно полагать постоянными плотность эмульсии, поверхностное натяжение и глубину погружения поливного валика. Это предположение основывается на очень небольшом колебании указанных величин при существующей технологии. Приняв это положение, уравнение полива можно переписать в виде

$$h = K (U\eta)^{\frac{2}{3}}, \quad (\text{V.16})$$

где

$$K = \frac{0,94 \dots}{(1 + \cos \alpha)^{\frac{1}{2}} (\rho g)^{\frac{1}{2}} \sigma^{1/6}}. \quad (\text{V.17})$$

¹ Вязкость, поверхностное натяжение, предельное напряжение сдвига и содержание серебра определены в эмульсии.

Соотношение (V.17) может быть дано в виде соответствующей таблицы или номограммы.

2. По температурной зависимости вязкости на основе фактически измеренной вязкости эмульсии при заданной постоянной температуре можно найти температуру, при которой вязкость эмульсии будет равна её вязкости в мениске, вычисленной по уравнению (V.16). В результате этого расчета находится температура эмульсии в мениске.

3. Определив по расчету (см. п. 2) температуру эмульсии в месте образования слоя, а также измерив температуру подложки и зная предварительно измеренный коэффициент теплообмена поливной машины, находят искомую температуру эмульсии в поливной кювете по формуле (V.1).

Предельное напряжение сдвига при температуре полива выше 35° у большинства эмульсий практически равно нулю или очень невелико, вследствие чего его влияние на нанос обычно может не учитываться. Для тех случаев, когда предельное напряжение сдвига достигает существенной величины, его следует принимать во внимание при расчете. Так как влияние предельного напряжения сдвига на нанос не зависит от скорости, а определяется только его величиной, то это влияние легко учитывать. Найдя значение наноса, обусловленное предельным напряжением сдвига, его вычитают из заданного наноса для полученной величины находят режим полива так же, как для истинно вязкой жидкости. Для проведения указанных вычислений могут быть составлены номограммы или таблицы. При этом таблицы или граммы полива и температурной зависимости вязкости не зависят от параметров поливной машины. Коэффициент теплообмена определяется конструктивными особенностями поливной машины.

Для случая регулирования величины наноса эмульсии при помощи изменения скорости движения подложки при постоянном значении температуры эмульсии в мениске существо расчета остается неизменным, но порядок операций меняется.

1. По заданной температуре эмульсии в поливной кювете и измеренной температуре подложки при помощи уравнения теплообмена находят температуру эмульсии в мениске.

2. По вязкости эмульсии, измеренной при некоторой, заранее выбранной всегда постоянной температуре и при учете температурной зависимости вязкости определяют вязкость эмульсии в мениске.

3. По полученной вязкости эмульсии в мениске при помощи уравнения полива (V.1), преобразованного к виду (V.16), вычисляют скорость движения подложки, при которой будет реализован требуемый нанос.

В практике иногда применяется и третий способ регулирования режима полива — при помощи изменения концентрации желатины. В этом случае режим полива при помощи теории полива может быть найден способом, аналогичным двум рассмотренным ранее, но с тем отличием, что при этой методике необходимо будет учитывать концентрационную зависимость вязкости.

Расчетный способ установления режима полива получил широкое производственное опробование, так как замена пробных поливов предварительным расчетом режима имеет ряд технико-экономических преимуществ. При производственном опробовании расчетный метод установления режима полива получил полное подтверждение. В табл. 17 приведены отклонения фактических наносов от заданных при установлении режима полива расчетным методом.

Таблица 17

Результаты производственной проверки теории полива цветной позитивной пленки

Отклонения фактической толщины сухого слоя от заданной, мк	Число случаев для цветного позитива, %	
	нижний слой	верхний слой
От +0,5 до +0,7	0,3	1,5
» +0,3 » +0,5	2,0	4,0
» +0,1 » +0,3	8,0	11,0
» 0 » +0,1	27,0	33,0
» 0 » -0,1	37,0	34,0
» -0,1 » -0,3	20,0	12,0
» -0,3 » -0,5	5,7	3,5
» -0,5 » -0,7	0,0	2,0

Из цифр этой таблицы, показательных также и для других испытанных сортов кинопленки и фотобумаги, следует, что при допуске до $\pm 0,3$ мк, т. е. $\pm 5\%$, сухого слоя расчетный метод установления режима полива для нижнего слоя в 92% случаев и для среднего слоя в 89% случаев позволяет получать точный режим полива. Для остальных 8—10% возникает необходимость в последующей подрегулировке. При методе пробных поливов, неудобство которых очевидно, подрегулировка требуется в 10—15% случаев.

На основании анализа возможных причин, вызывающих отклонения от расчета, следует, что точность измерений исходных величин (в частности, вязкости растворов фотографи-

ческих эмульсий), а также толщины наноса весовым или цианометрическим способами, не позволяет обеспечить большей точности полученных результатов. При этом следует указать, что для получения цветных материалов, удовлетворяющих цветофотографическим требованиям, допуск по толщине наноса должен быть порядка 5%.

Таким образом, в результате проведенной работы экспериментально подтверждено уравнение полива и установлены условия для его применения при поливе светочувствительных кинофотоматериалов в производственных условиях. Эти условия состоят в учете изменений температуры, а следовательно, и вязкости эмульсии, возникающих вследствие охлаждения эмульсии при ее контакте с подложкой, которая имеет более низкую температуру, чем эмульсия в поливной кювете. Практическое значение развитой теории полива велико. Прежде всего, оно состоит в том, что, зная физический механизм процесса, можно сознательно ввести ряд усовершенствований технологии. Кроме того, вместо пробных поливов для установления режима можно использовать расчетный метод для получения требуемого по толщине эмульсионного слоя. Таким образом, теория полива создает научную базу технологии производства светочувствительных материалов и проектирования соответствующей аппаратуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михеев А. Основы теплопередачи ГЭИ, М.—Л., 1949.
-

Глава VI

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛАТИНЫ И ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ УСЛОВИЯ ПОЛИВА

ВВЕДЕНИЕ

В результате изучения вопроса о количестве жидкости, остающейся при стекании с вертикальной стенки или уносимой движущейся стенкой, было выведено и экспериментально подтверждено уравнение полива [1, 2, 3], которое может быть использовано в технологии полива фотографической эмульсии. При помощи уравнения (III.37) можно устанавливать связь между свойствами эмульсии — ее вязкостью, предельным напряжением сдвига, поверхностным натяжением — и режимом полива этой эмульсии на подложку. Поэтому для дальнейшего применения уравнения полива к ряду практических проблем необходимо исследовать величины, входящие в уравнение полива, и изменение их под влиянием различных технологических факторов, как, например, температуры, времени выставления эмульсии и т. д.

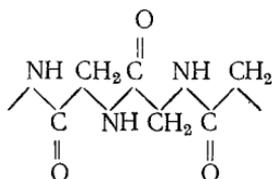
МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ ЖЕЛАТИНЫ

В натуральном виде желатина в природе не встречается; она представляет собой белок, получаемый при гидролизе коллагена. Коллаген в отличие от желатины обладает четко выраженной структурой.

Согласно полипептидной теории, предложенной Э. Фишером [4] и развитой в дальнейшем рядом других ученых¹, мо-

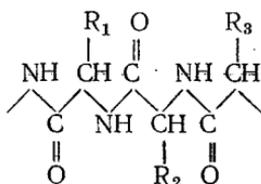
¹ В настоящее время установлено [5, 6], что работы Данилевского [7] сыграли большую роль в развитии представлений о строении белка. В 1891 г. этот ученый опубликовал теорию строения белка. Он считал, что

лекула белка состоит из одной длинной или нескольких коротких полипептидных цепей, связанных друг с другом. Если взять простейший из всех полипептидов $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$ — аминокусусную кислоту [8], то из нее посредством полипептидной связи может быть получена макромолекула полиглицина.



Естественно, что такая связь может возникнуть и между более сложными аминокислотами $\text{R}-\text{CH}-\text{NH}-\text{COOH}$ с разным значением радикалов [24].

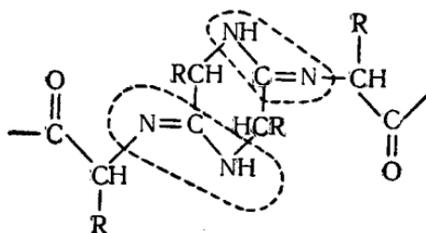
При этом полипептидная связь примет следующий вид:



В связи с тем, что многие свойства белков не удавалось объяснить полипептидной теорией, возникли другие представления о строении белков [9—13, 15—21]. В этих представлениях были сделаны попытки установить основной структурный элемент, из которого состоит белковая молекула. В 1923 г. Н. Д. Зелинским и В. С. Садиковым [9] была выдвинута дикеторопиперазиновая теория строения белков. Из этой теории следует, что в построении белковых молекул принимают участие пептидные цепи и циклические соединения — дикетопиперазины. В 1947 г. Н. И. Гаврилов и Н. Д. Зелинский [12] осуществили на синтетических моделях связь между оксипиперазином и аминокислотами. Такая связь, образовавшаяся

различные белки образуются в результате свободного сочетания аминокислот. По его гипотезе белок состоит из многочисленных «элементарных рядов». В состав последних входят аминокислоты. Элементарные ряды соединяются между собой связью $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-$ за счет свободных карбоксильных алкильных групп аминокислоты. Гипотеза Данилевского получила свое дальнейшее развитие в работах Гофмейстера и Фишера.

между углеродным атомом карбонильной группы дикетопиперазина и атомом азота аминогруппы аминокислоты, получила название амидной связи:



Далее была разработана методика количественного определения дикетопиперазинов в нативных белках [13]. При этом было установлено, что желатина содержит наибольшее количество циклических форм. В табл. 18 приведены данные об относительном количестве циклических и цепочечных форм связи в процентах к общему азоту белка для желатины.

Таблица 18

Количество прямых и циклических связей в желатине

Форма связи	% к общему азоту
$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{HN} \quad \text{N}=\end{array}$	78,0
Азот в циклической форме связи	27,6
Азот в пептидных цепях	50,4
Аминокислот в боковой цепочке на одну молекулу дикетопиперазина	4,0

Дикетопиперазиновая теория встретила серьезные возражения со стороны ряда ученых [14] и в настоящее время справедливость этих представлений недоказана. В других работах также рассматриваются вопросы строения макромолекулы белка. Фодор [18] и Ринч [19] видят такую макромолекулу белка в предложенных ими циклических структурах («циклоле»). В. Садиков [15] предполагает микроструктуру белка, состоящую из четырех различно построенных дикетопиперазинов. Д. Л. Галмуд [20] предложил микроструктуру глобулярных белков в виде циклооктапептида. М. С. Резниченко [6] сделал попытку соединить пептидную (октапептид) структуру с дикетопиперазиновой путем проведения формальных связей между

четырьмя октапептидами, расположенными в ряд. Аналогичная структура рассматривается на основе теории резонанса П. Иорданом [21].

Все описанные гипотезы строения макромолекулы белка представляют лишь академический интерес, так как не имеют необходимого экспериментального обоснования. Таким образом, в настоящее время только пептидная теория строения белка является в известной мере экспериментально обоснованной и подтвержденной.

Таким образом, желатина образуется из аминокислот, связанных посредством полипептидной связи. В табл. 19 приведены типичные данные по составу аминокислот желатины, полученной из кожевенного сырья при обработке известью. Эти величины получены на основании хроматографического анализа [22] и находятся в соответствии с данными, полученными классическими методами.

Таким образом, полипептидная цепь, образующая молекулу белка, состоит из статистически распределенного набора аминокислотных остатков с разнообразными боковыми цепями [10]. От 0,25 до 0,5 всех боковых цепей состоит из чисто углеводородных групп и имеет четко выраженный гидрофобный характер. Остальные боковые цепи, тоже обладая гидрофобным характером, также содержат полярные группы. Геометрически полипептидные цепи должны иметь вытянутую зигзагообразную форму с чередующимися направленными в разные стороны боковыми цепями. Только при такой форме строения молекулы белка, построенной из аминокислот с одной левой конфигурацией [25], она может быть осуществлена стереически.

По данным Пчелина [26] для желатины отношение числа неполярных гидрофобных групп к числу полярных гидрофильных радикалов (за исключением гликокола, в котором радикалом является водород) равно 1,07. Некоторые факты позволяют предполагать, что в молекуле белка гидрофобные цепи находятся преимущественно по одну сторону от плоскости расположения полипептидной цепи, а гидрофильные радикалы — по другую.

При растворении в воде молекула, имеющая описанное строение, приобретает форму спирали, у которой в сторону полярного растворителя повернуты гидрофильные группы, а внутрь спирали — гидрофобные.

В настоящее время можно считать установленным, что желатина при растворении молекулярно диспергируется, а не образует мицеллы [27]. Наряду с этим при растворении проявляются особенности строения желатины. Ее молекула при нахождении в полярном растворителе, например воде, будет раз-

Аминокислотный состав желатины и коллагена [22]

Аминокислоты $H_2N-CHR-COOH$	R —	Количества аминокислоты, на 100 г белка	
		коллаген	желатина
Неполярные			
Глицин	— H	27,2	26,9
Аланин	— CH_3	9,5	9,3
Валин	— $CH(CH_3)_2$	3,4	3,3
Лейцин	— $CH_2-CH(CH_3)_2$	5,6	3,4
Изолейцин	— $CH_2(C_2H_5)CH_3$		1,8
Пролин (аминокислота)	— $CH_2-CH_2-CH_2-$	15,1	14,8
Метионин	— $CH_2-CH_2S-CH_3$	0,8	0,9
Фенилаланин	— $CH_2-C_6H_5$	2,5	2,55
Полярные			
Тирозин	— $CH_2-C_6H_4-OH$	1,0	1,0
Серин	— CH_2OH	3,37	3,18
Гидропролин (аминокислота)	— $CH_2-CHON-CH_2$	14,0	14,5
Треонин	— $CHON-CH_3$	2,28	2,2
Основные			
Аргинин	— $(CH_2)_3-NH-C(NH_2)=NH$	8,59	8,55
Гистидин	— $CH_2-C=CH$ $\begin{array}{c} \quad \\ N \quad NH \\ \diagdown \quad / \\ CH \end{array}$	0,74	0,73
Лизин	— $(CH_2)_4-NH_2$	4,47	4,6
Гидроксилизин	— $(CH_2)_4-CHON-CH_2-$ — NH_2	1,1	1,3
Кислотные			
Аспарагиновая кислота	— CH_2COOH	6,3	6,7
Глутаминовая кислота	— $(CH_2)_2COOH$	11,3	11,2
Амидный N	—	0,66	0,07

вертываться и приобретать при этом форму спирали [28], у которой гидрофобные группы будут повернуты внутрь этой спирали вследствие отталкивания от растворителя и взаимного притяжения, а гидрофильные полярные группы, наоборот, обратятся в сторону растворителя, образуя при этом квази-поверхность. Отношение длины такой спиралеобразной молекулы желатины к ее ширине колеблется в пределах от 15 до 20 [29, 30]. Р. Д. Черняк и А. Г. Пасынский [31] установили,

что конфигурация молекулы белка меняется при изменении ее заряда. В изоэлектрической точке молекула желатины приобретает наименее удлиненную форму и соответственно ее растворы обладают наименьшей вязкостью [27]. Образование молекулами желатины при растворении произвольных спиралей подтверждено рядом последних обстоятельных исследований [32, 33]. Гуинлок и другие [34], исследуя фракции желатины, показали, что ее молекулы по своей конфигурации в водных растворах напоминают полимеры с обычной цепью. Уильямс с сотрудниками [33] считают, что внутри спирали находится вода.

До сравнительно недавнего времени желатина рассматривалась как однородное вещество. Для определения ее молекулярного веса использовались обычные методы испытания. В наиболее старых работах [23, 35, 36 и др.] молекулярный вес желатины был определен по числу аминных групп и составил от 10 000 [23] до 23 700 [37]. Гатовский и Пасынский измеряли молекулярный вес желатины диффузионным способом [38]. Гуасталла [39], а также Вене и Пурадье [40] для этой цели использовали величину поверхностного давления. Однако уже в 1920 г. Нортроп и Куниц [41], а позднее С. М. Липатов и И. Н. Путилова [42] заметили, что желатина состоит из фракций, обладающих различной растворимостью в воде. Липатов и Путилова выделили пять фракций желатины, которые обладали разными физико-химическими свойствами. Пурадье и Вене [43] установили, что товарная желатина имеет фракции с молекулярным весом от 15 000 до 250 000.

В послевоенные годы было поставлено много исследований по разделению полимерных соединений, являющихся смесью веществ различной степени полимеризации и соответственно молекулярного веса (к ним относится также и желатина), на отдельные фракции. Это разделение может быть основано на различной растворимости макромолекул одинакового строения, но различного молекулярного веса.

Такое разделение или так называемое фракционирование может быть произведено последовательным осаждением, растворением или коацервацией. Способ коацервации желатины этиловым спиртом был разработан Пурадье и Вене [43, 44] и потом в различных вариантах использован во многих работах. Панхурст с сотрудниками [45] широко исследовали взаимодействие желатины с додецилсульфатом и использовали его для фракционирования желатины. В других работах также использовался метод фракционирования для исследования строения желатины. Стенсбай [46] применил этиловый спирт для фракционирования желатины и получил 25 фракций различного молекулярного веса. Скатхард с сотрудниками [47]

также установил зависимость между молекулярной массой и вязкостью растворов желатины.

Подвергнув фракционированию методом коацервации ко-
жовенную желатину фирмы «Истмэн-Кодак» Ф-74, Пурадье и
Вене [43, 44, 48] получили пять различных фракций, молеку-
лярный вес которых был измерен осмометрическим способом.
При этом было установлено, что эта желатина, как и все то-
варные желатины, является смесью нескольких различных
фракций с молекулярным весом от 15 000 до 250 000.

Пурадье и Вене в качестве молекулярной характеристики
использовали вязкость, для чего применили величину приве-
денной вязкости:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \frac{\eta_{уд.} - \eta_0}{\eta_0}, \quad (VI.1)$$

где η — вязкость разбавленного раствора желатины с концен-
трацией c ; η_0 — вязкость растворителя.

Сопоставлением молекулярного веса, измеренного осмомет-
рическим способом, с вязкостью была подтверждена следую-
щая, хорошо известная для линейных полимеров зависимость
между молекулярным весом и приведенной вязкостью:

$$[\eta] = KM^\gamma, \quad (VI.2)$$

где K и γ — постоянные.

Согласно литературным данным [43, 44 и др.], уравнение
(VI. 2) подтверждено также и для растворов желатины как
товарных образцов, так и отдельных фракций. Значение по-
стоянных этого уравнения приведено в табл. 20.

Таблица 20

Значение постоянных уравнений (VI.2) для желатины

Желатина	Сырье	K	γ	Ссылка на литера- турный источник
Фракционированная	Кожа . . .	$1,66 \cdot 10^{-5}$	0,855	[43]
»	Кость . . .	$1,66 \cdot 10^{-5}$	0,855	[43]
»	Свиная кожа* . .	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,740	[44]
Товарная фотожелатина	Кость . . .	$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,855	Данные авторов

* Желатина из свиной кожи обладала изоэлектрической точкой при
рН $\cong 8,8$ в отличие от остальных исследованных желатин, имевших изо-
электрическую точку при рН $\cong 4,7$.

Таким образом, постоянные уравнения (VI.2) зависят от
сырья, из которого получена желатина.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ И ПРЕДЕЛЬНОГО НАПРЯЖЕНИЯ СДВИГА

В основу методики измерения вязкости и предельного напряжения сдвига были положены исследования приложимости уравнения течения пластично-вязкой среды Шведова-Бингама [48а, 49, 50, 51], интегрированного для случая течения в капилляре Букингомом [52], к растворам желатины и фотографическим эмульсиям.

Современная вискозиметрия располагает большим числом приборов для измерения вязкости и предельного напряжения сдвига дисперсных систем. При выборе прибора для проведения измерений вязкости раствора желатины или фотографических эмульсий следует учесть, что эти жидкости легко пенятся и студенеются, а также что дисперсионная среда — вода — легко испаряется, что может оказать влияние на точность измерений. В результате испытания различных конструкций вискозиметров для исследования реологических свойств растворов желатины и эмульсии были выбраны модернизированный вискозиметр Уббелоде [53] и Γ -образный вискозиметр с горизонтальным капилляром [54]. При помощи последнего можно производить измерения вязкости при весьма малых давлениях. Эти конструкции вискозиметров были использованы для особо точных измерений.

Для технических целей были выбраны два вискозиметра: пипеточный вискозиметр НИКФИ [55] и вискозиметр Жимского [56а]. Оба эти прибора удовлетворяют требованиям, которые предъявляются к производственным вискозиметрам.

Модернизация вискозиметра Уббелоде состояла в следующем (рис. 17). На правом колене прибора была установлена воронка 1 для заполнения прибора жидкостью; в левом колене прибора, над и под мерительным шариком 2, были расположены два меньших по объему шарика 3 и 4, предназначенные для предотвращения пенообразования, которое возникает при резком изменении скорости течения жидкости. Конструкция Γ -образного вискозиметра аналогична описанной Фуксом [54]. В результате расчета были выбраны оптимальные размеры капилляров для обоих типов вискозиметров: длина капилляра 7 ± 1 см, радиус от 0,08 до 0,20 см в зависимости от вязкости испытуемой жидкости.

Для вычисления истинной вязкости и предельного напряжения сдвига был использован способ [53], основанный на интегрировании уравнения Шведова-Бингама для случая истечения жидкости через капилляр [52]:

$$Q = \frac{v}{\tau} = \frac{\pi r^4 p}{8\eta l} \left[1 - \frac{4}{3} \frac{2l\theta}{rp} + \frac{1}{3} \left(\frac{2l\theta}{rp} \right)^4 \right], \quad (\text{VI.3})$$

где Q — объемная скорость истечения; τ — время истечения объема v жидкости; η — истинная вязкость; θ — предельное напряжение сдвига; l — длина капилляра; r — радиус капилляра; p — перепад давления на концах капилляра.

Уравнение (VI.3) позволяет определить предельное напряжение сдвига двумя способами. Из уравнения (VI.3) следует, что при $2l\theta/rp=1$ значение $Q=0$. Следовательно, достаточно найти давление начала течения p_0 , чтобы можно было вычислить предельное напряжение сдвига по формуле:

$$\theta_{ст} = rp_0/2l. \quad (VI.4)$$

Однако этот способ неточен и мало удобен, так как начало истечения четко не выявляется и даже его приближенное определение требует длительного наблюдения.

Второй способ исходит из того, что согласно уравнению (VI.3) для сравнительно больших значений избыточного давления p , для которых $2l\theta/rp \ll 1$, зависимость (VI.3) приближается к соотношению:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\pi r^4}{\eta_{пл} l v} \left[p - \frac{4}{3} \frac{2l\theta}{r} \right], \quad (VI.5)$$

являющемуся уравнением асимптоты кривой $p, 1/\tau$. Иными словами, при больших значениях p полученные из эксперимента точки с абсциссами p и ординатами $1/\tau$ должны располагаться на прямой, выражаемой уравнением (VI.5). Эта

прямая, как видно из уравнения, отсекает на оси давлений p отрезок p_1 , равный $8/3 l\theta/r$.

Следовательно, определив графически этот отрезок, можно вычислить предельное напряжение сдвига по формуле:

$$\theta_{д} = \frac{3}{8} \frac{rp_1}{l}. \quad (VI.5a)$$

Вычислив величину предельного напряжения сдвига, можно найти значение истинной вязкости по уравнению (VI.3) из полученных значений давления и продолжительности истечения.

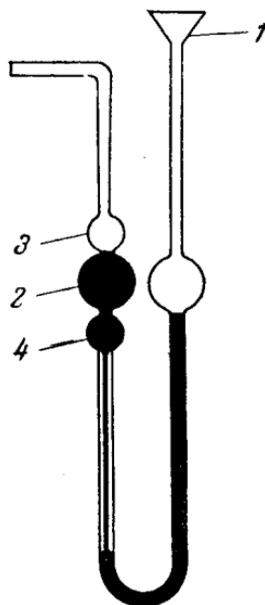


Рис. 17. Модернизированный вискозиметр Уббеллоде.

1 — воронка для заполнения прибора жидкостью; 2 — мерительный шарик; 3 и 4 — шарики для предотвращения пенообразования.

Для получения наибольшей точности надо вычислить вязкость из значений давления p и времени τ для всех измеренных точек. Из полученных значений $p\tau$ выводится среднее арифметическое.

Для практического использования этого способа расчета необходимо иметь две постоянные вискозиметра. Первая постоянная используется для вычисления вязкости, а вторая — предельного напряжения сдвига. Первая постоянная определяется обычным способом при помощи закона Пуазейля по эталонной жидкости, вязкость которой точно известна:

$$K_1 = \frac{\eta_э}{(p\tau)_{\text{ср}}} = \frac{\pi r^4}{8lv}, \quad (\text{VI.6})$$

где $\eta_э$ — вязкость эталонной жидкости; $(p\tau)_{\text{ср}}$ — среднее значение произведения времени истечения на давление, при котором наблюдалось истечение данного объема жидкости; r — радиус капилляра; l — длина капилляра; v — объем истекающей жидкости.

Вторая постоянная предназначена для вычисления предельного напряжения сдвига и определяется геометрическими размерами капилляра, по которому происходит сдвиг жидкости:

$$K_2 = \frac{3}{8} \frac{r}{l}. \quad (\text{VI.7})$$

Вискозиметр для технических целей должен быть простым и удобным для применения. Длительное время для технических целей использовался вискозиметр погружения Жимского, который удовлетворял этим требованиям, но не обладал высокой точностью. В связи с изменением аппаратуры поливных цехов, а также ввиду повышения требований к точности применять вискозиметр погружения стало неудобным. Поэтому нами был предложен пипеточный вискозиметр [55], который хорошо удовлетворяет требованиям, предъявленным к производственному прибору. Устройство последнего предусматривает возможность проведения последовательных измерений и промывку пипетки вискозиметра без извлечения его из термостата.

Прибор состоит из следующих частей (рис. 18): собственно вискозиметра 1, сборного сосуда 5 со штативом, воздухопроводной трубки 6 и трубки сливного сифона 7. Весь прибор помещен в термостат с водой. Собственно вискозиметр представляет собой капиллярную пипетку, состоящую из стеклянной трубки, верхняя часть которой спаяна с приемной воронкой 2;

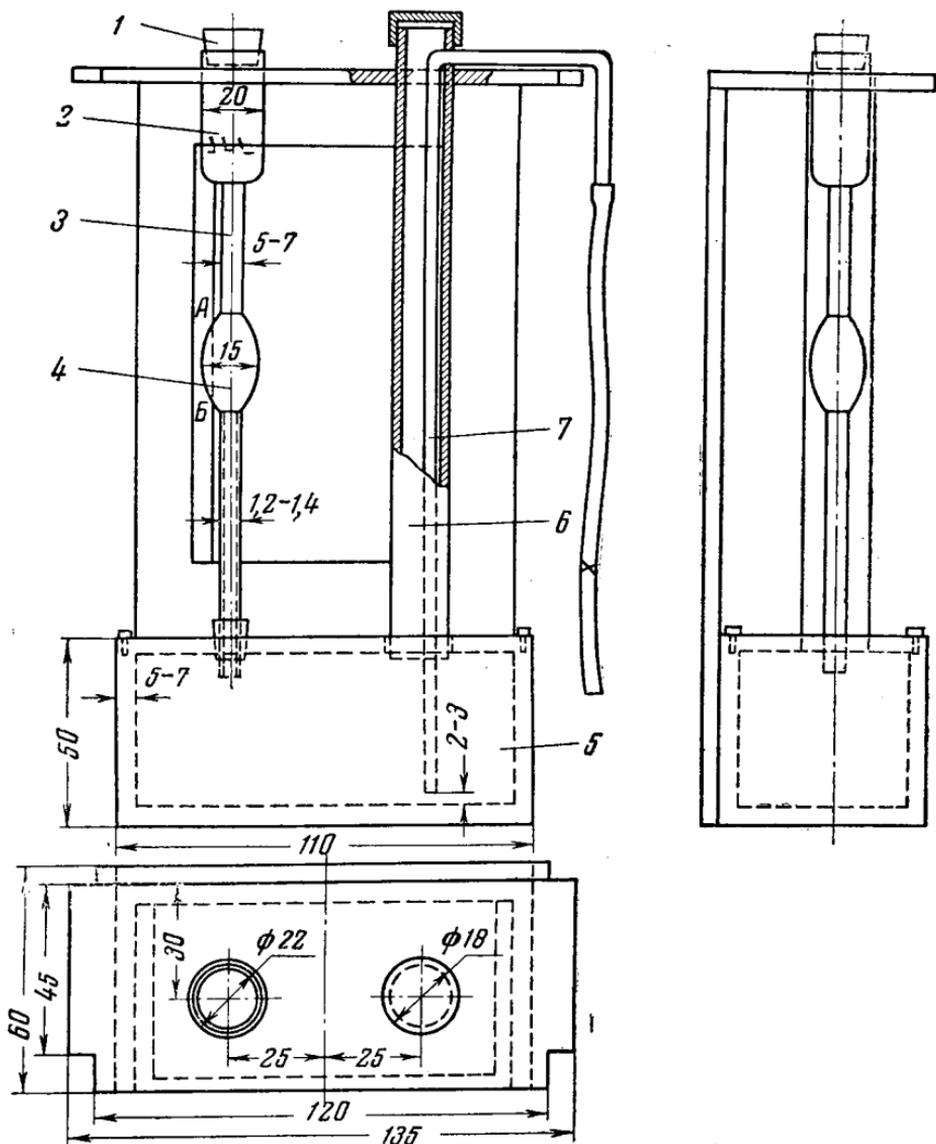


Рис 18. Вискозиметр системы НИКФИ

1 — собственно вискозиметр; 2 — приемная воронка; 3 — соединительная трубка; 4 — измерительный сосуд; 5 — сосуд для сбора жидкости; 6 — трубка для воздуха; 7 — трубка сливного сифона.

последнюю закрывают резиновой пробкой со стеклянным крапом¹. Приемная воронка плавно переходит в соединительную

¹ Стеклянный крап введен в пробку по предложению инж. Шакирова.

трубку 3 и далее в измерительный сосуд 4, имеющий эллипсоидальную форму. Соединительная трубка 3 имеет такие размеры, что при протекании через нее жидкости с максимально допустимой скоростью истечения последняя приобретает температуру термостата, если разность между температурами жидкости и термостата не превышает 5°. Измерительный сосуд 4 имеет метки, служащие для определения объема вытекающей жидкости. Сосуд 4 имеет емкость около 4 мл и спаян с капилляром. Вискозиметрическая пипетка при помощи пробки соединяется с сосудом 5. Последний служит для сбора испытуемой и смывной жидкости. Для выхода воздуха из сборника имеется трубка 6, внутри которой проходит стеклянная трубка 7 сливного сифона, имеющая Г-образную форму. Сифон оканчивается резиновой трубкой с зажимом и служит для эвакуации жидкости из сборника.

Прибор калибруется при помощи эталонной жидкости. По времени истечения испытуемой жидкости из прибора и его постоянной вычисляют вязкость. Испытания показали, что предложенный прибор вполне соответствует своему назначению технического вискозиметра.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Для измерения поверхностного натяжения были использованы два наиболее удобных способа: для лабораторного измерения — метод отрыва пластинки, для технического — капиллярный. Оба эти метода прошли многолетнюю апробацию и показали свои положительные свойства. При выборе метода отрыва пластинки мы учитывали, что этот способ измерения в известной степени воспроизводит вытягивание подложки из кюветы при поливе и поэтому представляет для нас особый интерес. Первые сведения о применении метода отрыва имеются в работах Гей-Люссака и позднее Галлемкампа [56]. Эти авторы производили отрыв от поверхности жидкости горизонтальной пластины. Вильгельми [57] существенно видоизменил способ, заменив горизонтальную пластинку вертикальной. При проведении измерений на этом приборе необходимо устранить влияние уноса жидкости на пластинке.

В некоторых исследованиях измерения поверхностного натяжения [58, 59] установлено, что отрывающее усилие достигает максимума несколько ранее отрыва пластинки, и поэтому считают более целесообразным измерять эту максимальную величину [59]. Как показали недавние [60, 61] исследования, метод измерения усилия вытягивания вертикальной пластинки из жидкости позволяет измерять поверхностное натяжение с точностью до 0,01 *дин/см*.

Элементарная теория этого метода, применяемая для расчета поверхностного натяжения, устанавливает, что усилие отрыва равно произведению поверхностного натяжения на полный периметр смачивания пластинки (в горизонтальной проек-

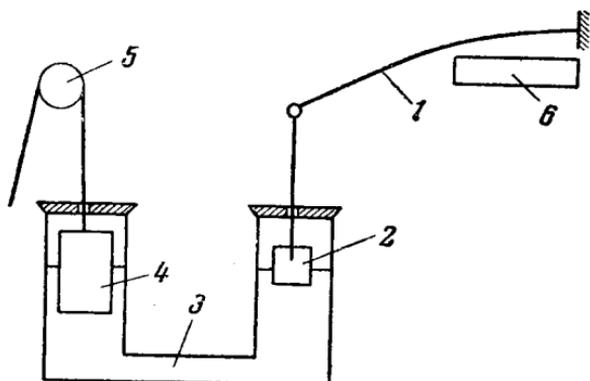


Рис. 19. Прибор для измерения поверхностного натяжения

1 — упругий стержень; 2 — пластинка; 3 — U-образный сосуд; 4 — погружающийся цилиндр; 5 — подъемный механизм; 6 — микроскоп.

ции); отсюда следует, что поверхностное натяжение будет равно

$$\sigma = \frac{p}{2(a + b)}, \quad (\text{VI.8})$$

где σ — поверхностное натяжение; a — ширина пластинки; b — ее толщина; p — усилие отрыва.

Таким образом, измерив величину p -силы отрыва, можно определить поверхностное натяжение жидкости.

Нами предложено следующее устройство прибора [62]. Последний представляет собой U-образный сосуд 3 (рис. 19), у которого каждое колено имеет диаметр около 4—5 см. Одно колено сосуда служит для проведения отрыва пластинки 2 от жидкости, а второе — для изменения уровня жидкости в сосуде. Это изменение производится специальным устройством, погружающимся цилиндром 4. Последний при помощи подъемного механизма 5 может плавно перемещаться по вертикали, изменяя при этом уровень жидкости в сосуде. Отрыв пластинки производится упругим стержнем или пружиной 1, обладающей чувствительностью до 0,1 мг. Для отрыва производится постепенное снижение уровня жидкости в U-образном сосуде при помощи вытаскивания из жидкости наполовину погруженного в нее цилиндра 4. Для отсчета возникающей при этом деформации стержня служит микроскоп 6. Прибор термостатируется.

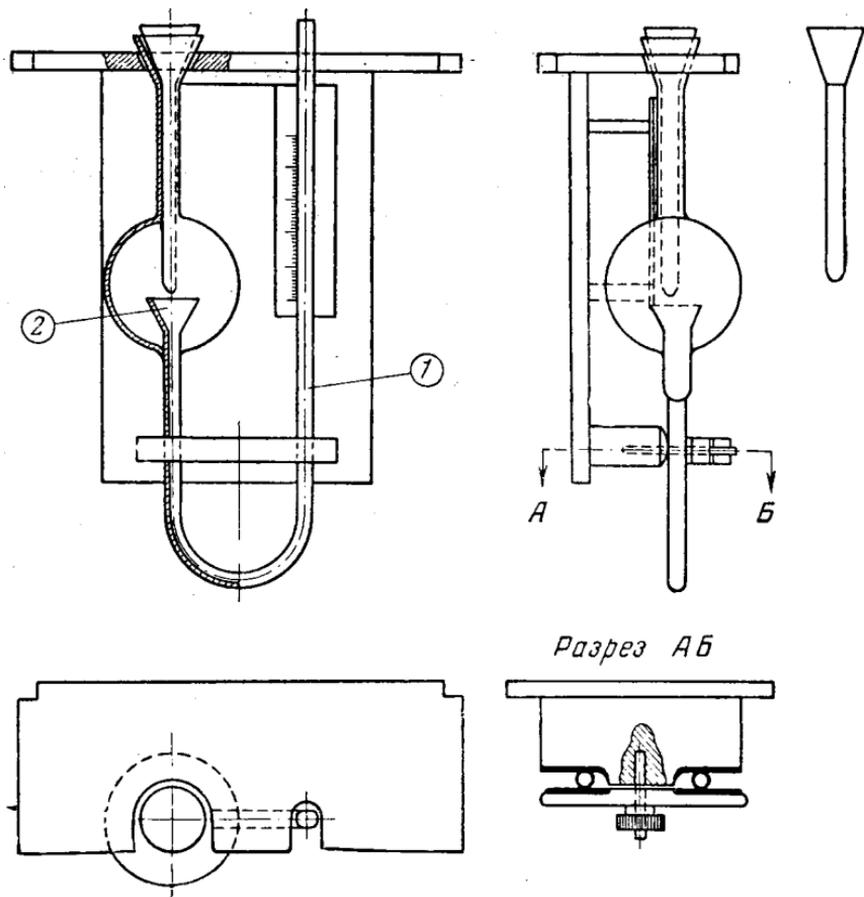


Рис. 20. Прибор для измерения поверхностного натяжения капиллярным методом.

1 — капилляр; 2 — воронка.

Для измерения в U-образный сосуд наливают произвольный объем жидкости при нахождении цилиндра 4 в нижнем положении. После этого пластину 2 погружают на некоторую глубину в жидкость. При постепенном снижении уровня жидкости в сосуде, производимом подъемом поплавка при помощи устройства 5, наблюдают момент, при котором упругий стержень 1 оторвет пластину. Отсчет его деформации производится при помощи микроскопа. Следовательно, поверхностное натяжение будет равно

$$\sigma = \frac{m\Delta h}{2(a+b)}, \quad (\text{VI.9})$$

где Δh — разность отсчетов по микроскопу до отрыва и после отрыва; m — цена деления микроскопа в динах.

Предложенный прибор позволяет измерять поверхностное натяжение с точностью до $0,1$ *дин/см*, что превышает точность, требуемую для наших целей.

Второй прибор для измерения поверхностного натяжения построен на принципе капиллярного подъема. Теория такого прибора достаточно подробно рассмотрена в ряде работ [58], поэтому здесь ее обсуждать нецелесообразно. Капиллярный метод используется для технических целей, так как он прост в эксплуатации, дает достаточную точность и хорошую воспроизводимость результатов.

Прибор для измерения поверхностного натяжения [63] представляет собой U-образную капиллярную трубку (рис. 20), на одном колене которой установлена сливная воронка, предназначенная для автоматического получения начального уровня жидкости. Произведя отсчет капиллярного подъема выше этого уровня, легко находят искомое поверхностное натяжение. Устройство прибора ясно из рисунка. Прибор калибруется при помощи эталонной жидкости, по которой устанавливают его постоянную.

ИЗМЕНЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ЖЕЛАТИНЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

Задача правильного построения производственного процесса требует знания основных закономерностей изменения вязкости и предельного напряжения сдвига под действием таких факторов, как концентрация желатины и серебра в эмульсии, ее температура, введение различных технологических добавок и т. д.

Эти зависимости были изучены в ряде работ, из которых некоторые носили прикладной характер, но большинство решало задачи познавательные.

К одной из первых работ относятся исследования Левитеса [64], проведенные в течение 1901—1910 гг. в химической лаборатории Института экспериментальной медицины (Петербург), по образованию студней желатины и агара, а также по изучению влияния последующего плавления студней на их механические свойства. При этом было изучено влияние концентрации растворов, температуры и различных примесей на их вязкость. Так, например, Левитес приходит к выводу, что концентрационная зависимость удельной вязкости для разбавленных растворов желатины выражается линейным уравнением

$$\eta = 1 + ac \tag{VI.10}$$

а для концентрированных-экспоненциальной согласно уравнению Аррениуса:

$$\eta = K^c, \quad (\text{VI.11})$$

где a и K — постоянные, c — концентрация.

Эти два уравнения являются первыми концентрационными зависимостями вязкости для растворов не только желатины, но и коллоидных систем.

К числу первых обстоятельных работ по исследованию вязкости желатины относятся работы Шредера [65] и Гокуна [66], которые в настоящее время имеют, однако, чисто исторический интерес.

Вопросами изменения вязкости в зависимости от ряда факторов занимались многие исследователи, в результате чего были получены выводы частного характера, а также и более общие, но не представляющие интереса для рассматриваемого вопроса.

После Левитеса [64] Люерс и Шнейдер [67], основываясь на уравнении аномальной вязкости, предложенном Гессом, дают следующую формулу для выражения концентрационной зависимости вязкости:

$$\eta_c = \eta_0 [1 + k\varphi + k_1\varphi^n], \quad (\text{VI.12})$$

где k , k_1 и n — постоянные; η_0 — вязкость растворителя; η_c — вязкость раствора.

Другие авторы [68, 69 и др.] подтвердили выводы Левитеса о том, что разбавленные растворы желатины (от 0,02 до 0,12%) дают линейную зависимость вязкости от концентрации, а концентрированные — более сложную. Папков [70] дает следующее уравнение концентрационной зависимости вязкости растворов желатины:

$$\lg \eta = Kc^\alpha. \quad (\text{VI.13})$$

где K и α — постоянные; c — концентрация.

Позднее Шувалов [71] подтвердил, что растворы желатины с концентрацией от 4 до 20% подчиняются концентрационному уравнению Аррениуса (VI. 11), предложенному ранее и Левитесом, причем по измерениям этого автора постоянная K уравнения были равны для образцов желатины: 1—0,0964; 2—0,1082.

Шувалов наблюдал изменение постоянной K при различных рН раствора и высказал предположение, что K зависит от молекулярного веса желатины.

Нами был исследован вопрос о концентрационной зависимости вязкости растворов желатины. Вязкость 15 образцов желатины с концентрацией от 0,05 до 14% измерялась в капиллярных вискозиметрах при различных избыточных давлениях. Вязкость и предельное напряжение сдвига как в этой работе, так и в следующих определялись по описанной методике по уравнению Букингема. Полученные при этом величины вязкости представлены на рис. 21 в системе координат $c - \lg \eta$. Обработкой полученных экспериментальных данных было установлено, что в рассматриваемом интервале величин между вязкостью и концентрацией существует следующая зависимость:

$$\lg \eta_c = \lg \eta_0 + Kc. \quad (\text{VI.14})$$

Это уравнение легко приводится к виду:

$$\eta_c = \eta_0 e^{Kc}, \quad (\text{VI.15})$$

где η_c — вязкость раствора при концентрации c ; η_0 — вязкость растворителя; K — постоянная.

При этом η_0 — отрезок на оси ординат, отсекаемый кривой $\lg \eta = f(c)$, а K — угловой коэффициент полученной прямой.

Таким образом, концентрационная зависимость вязкости растворов желатины с концентрацией от 0,5 до 14% подчиняется концентрационному уравнению Аррениуса. Значение постоянной K этого уравнения приведено в табл. 21 и сопоставлено со средним молекулярным весом (M_{Bcp}) образцов товарной фотожелатины.

Таблица 21

Значение постоянной K концентрационного уравнения Аррениуса в связи со средним молекулярным весом желатины

№ образца желатины	M_{Bcp}	K_{35}
7	59 000	0,137
9	92 000	0,167
6	130 000	0,165
13	145 000	0,165

Из приведенных данных следует, что между молекулярным весом желатины и постоянной концентрационного уравнения Аррениуса K существенной зависимости не наблюдается.

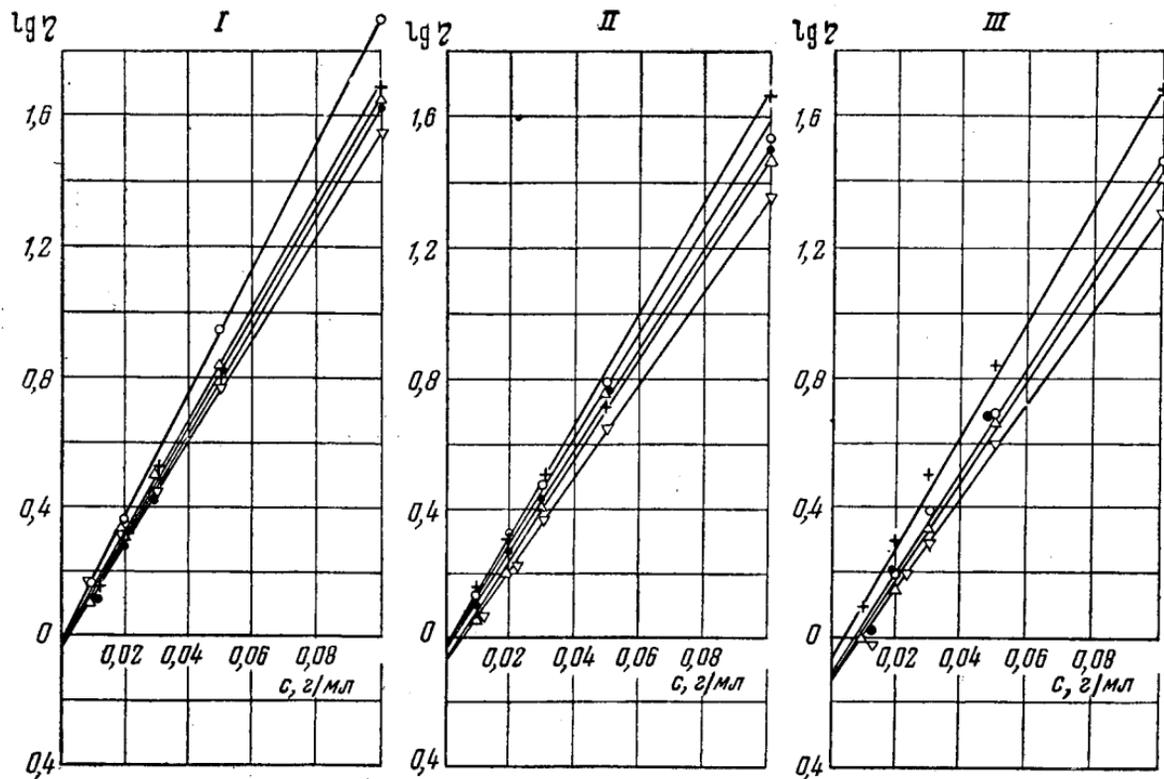


Рис. 21. Концентрационная зависимость вязкости растворов желатины.

I—30°; II—35°; III—40°. Образец желатины: Δ —8; \circ —11; $+$ —7; ∇ —10; \bullet —9

Влияние концентрации серебра в эмульсии представляет значительный интерес для вопросов технологии полива, особенно если учесть возможности широкого изменения содержания серебра при производстве фотографической эмульсии с выделением твердой фазы, что позволяет резко изменять соотношение желатины к серебру (ρ^*). Как было показано [72], галоидное серебро является активным наполнителем в фотографической эмульсии, который оказывает существенное влияние на вязкие и адсорбционные свойства эмульсии. В табл. 22 приведены данные об изменении вязкости и предельного напряжения сдвига расплавленной и застуженной эмульсии в зависимости от соотношения количества желатины и серебра (коэффициент ρ^*).

Таблица 22

Влияние удельного содержания желатины на пластично-вязкие свойства эмульсии

5 %-ный раствор желатины			10 %-ный раствор желатины			
Отношение желатина:серебро	вязкость, сантипуазы	Предельное напряжение сдвига (раствор-студень), дин·см ⁻²	Отношение желатина:серебро	вязкость сантипуазы	Предельное напряжение сдвига (раствор-студень) дин·см ⁻²	
0,2	8,3	6,2 825	0,2	27,1	10,8	2300
0,5	5,6	3,1 660	0,5	24,8	7,7	2000
1,0	5,6	0,2 660	1,0	22,5	6,2	1500
2,0	5,6	0,2 600	2,0	22,5	6,2	1500
4,0	5,2	0,2 600	4,0	22,8	4,65	1500
Желатина	5,2	0,2 600	Желатина	18,3	3,1	1500

Таким образом, по мере увеличения концентрации серебра в эмульсии при неизменной концентрации желатины возрастают вязкость и предельное напряжение сдвига эмульсий (расплавленной и студня). Можно предполагать, что повышенные упругих свойств эмульсий с малым ρ^* обусловлено понижением содержания в них желатины, что приводит к потере эмульсией своих пластично-вязких свойств.

Температурная зависимость вязкости водных растворов желатины была довольно подробно рассмотрена в ряде работ, однако до настоящего времени не имеется общепризнанной формулы, для выражения ее.

Для оценки температурной зависимости вязкости предложены различные зависимости [56а, 73, 74]. К. С. Богомолов¹

¹ Цитировано по М. И. Шору [56а].

предложил следующую эмпирическую формулу температурной зависимости вязкости растворов желатины и фотографической эмульсии для температур от 30 до 40°:

$$\eta_t = B(t - t_c)^{-\frac{1}{2}}, \quad (\text{VI.16})$$

где η — вязкость раствора желатины при температуре t ; B — постоянная, зависящая от свойств желатины; t_c — температура студения, определяемая по эмпирическому уравнению:

$$t_c^{\text{ж}} = 22,8 + 0,13 \eta_{39}, \quad (\text{VI.17})$$

где η_{39} — вязкость при температуре 39°.

Шор с сотрудниками [56а] провел исследование температурной зависимости вязкости растворов желатины и фотографических эмульсий в том же температурном интервале, т. е. 30—40°, и на основании полученных данных предложил следующую формулу температурной зависимости:

$$\eta_{t_1} = \eta_{t_2} 10^{K(t_2 - t_1)}, \quad (\text{VI.18})$$

где η — вязкость при температуре, соответствующей индексу; t_1 и t_2 — две температуры раствора желатины; K — постоянная.

Значение постоянной K оказалось не зависящим от ранее произведенного дубления раствора желатины.

Проведенные нами опыты [53], а также данные, полученные Шором [56а] позволяют представить температурную зависимость вязкости семейством кривых, приведенных на рис. 22, на котором охвачен диапазон температура от 26 до 40°.

В результате обработки полученных экспериментальных данных было установлено, что в рассматриваемом интервале величин между температурой и вязкостью существует следующая зависимость:

$$\lg \eta_t = A + B(t - t_0)^{-\frac{1}{2}}, \quad (\text{VI.19})$$

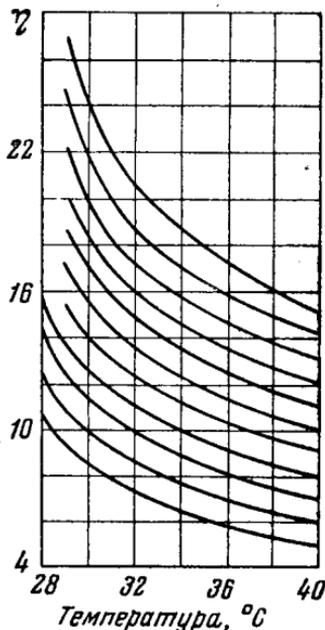


Рис. 22. Семейство кривых температурной зависимости вязкости фотожелатины.

где B — постоянная величина; A — постоянная для данной концентрации желатины, очевидно характеризующая степень ее агрегации. Можно предполагать, что постоянная t_0 является величиной, характеризующей температуру студения. Небольшой диапазон, в котором эта величина изменяется, позволяет рассматривать ее в уравнении (VI.19) как постоянную.

На рис. 23 дана температурная зависимость вязкости, построенная в системе координат $(t - t_0)^{-\frac{1}{2}} - \lg \eta_t$. Это построение, во-первых, показывает правильность формулы (VI.19) и, во-вторых, позволяет вычислить значение постоянных A и B . Из этих данных следует, что $B=0,44$. Постоянная A является функцией вязкости при 40° , приведенной на рис. 24.

Величина A может быть представлена как логарифм вязкости при бесконечно высокой температуре: $A = \lg \eta_0$. Тогда уравнение (VI. 19) примет вид:

$$\eta_t = \eta_0 c^{B(t-t_0)^{-\frac{1}{2}}} \quad (\text{VI.20})$$

Изменение вязкости с температурой сопровождается изменением предельного напряжения сдвига. Температурное изменение предельного напряжения сдвига дано в табл. 23.

Таблица 23

Температурное изменение предельного напряжения сдвига

Предельное напряжение сдвига раствора желатины, <i>дин/см²</i>							
температура, °C	концентрация раствора			температура, °C	концентрация раствора		
	3%	7%	10%		5%	7%	10%
Образец 1				Образец 2			
35	—	—	5,0	35	—	—	2,8
30	9,0	10,9	27,5	30	2,8	3,9	5,8
29	—	19,2	—	28	3,2	7,1	8,2
28	17,1	33,4	—	27	3,9	17,8	28,5
				26	8,2	—	—

Существенное влияние на величину наноса эмульсии оказывает изменение вязкости во времени, так как это изменение приводит к получению различного наноса не только в пределах одного синтеза эмульсии, но и одной оси. Такое нарушение вызывает изменение фотографических свойств и цветового баланса.

На рис. 25 и 26 приведены характерные кривые изменения вязкости и предельного напряжения сдвига во времени. Можно предполагать, что этот процесс проходит в три стадии.

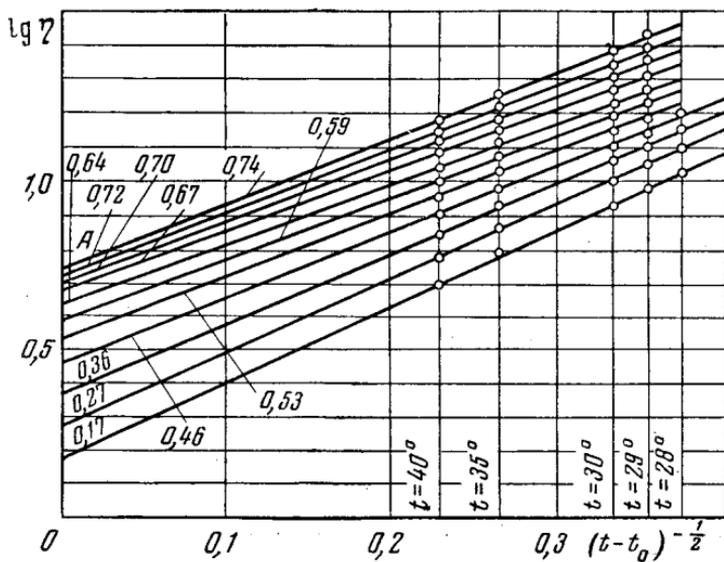


Рис. 23. Температурная зависимость вязкости растворов фотожелатины в системе координат $(t-t_0)^{-1/2}$ и $\lg \eta$.

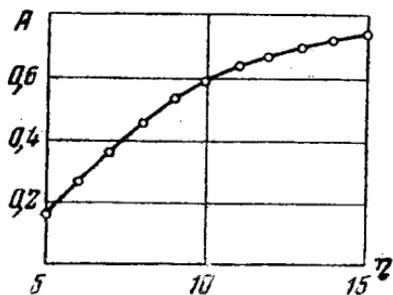


Рис. 24. Изменение постоянной A в уравнении (VI, 19) в зависимости от вязкости при температуре 40° .

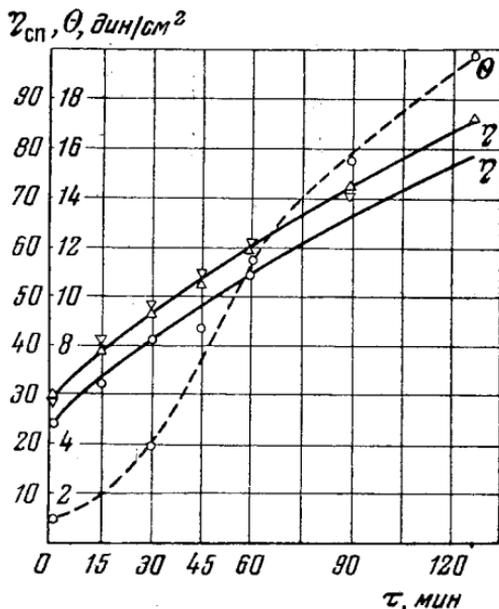


Рис. 25. Изменение вязкости и предельного напряжения сдвига во времени.

∇ — $p = 10$ см вод. ст.; Δ — $p = 40$ см вод. ст.; \circ — $p = 100$ см вод. ст.

В первой из них в результате выстаивания раствора желатины при температуре ниже 35° происходит агрегирование ее молекул, что приводит к наблюдаемому росту вязкости. Этот процесс хорошо выражается зависимостью типа (VI.15), обоснование которой для частного случая приводится на рис. 26. В этой стадии возникают локальные связи между молекулами желатины, что приводит также к росту предельного напряжения сдвига.

Вторая стадия сопровождается более интенсивным ростом локальных связей, что приводит к тиксотропии и началу гелеобразования. Так, например, в работе Родолфа и Шинье [75] наблюдается рост модуля упругости сдвига G для растворов желатины различной концентрации в течение 5 суток при температуре 10—12°. В табл. 24 приведены некоторые данные из этой работы.

Таблица 24

Изменение модуля упругости раствора желатины во времени

Продолжительность выстаивания, сутки	Модуль сдвига (дин/см^2) для растворов желатины с концентрацией:		
	0,6%	0,425%	0,2%
1	159	—	0
2	1276	627	0
3	1850	893	0
4	2160	1026	0
5	—	1138	0,72

Третья стадия выстаивания завершает процесс, так называемого произвольного студенения, в результате которого возникает гель с устойчивыми межмолекулярными связями.

В своих исследованиях Пурадье и Вене [43, 44] установили зависимость между температурой перехода золя в гель, соответствующей температуре студенения и молекулярным весом; эта зависимость может быть выражена формулой:

$$T = A - \frac{B}{M^\alpha}, \quad (\text{VI.21})$$

где A , B и α — постоянные.

До настоящего времени является спорным наличие зависимости между молекулярным весом желатины и упругостью ее студня. Ферри [76, 77a] приводит экспериментальные данные в пользу существования такой зависимости. Стенсбай, Саундерс и др. [77] приводят противоположные экспериментальные результаты.

Следует признать правильным наличие влияния молекулярного веса на упругость студня желатины лишь до определенной максимальной его величины. Естественно, что если молекулярный вес не достигает требуемого минимума, то он будет оказывать влияние на упругость студня, так как это

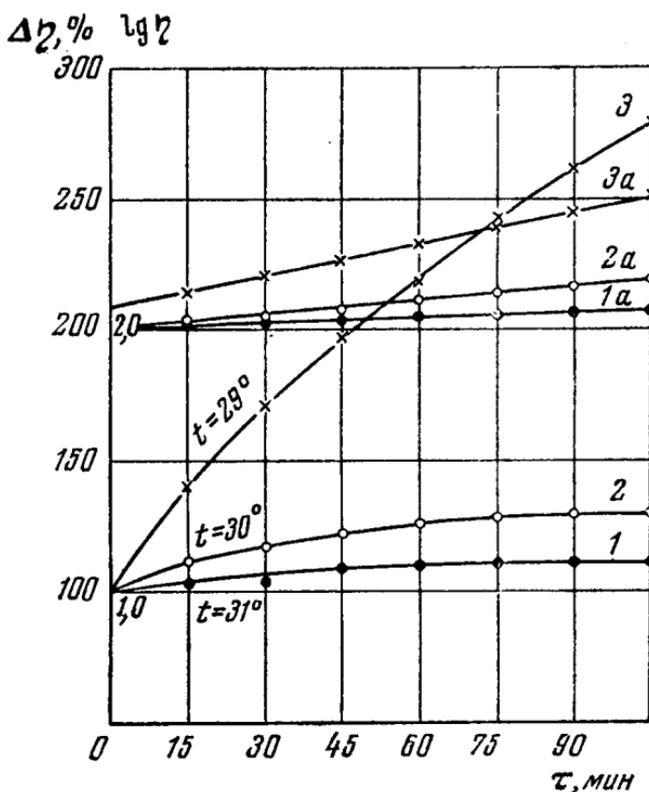


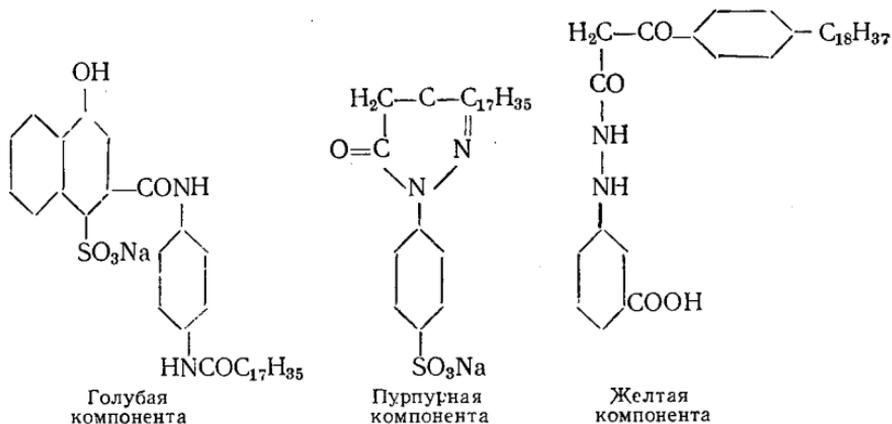
Рис. 26. Изменение вязкости во времени.

1 — при температуре 31°; 2 — при 30°; 3 — при 29°; кривые с индексом *a* дают аналогичные значения в полулогарифмической системе координат.

связано с изменением длины цепи молекулы желатины и соответственно с числом участков, при помощи которых возникают межмолекулярные связи. Так, например, Ферри [77a] считает, что при застуденении желатины с молекулярной массой 80 000 имеется от 6 до 10 таких участков, при молекулярном весе 20 000 число их уменьшается до двух и желатина плохо студенится.

Особый интерес представляет рассмотрение вопроса о влиянии на реологические свойства растворов желатины по-

верхностно-активных веществ, которые имеют большое распространение в технологии производства светочувствительных материалов. Так, например, цветные компоненты, при помощи которых получают цветное изображение, смачиватель и т. д., при добавлении их к растворам желатины вызывают увеличение их вязкости в ряде случаев более чем в тысячу раз. Это интересное явление было нами подробно исследовано [29, 82] на цветных компонентах, имеющих формулы:



Действие цветных компонент на вязкость представлено графически на рис. 27. Каждая кривая соответствует определенной весовой концентрации желатины в растворе (после введения компоненты) при температуре опыта 35°. Для объяснения столь резкого влияния поверхностно-активных добавок на вязкость растворов желатины необходимо предположить, что при этом происходит изменение формы макромолекулярных цепей последних.

Для исследования вязкости растворов желатины может быть использовано уравнение вязкости Эйнштейна для дисперсной системы, содержащей сферические частицы:

$$\eta = \eta_0(1 + k\varphi), \quad (\text{VI.22})$$

где η_0 — вязкость до введения в нее частиц; η — то же после введения частиц; φ — отношение суммарного объема частиц к объему всей среды; k — числовой коэффициент, равный по Эйнштейну 2,5.

Липатов [42] использовал уравнение Эйнштейна при исследовании вязкости растворов желатины и установил при этом, что экспериментальные величины коэффициента k в пять раз превышают его теоретическое значение. Липатов это объяснил тем, что молекула желатины в растворе имеет несферическую форму, т. е. формула Эйнштейна может быть использована

для растворов желатины только при условии учета влияния формы ее молекулы на вязкость раствора.

В нашей работе [29] использовано уравнение вязкости Эйнштейна в видоизмененной форме. Формула Эйнштейна верна при условии малости φ , т. е. когда $\varphi \ll 1$. Однако ее можно рассматривать как дифференциальную и применять к случаю, когда исходный растворитель уже содержит взвешенные частицы с объемной концентрацией φ , с целью подсчитать увеличение вязкости, происходящее вследствие прироста φ на величину $d\varphi$, т. е.

$$d\eta = \eta_0 k d\varphi, \quad (\text{VI.23})$$

или, интегрируя, получаем:

$$\eta = \eta_0 e^{-k\varphi}, \quad (\text{VI.24})$$

т. е. уравнение Аррениуса.

Для частиц несферической формы из общих соображений следует, что коэффициент k в (VI. 22) должен иметь иное значение, большее 2,5. Для случая, когда частицы имеют вытянутую форму, близкую к эллипсоиду вращения, может быть применена формула Симха [79]:

$$k = \frac{f^2}{15 \left[\ln(2f) - \frac{3}{2} \right]} + \frac{f^2}{5 \left[\ln(2f) - \frac{1}{2} \right]} - \frac{14}{15}, \quad (\text{VI.25})$$

где f — отношение большей оси эллипсоида (b) к малой (a), характеризующее вытянутость молекулы.

Формула (VI.24), как было показано ранее, хорошо применима к растворам желатины, в том числе содержащим цветные компоненты [29, 70, 71 и др.], т. е. растворы желатины, согласно сделанному предположению, ведут себя подобно взвеси частиц определенной формы.

Малость объемных концентраций цветных компонент, способных вызвать значительное изменение вязкости, а следова-

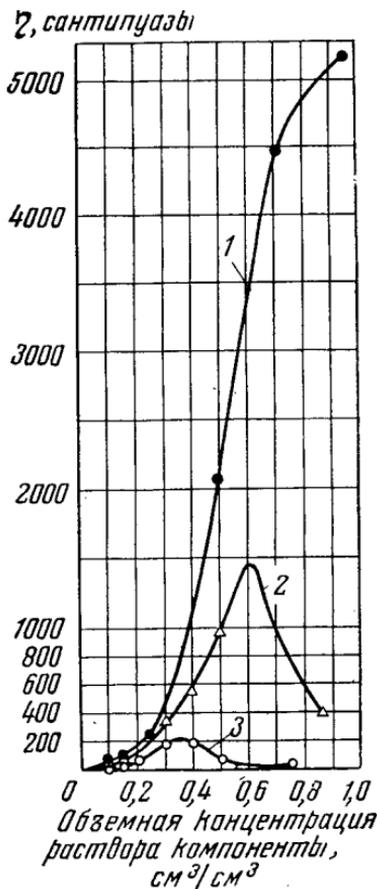


Рис. 27. Изменение вязкости растворов желатины при добавлении голубой компоненты:

1 — 6%-ный раствор желатины; 2 — то же 5%-ный; 3 — то же — 4%-ный.

тельно, и величины k , указывает, во-первых, на то, что механизм их действия, очевидно, имеет адсорбционный характер; во-вторых, на то, что в результате адсорбции, или точнее связывания цветных компонент частицами желатины, форма последних значительно меняется, делаясь более вытянутой. Непрерывное изменение формы цепей вследствие внутримолекулярного теплового движения здесь не рассматривается, так как этот фактор приводит только к тому, что вместо определенной формы, одинаковой для всех частиц, следует говорить о некоторой средней форме и о среднем значении параметра вытянутости и коэффициента k . Таким образом, предположим:

$$k = f(\Gamma), \quad (\text{VI.26})$$

где Γ — количественная мера адсорбции, $f(\Gamma)$ — некоторая функция от Γ . Так как в рассматриваемом случае — раствора желатины — величина адсорбируемой поверхности неизвестна и даже само понятие поверхности раздела частица желатины — дисперсионная среда является условным, то под Γ следует разуметь адсорбцию или точнее сорбцию цветной компоненты на 1 г желатины. Так как цветная компонента является соединением с высокой поверхностной активностью, то при не слишком малых значениях концентрации желатины c (в $\text{см}^3/\text{см}^3$) раствора можно считать, что практически вся компонента сорбируется, и количеством ее, остающимся в объеме, можно пренебречь. По этому вместо (VI.26) можно написать

$$k = f\left(\frac{c_1}{c}\right), \quad (\text{VI.27})$$

где c_1 — концентрация компоненты, откуда получается следующий закон вязкости:

$$\eta = \eta_0 c^{cf\left(\frac{c_1}{c}\right)}. \quad (\text{VI.28})$$

Для проверки правильности приведенных рассуждений было использовано уравнение (VI.28), переписанное в виде

$$\frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta_0} = f\left(\frac{c_1}{c}\right). \quad (\text{VI.29})$$

Имея величины вязкости, приведенные на рис. 27 для различных значений концентраций как желатины c , так и цветной компоненты c_1 , выражаем функциональную зависимость (VI.28) графически. С этой целью по оси абсцисс откладываем отношение $\frac{c}{c_1}$, а по оси ординат $\frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta_0}$.

В случае правильности наших представлений в результате должна получиться единая кривая для любых не слишком малых значений концентрации желатины c и не слишком больших значений концентрации цветной компоненты c_1 . На рис. 28, 29 и 30 приведены экспериментальные результаты, которые

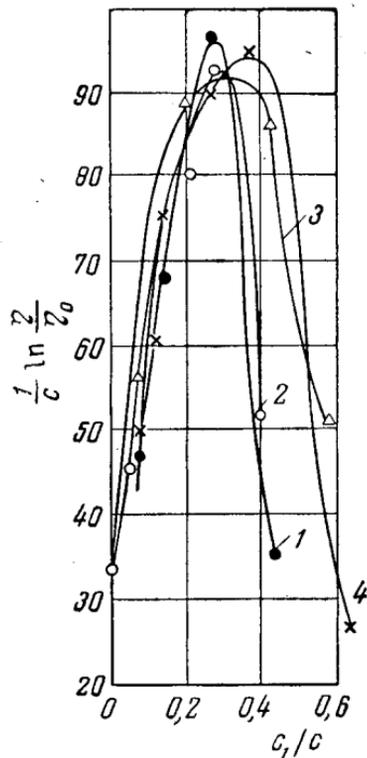


Рис. 28. Изменение удельной вязкости растворов желатины с добавлением голубой компоненты:

1 — 10%-ный раствор желатины; 2 — то же, 8%-ный; 3 — то же, 6%-ный; 4 — то же, 4%-ный.

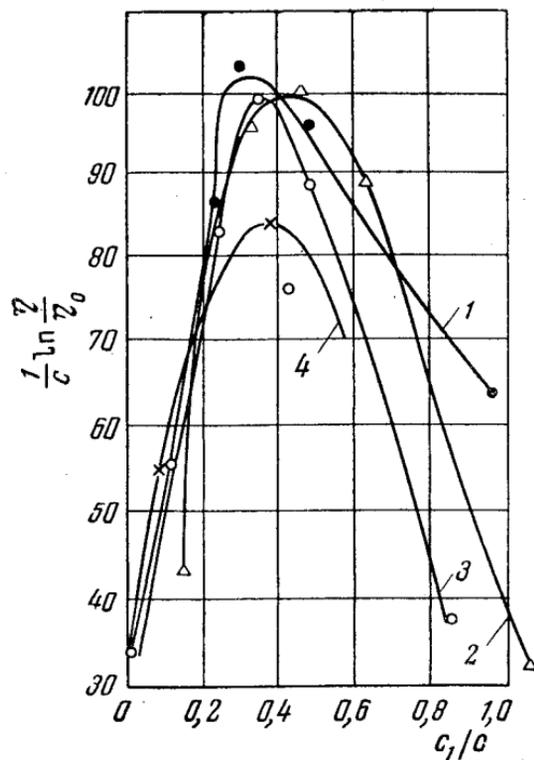


Рис. 29. Изменение удельной вязкости растворов желатины при добавлении пурпурной компоненты.

1 — 4%-ный раствор желатины; 2 — то же, 6%-ный; 3 — то же, 8 %-ный; 4 — то же, 10%-ный.

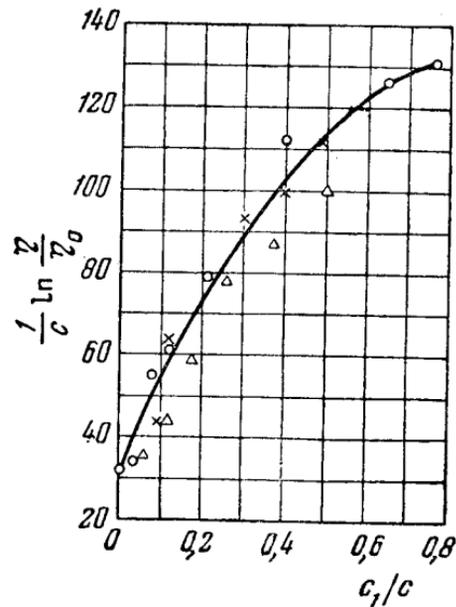


Рис. 30. Изменение удельной вязкости растворов желатины при добавлении голубой компоненты.

x — 6%-ный раствор желатины; o — то же, 5%-ный; Δ — то же, 4%-ный.

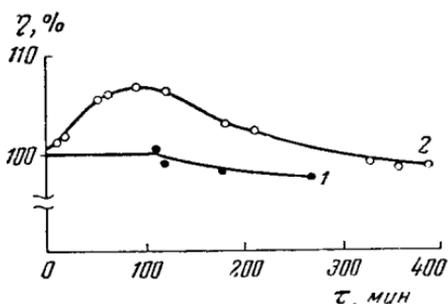


Рис. 31. Изменение во времени вязкости 8,25%-ного раствора желатинины в смеси с голубой компонентой (9 мл/л 50%-ного раствора) при температуре 33°.

1 — чистый раствор желатинины; 2 — раствор желатинины + компонента.

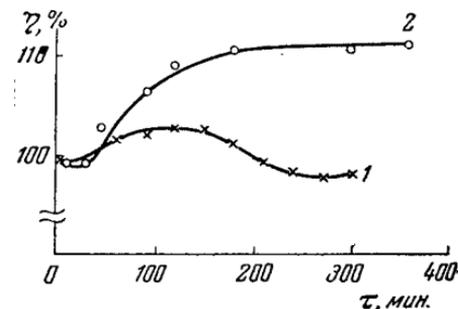


Рис. 32. Изменение во времени вязкости 8,25%-ного раствора желатинины в смеси с голубой компонентой (9 мл/л 50%-ного раствора) при температуре 33°.

1 — чистый раствор желатинины; 2 — раствор желатинины + компонента.

подтверждают справедливость предложенной теории в указанных границах.

Используя полученные результаты, представленные графически на рис. 27, из уравнения (VI.29) или (VI.22) получаем

$k_0 = 35$ и $k_{\text{макс}} = 110$, где k относится к форме цепей желатинины в отсутствие компонента; $k_{\text{макс}}$ — максимальное значение k в присутствии компонента. Отсюда, пользуясь уравнением Симха, получаем $f = 19$ и $f_{\text{макс}} = 38$ с аналогичным смыслом индексов. Такие же результаты получены и для других компонент.

При добавлении к желатинине или фотографической эмульсии поверхностно-активных добавок наблюдается увеличение ее агрегации при выстаивании. Так, например, на рис. 31 и 32 приведена кривая изменения вязкости при добавлении голубой компоненты к двум образцам желатинины. Из приведенных данных следует, что каждая желатинина обнаруживает совершенно индивидуальный характер поведения. На рис. 33 приведены аналогичные данные по влиянию на вязкость и пре-

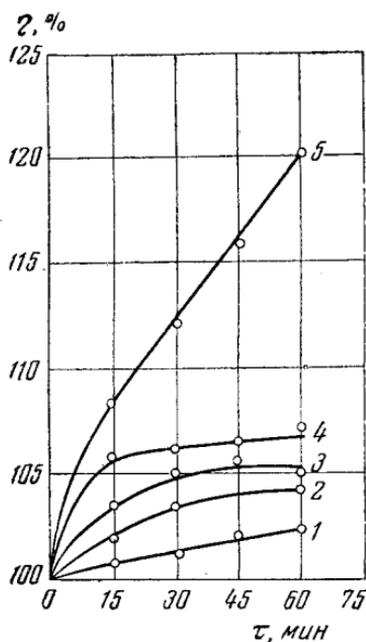


Рис. 33. Изменение во времени вязкости раствора желатинины и матирующей смеси.

1 — при температуре 33°; 2 — при 32,5°; 3 — при 31,5°; 4 — при 31°; 5 — при 30°.

дельное напряжение сдвига растворов желатины и ее изменению во времени при добавлении матирующей смеси¹. Эти величины получены для различных температур.

Как следует из этих наблюдений, добавление матирующей смеси приводит к созданию структуры, которая увеличивает предельное напряжение сдвига и вязкость раствора.

Из рассмотрения всех экспериментальных материалов следует, что при добавлении к растворам желатины и фотографическим эмульсиям веществ, влияющих на состояние молекулы желатины (цветные компоненты, смачиватели, матирующая смесь и т. д.), происходит изменение формы этой молекулы, а при их выстаивании во времени происходит агрегация молекул; в результате этих процессов изменяются вязкость и предельное напряжение сдвига.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЗАМЕНЫ ЖЕЛАТИНЫ В ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

При изготовлении фотографических слоев желатина завоевала широкое признание и распространение. Это обстоятельство обусловлено тем, что желатина обладает рядом важных для фотографических эмульсий химических, коллоидных и физико-химических свойств. Прежде всего она является фотографически активной средой вследствие присутствия в ней микропримесей, которые обеспечивают эмульсии общую чувствительность. Вследствие своей поверхностной активности желатина хорошо адсорбируется на микрокристаллах галогенидов серебра, предотвращая их коалесценцию (слипание), но не оказывая влияния на их рост в процессе физического созревания. Одновременно, повышая вязкость среды, желатина замедляет седиментацию микрокристаллов галогенидов серебра. Эти свойства желатины собственно и позволили получить фотографическую эмульсию или точнее суспензию галогенида серебра. Способность желатины образовывать студни позволила создать простую и удобную технологию нанесения эмульсии на подложку, а ее хорошая набухаемость сделала слои легко доступными для проявляющих и фиксирующих веществ.

Однако наряду с этими исключительными достоинствами желатина создает в фотографических эмульсиях ряд суще-

¹ Матирующая смесь — это взвесь серноокислого бария в водо-глицериновом растворе, которая добавляется к фотографическим эмульсиям при производстве матовых фотографических бумаг.

ственных недостатков, с особой силой проявившихся при изготовлении современных светочувствительных материалов, к которым предъявляются не только высокие требования по фотографическим показателям и их стабильности, но и в отношении ряда других их свойств (физико-механических, оптических и т. д.).

Существенным недостатком желатины является непостоянство ее фотографической активности, зависящее от ряда трудно учитываемых и регулируемых свойств, исходного сырья, технологии его переработки и т. д. Это обстоятельство требует для получения надлежащих фотографических свойств проводить большую и сложную работу по составлению композиции из различных желатин. В то же время защитные свойства желатины, предотвращающие коалесценцию микрокристаллов галогенидов серебра, а также образование зернистости проявленного изображения, в ряде случаев являются недостаточными, в результате чего эмульсия утрачивает свою агрегативную устойчивость. Такое нарушение агрегативной устойчивости часто наблюдается при введении в эмульсию различных добавок как электролитов, так и поверхностноактивных веществ.

Собственно эмульсионные слои, полученные на основе желатины, обладают малой механической прочностью и высокой хрупкостью при низкой теплоустойчивости в набухшем состоянии. Использование для повышения механической прочности и теплоустойчивости эмульсионного слоя дубления приводит к дальнейшему уменьшению его эластичности и росту хрупкости; в табл. 25. приведены данные, характеризующие это [80].

Недостатки желатины как фотографически активного, защитного пленкообразующего коллоида при изготовлении фотографических слоев вызвали необходимость поисков веществ, которые смогли бы частично или полностью заменить ее. К полимеру, замещающему желатину, были предъявлены следующие основные требования:

- 1) отсутствие или наличие постоянной фотографической активности;
- 2) образование адсорбционного слоя на микрокристаллах галогенидов серебра, позволяющее получать агрегативно устойчивые суспензии;
- 3) адсорбционные слои полимера не должны препятствовать росту микрокристаллов галогенидов серебра (Оствальдовскому созреванию) в физическом созревании;
- 4) полимер должен растворяться в воде и образовывать студни;
- 5) полимер должен образовывать прозрачные, проницаемые

для проявляющих растворов, механически прочные, теплоустойчивые, эластичные эмульсионные пленки; эти свойства должны сохраняться при различных температурах, влажностных и других условиях использования пленок;

б) полимер должен совмещаться с желатиной при ее частичной замене.

Т а б л и ц а 25

Влияние задубливания и температуры на физико-механические свойства эмульсионного слоя

Показатель	Незадубленный слой		Слой, задубленный 20 мл/кг 5%-ного раствора ацетата хрома	
	20°	100°	20°	100°
Модуль упругости ¹ , кг/мм ²	72	88	80	120
Предел упругости ¹ , кг/мм ²	3,5	2,8	3,8	4,0
Предел прочности ¹ , кг/мм ²	3,7	3,4	3,8	5,3
Температура сползания, °С	29	—	83	—
Прочность набухшего слоя ² , г	40	—	180	—
Хрупкость ³ , %	100	—	140	—

¹ Механические свойства определены для собственно эмульсионной пленки, отслоенной от подложки.

² Под прочностью набухшего слоя понимается величина динамической нагрузки, необходимой для продавливания и отслаивания набухшего эмульсионного слоя на прибор Деротуганова [81].

³ Метод определения хрупкости описан в [82].

Первые попытки заменить желатину другими полимерами были сделаны уже давно. В 1902 г. был взят первый патент на изготовление фотографической эмульсии на основе ацетилцеллюлозы [83]. Последующие патенты [84] также пытались использовать для замены желатины алкилэферы целлюлозы, фталат целлюлозы и сильно гидролизованные эфиры целлюлозы [85, 86, 87]. С развитием химии полимеров появились новые вещества для замены желатины: альдигидные производные мочевины, поливиниловый спирт и его производные [88, 89], полиамины и их производные [90, 91], производные полиакриловой кислоты [91, 92].

В последние годы в технической и патентной литературе вновь появилось большое число различных патентов на заменители желатины; среди них наибольшее число относится к

поливинилового спирту (ПВС) и его производным [93, 94]; значительное количество заявок имеется на полиакриламиды (ПАА) [95]; также патентуют для замены желатины различные производные желатины [96], которые в зависимости от рН среды могут находиться в виде золя или в виде геля, и белки: казеин и альбумин [97], зеин [98], агар-агар [99]. Имеется много патентов, в которых описано смешение различных полимеров для замены желатины при синтезе эмульсии [100, 101]. Так, например, патент [102] предусматривает применение поливинилацетатов, различных производных целлюлозы [103], смеси низкомолекулярных продуктов полимеризации формальдегида [104].

Про совместном рассмотрении этих патентов, а также ряда опубликованных в периодической литературе работ [105—118] можно составить достаточное представление о строении и свойствах ряда полимеров, исследованных в качестве заменителей желатины.

Особое место в опубликованных работах занимают вопросы защитных свойств этих веществ по отношению галогенидов серебра. В них описано значительное количество полимерных веществ, из которых лишь ограниченное число может быть использовано в фотографических эмульсиях, так как они снижают чувствительность или вызывают вуаль. При исследовании защитных свойств высокополимерных веществ широкое распространение получило измерение абсолютной мутности разбавленных эмульсий нефелометрическим методом. Эвва [106—109] на основе исследований Аммана-Брасса [105] дал теоретическое обоснование такого метода исследования. Для характеристики этого способа дана экспериментальная кривая зависимости относительной мутности от размеров микрочастиц галогенидов серебра, полученная Амманом-Брассом [105] и представленная на рис. 34.

Все вещества, используемые в качестве заменителей желатины, по характеру адсорбционных пленок можно разделить на три группы [109].

а) вещества, образующие *жесткие* пленки, которые лишают возможности роста микрочастицы; к этой группе относятся поливиниловый спирт, полиэтиленамин, некоторые растворимые в воде полиалкиленамины; сюда же, очевидно, относятся поливиниламин и некоторые гидрофильные полиамины [109];

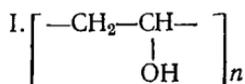
б) вещества, образующие *эластичные* пленки, которые позволяют расти микрочастицам галогенидов серебра в физическом созревании; к этой группе относятся прежде всего желатина, полиакрил [109] и метакриламид, поливинилпирролидон, поливинилсульфат, поливинилацетат [19]; полиэтилимино-

пропионовая кислота, декстран, оксиэтиловый эфир целлюлозы;

в) вещества, образующие *полуэластические пленки*, которые обладают промежуточными свойствами, т. е. которые замедляют рост кристаллов в физическом созревании, но полностью его не прекращают; к этому промежуточному типу относятся полиакриловая и метакриловая кислоты, сополимер малеиновой кислоты (с винилацетатом, алиловым спиртом, стиролом, метакриламидом, метилметакрилатом и др.), карбоксиметил, целлюлоза и др.

Такая классификация не может быть исчерпывающей, так как она рассматривает только одну функцию коллоида в синтезе, поливе и применении эмульсионных слоев; однако она все же полезна на первых стадиях решения проблемы замены желатины, так как позволяет по некоторому существенно важному признаку систематизировать эти заменители.

Из большого числа полимерных соединений, поливиниловый спирт (ПВС) привлек широкое внимание в качестве заменителя желатины [93, 94, 119, 120, 121]. Это обстоятельство обусловлено тем, что ПВС хорошо растворим в воде, может с некоторыми добавками студениваться, образовывать прозрачные эластичные и прочные пленки, проницаемые для проявляющих растворов, и имеет высокие защитные свойства по отношению галогенидов серебра. ПВС — продукт полимеризации винилового спирта:



Вязкость водных растворов ПВС близка к вязкости растворов желатины. По данным Хошино и Митзуаши [110] вязкости 7%-ного раствора ПВС со степенью полимеризации 788 и 3,5%-ного раствора ПВС со степенью полимеризации 1940 равны вязкости 10%-ного раствора желатины.

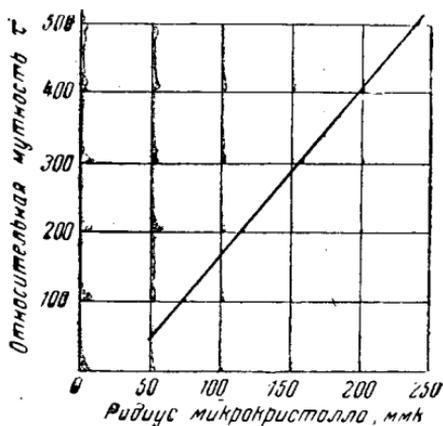


Рис. 34. Зависимость между радиусом микрокристаллов галогенидов серебра и относительной мутностью по Амман-Брассу [105]—Эвва [106].

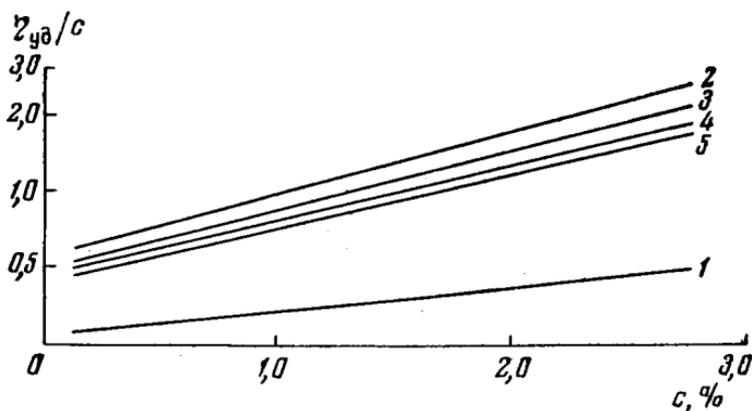


Рис. 35. Значение $\eta_{уд}/с$ для ПВС и ацильных производных.

1 — ПВС, степень полимеризации 788; 2 — то же, степень полимеризации 2140; 3 — то же, ацелированный на 15%; 4 — то же, ацелированный на 31,2%; 5 — то же, ацелированный на 24,3%.

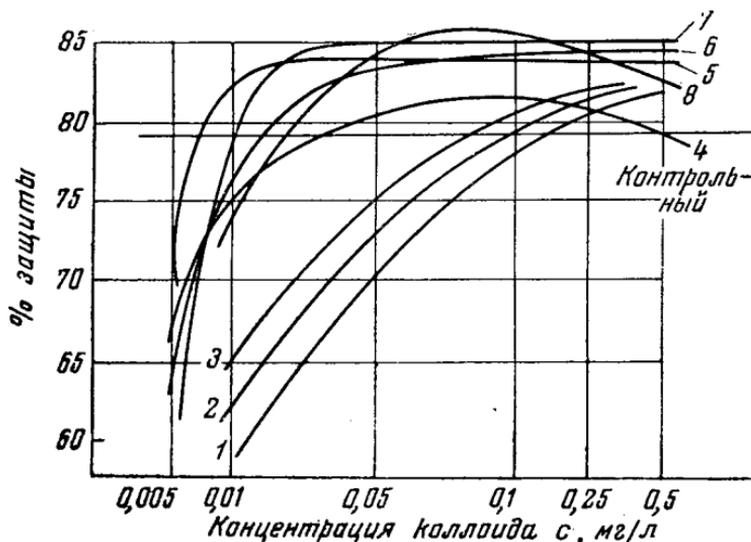


Рис. 36. Защитные свойства ПВС и его производных по отношению к золям золота.

1 — ПВС, степень полимеризации 788; 2 — то же, степень полимеризации 1940; 3 — то же, степень полимеризации 2140; 4 — ПВС, ацелированный на 15%; 5 — ПВС, ацелированный на 24%; 6 — поливинилпирролидон; 7 — желатина; 8 — ПВС, ацелированный на 31,2%.

На рис. 35 дано $\eta_{уд}/c$ для двух образцов ПВС с различной степенью полимеризации, а также для их ацильных производных (с различной степенью ацилирования) [110].

Защитные свойства ПВС и его производных по отношению золей золота приведены на рис. 36 [110]. Из этого рисунка следует, что у ПВС защитные свойства ниже, чем у желатины.

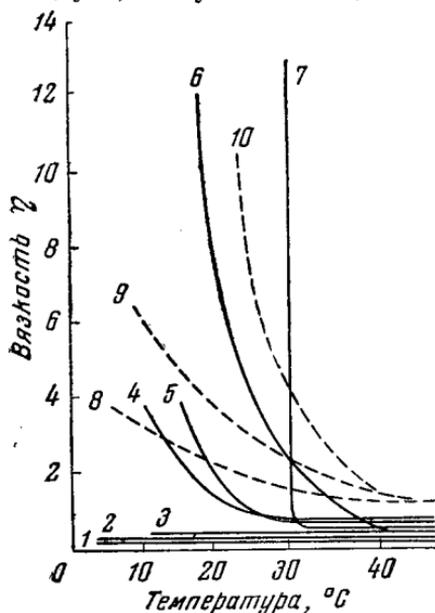


Рис. 37. Температурное изменение вязкости.

1 — 6%-ный раствор ПВС; степень полимеризации 788; 2 — 3%-ный ПВС, степень полимеризации 1940; 3 — то же 400 мл (рН-7,1) + 3%-ный раствор буры 2 мл; 4 — то же (рН-7,1) + 4 мл буры; 5 — то же (рН-9,5); 6 — то же (рН-11); 7 — 10%-ный раствор желатины; 8 — то же 400 мл + 5%-ный раствор конго красного 3 мл; 9 — то же + раствор конго красного 6 мл; 10 — 5%-ный раствор ПВС, степень полимеризации 2140.

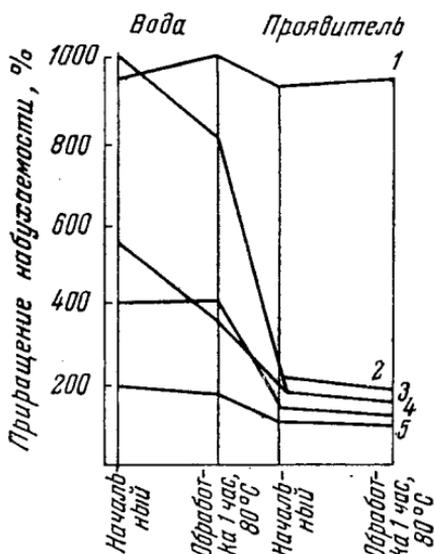


Рис. 38. Набухаемость поливиниловых слоев.

1 — желатина; 2 — ПВС + бура, степень полимеризации 2140; 3 — ПВС, степень полимеризации 2140; 4 — ПВС + бура, степень полимеризации 788; 5 — ПВС, степень полимеризации 788.

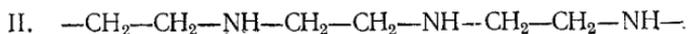
Защитные свойства ацильных производных (они также приведены на рис. 36) выше, чем у чистого ПВС, и приближаются к свойствам желатины.

Водные растворы ПВС студенеют при добавлении к ним от 2 до 4 мл/л 3%-ного раствора буры. На рис. 37 приведена кривая температурного изменения вязкости для различных образцов ПВС при добавлении раствора буры. Из рисунка видно, что температурный коэффициент вязкости возрастает с увеличением степени полимеризации ПВС. Поливиниловые слои обладают достаточной набухаемостью, которая уменьшается с повышением их концентрации и температуры жидкости и уве-

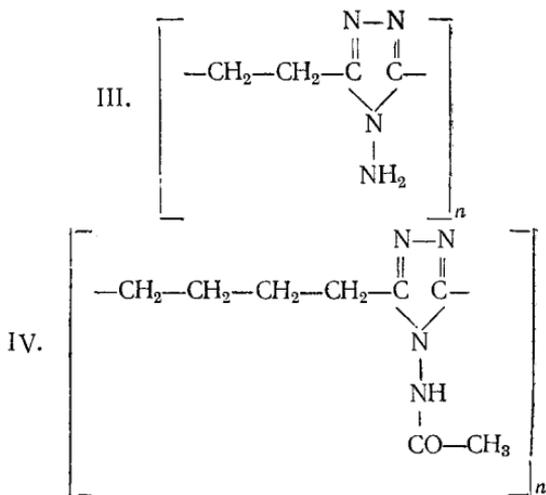
личивается с ростом степени полимеризации, причем набухаемость слоя в воде значительно выше, чем в проявляющих растворах. На рис. 38 также показано влияние буры на набухание слоев из ПВС.

Наряду с этими положительными свойствами ПВС обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к микрокристаллам галогенидов серебра, что мешает их росту в процессе физического созревания. Вследствие этого максимальный диаметр микрокристаллов AgBr составляет 0,1 мк, а AgCl 0,05 мк [111].

Полиэтиленами́н (ПЭИ) так же, как ПВС, обладает высоким адсорбционным сродством к микрокристаллам галогенидов серебра и поэтому задерживает их рост в процессе физического созревания. Его структурная формула представлена ниже:



Жесткие защитные пленки образуют также полидиметиленаминотриазол (III) и политетраметиленаминотриазол (IV):

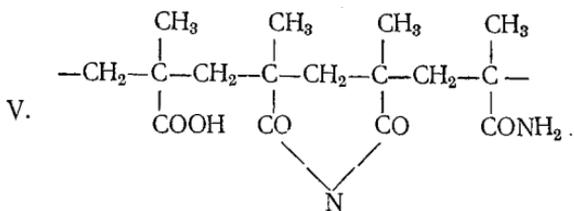


Эти вещества позволяют получать высокодисперсные золи галогенидов серебра.

Эвва [112, 113, 122] предполагает, что способность ПВС, ПЭИ, а также соединений (III) и (IV) создавать жесткие защитные слои на микрокристаллах галогенидов серебра, задерживающих их рост при физическом созревании, обусловлены наличием в этих соединениях сильных дипольных групп — гидроксильных (I), аминных (II, III, IV) и т. п. Таким образом, для того, чтобы избавиться от этого дефекта полимеров I, II, III и IV групп, следует или заблокировать активные группы этих соединений, или ввести в процессе физического созревания так-

же добавки, которые уменьшают адсорбцию ПВС, ПЭИ и других соединений на галогенидах серебра.

Соединения, обладающие иным строением полярных групп, например полиметакриламид (V), позволяют получать на галогенидах серебра такие адсорбционные слои, которые не мешают росту кристаллов:

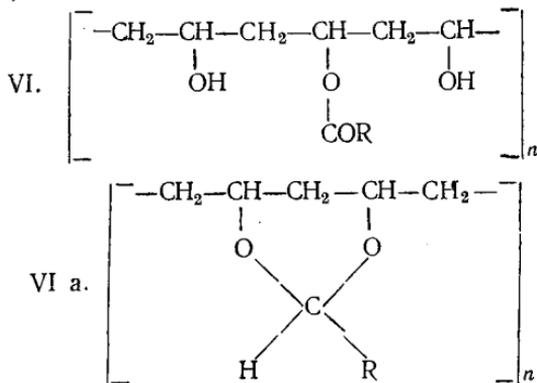


Интересные исследования свойств полимерных веществ были проведены Наратом и Гернером [117, 118], которые также использовали для своей работы метод Аммана-Брасса [105]. При исследовании различных по происхождению и степени полимеризации ПВС было установлено влияние вязкости ПВС на размеры кристаллов галогенида серебра: более вязкий ПВС, как и нормальный с большей концентрацией, обеспечивает некоторый рост микрокристаллов галогенидов серебра. Также различно поведение ПВС при синтезе эмульсий аммиачным и безаммиачным способами. При щелочной среде не наблюдается роста кристаллов во время созревания; в нейтральной среде имеет место более интенсивный рост микрокристаллов. В кислых средах наблюдается рост кристаллов, увеличивающийся для малых концентраций ПВС и в направлении к нейтральным значениям pH.

В цитируемой работе [118] ее авторы исследовали влияние сенсibilизации золотом; этот процесс они увязали с действием α -нафтола, который использовался для студенования ПВС слоев. Они установили, что аммиачные эмульсии хорошо сенсibilизируются солями золота. Эвва [123] предложил способ получения галоидо серебряных эмульсий, в которых желатина полностью заменена синтетическими полимерами — ПВП (поливинилпирролидон) и ПВС. Поливинилпирролидон применяется только в первой эмульсификации; весь дальнейший процесс ведется с использованием ПВС. Такие эмульсии хорошо сенсibilизируются солями золота и некоторыми оптическими сенсibilизаторами.

Достигнутые в настоящее время результаты по использованию некоторых синтетических полимеров для получения эмульсионных светочувствительных слоев дают достаточные основания ожидать в ближайшее время успехов в решении этой проблемы.

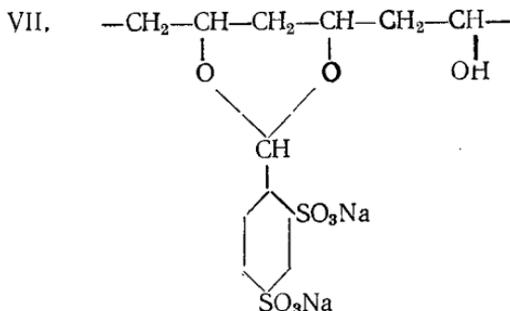
Для того, чтобы полимеры типа ПВС можно было использовать в процессе физического созревания с сохранением гранулометрических свойств эмульсии, следует заблокировать их активные группы. Эта задача легко может быть решена ацелированием ПВС (VI) и получением поливинилацеталей (ПВА) (VIa):

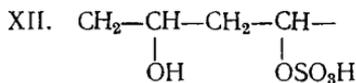
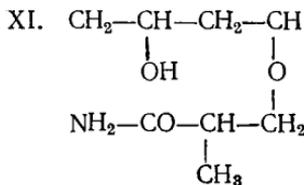
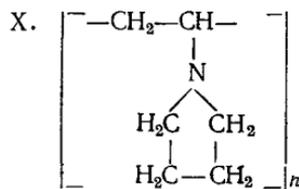
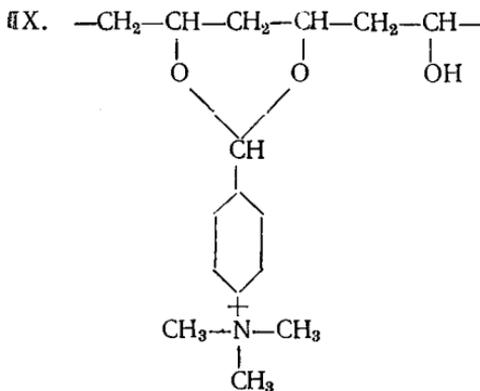
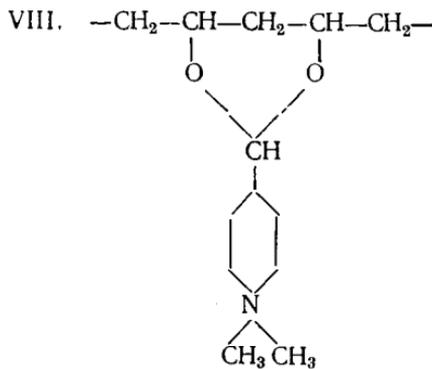


На рис. 35, 36, 37 и 38 приведены данные влияния ацелирования ПВС соответственно на вязкость, защитные свойства, застудневание и набухаемость. Фуджи [115] установил, что при ацелировании ПВС свыше 35% гидроксильных групп физическое созревание протекает нормально, причем скорость кристаллизации растет пропорционально степени ацелирования.

По данным Эва [123] при 81% ацелирования гидроксильных групп ПВС рост кристаллов галогенидов серебра протекает нормально, но кристаллы обладают высокой степенью дисперсности. Таким образом, ацелированные ПВС удовлетворяют полному комплексу требований для его технологического использования в первом созревании.

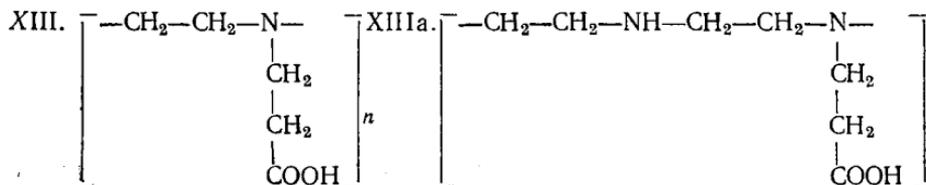
Для блокирования активных групп ПВС могут быть использованы разные производные: бензозамещенные ацильные производные ПВС (VII), (VIII), (IX), поливинил пирролидон [коллидон (X)], продукт совмещения ПВС и метакриламида (XV), поливинилсульфат (XII) (частично замещенный):





На рис. 39 и 40 приведены данные о росте кристаллов хлористого серебра при использовании этих соединений.

Аналогичное изменение адсорбционных свойств наблюдается при блокировании амидных групп в ПЭИ (II). Были исследованы следующие производные ПЭИ — полиэтиленимин пропионовой кислоты с 100% замещения (XIII) и с 68% замещения (XIIIa):



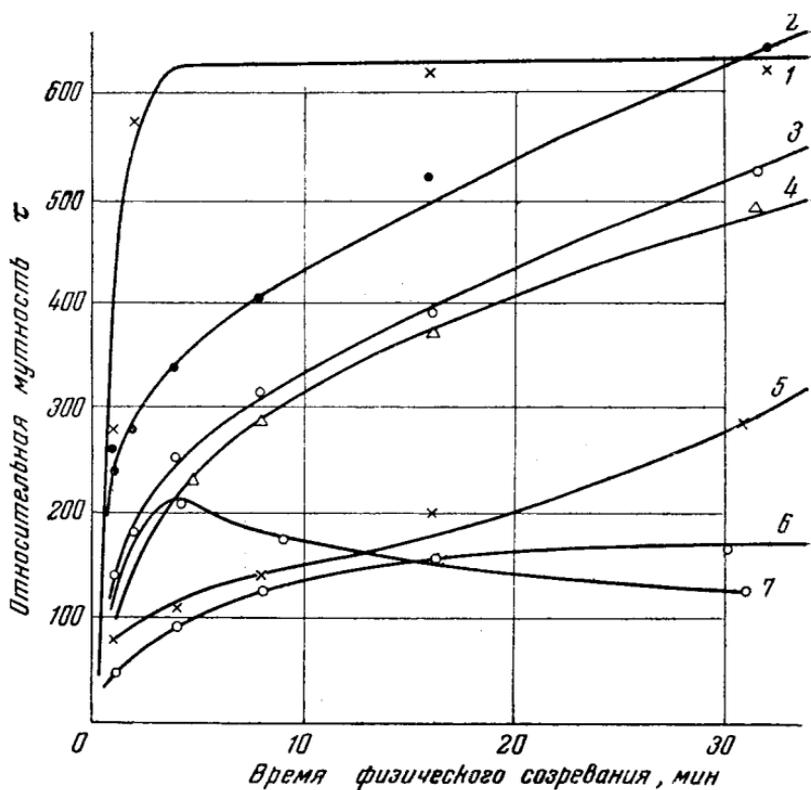


Рис. 39. Влияние МВ ПВС на рост микрокристаллов хлористого серебра в процессе физического созревания.

1 — МПАА, рН-5,2 и избыток Cl^- 25 мол. %; 2 — коллоид, рН-4,5; МВ = 29000; 3 — то же, МВ = 225000; 4 — то же, МВ = $6 \cdot 10^6$ $7 \cdot 10^6$; 5 — то же, МВ = 10000; 6 — поливинил-*n*-диметиламинобензол 85% замещения; 7 — поливинилсульфат, 45% замещения.

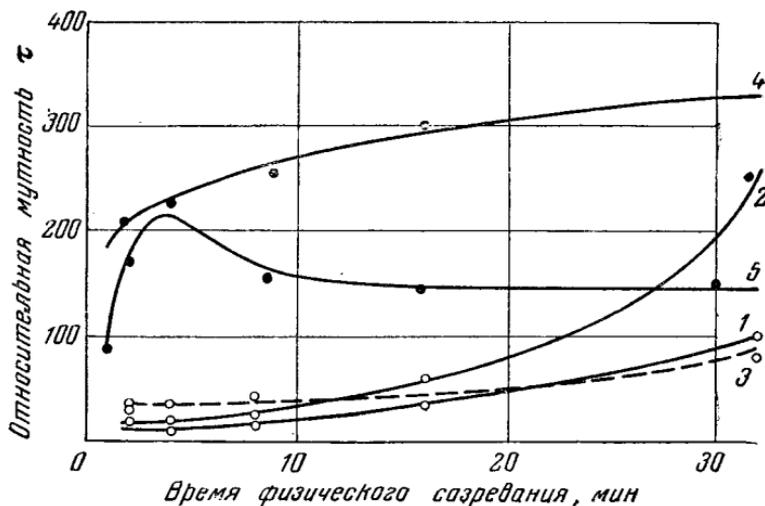


Рис.40. Влияние различных условий блокирования окси-группы ПВС на рост кристаллов хлористого серебра в процессе физического созревания.

1 — поливинилацетат (III), 60% замещения, рН-4,7; 2 — то же, 85% замещения; 3 — продукт совмещения ПВС и метакриламида, рН-6,8; 4 — поливинилацетат (VIII), 81% замещения, рН-3,8; 5 — поливинил сульфат, 45% замещения.

На рис. 41 приведены данные по росту кристаллов галогенидов серебра в присутствии этих полимеров. Таким образом, блокирование полярных групп ПВС, ПЭИ позволяет использовать их в физическом созревании с сохранением роста кристаллов. Нарат и Гернер [117] также исследовали ряд производных ПВС и других полимеров. При этом они установили,

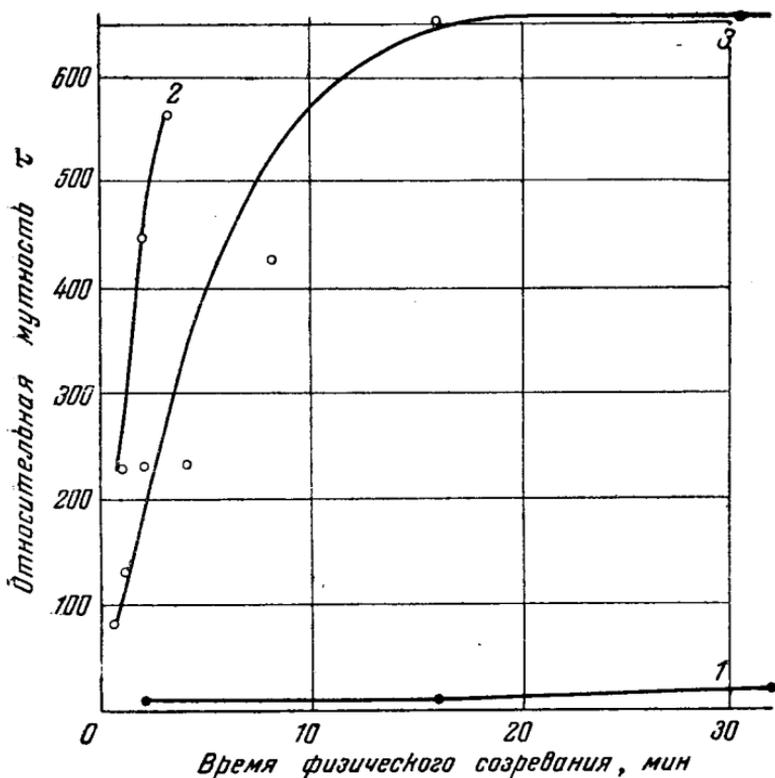


Рис. 41. Влияние ПЭИ на рост микрокристаллов хлористого серебра в процессе физического созревания.

1 — ПЭИ; 2 — ПЭИ пропионовой кислоты, 100% замещения; 3 — ПЭИ пропионовой кислоты, 68% замещения.

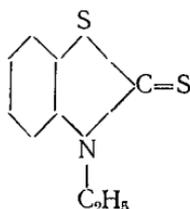
что поливинилацетат дает рост кристаллов галогенидов серебра, такой же как инертные желатины. Полностью гидролизованный смешанный полимеризат этилвинилацетата показал, что введение в его цепь этильных групп не оказало влияния на физическое созревание.

Поливинилпирролидон средней и низкой вязкости дает рост микрокристаллов галогенидов серебра, в физическом созревании совершенно аналогичные как и при защите желатиной. Такую же картину дает н. бутиламин, амидированный смешанным полимером винилацетатангидрида малеиновой кислоты.

Авторы [118] полагают, что сходство защитных свойств обоих полимеров желатины обусловлено наличием во всех этих веществах — CONH_2 -групп.

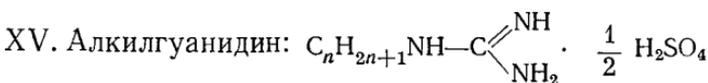
Уменьшение адсорбционного взаимодействия между ПВС и галогенидами серебра может быть достигнуто применением таких соединений, которые обладают большим адсорбционным сродством к галогенидам серебра, чем ПВС. При этом такие соединения адсорбируются на галогениды серебра более прочно, чем ПВС, и поэтому лишают его возможности образовывать жесткие пленки. Так Ой-Иама [116] приводит данные о влиянии соединения вида (XIV) на рост кристаллов хлорида серебра в ПВС:

XIV.

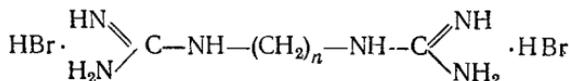


Он установил, что при использовании соединения (XIV) размер микрокристаллов увеличивается на один порядок по сравнению с чистым ПВС. Ой-Иама исследовал также ряд других активаторов роста кристаллов.

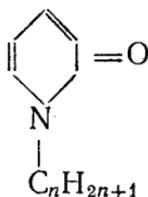
Позднее Ой-Иама и Футаки [111] продолжили исследования по изысканию таких веществ, которые уменьшают адсорбцию ПВС и обеспечивают рост кристаллов галогенидов серебра в физическом созревании в ПВС. Были исследованы следующие соединения:



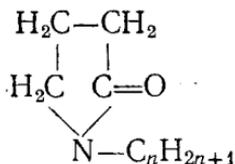
XVI. Бромистоводородная соль N·N'-алкилен-бис-гуанидин



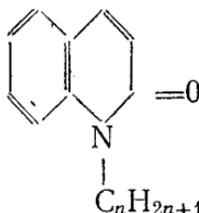
XVII. N-алкил- α -пиридон:



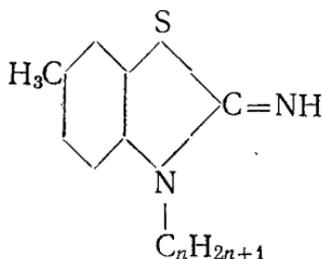
XVIII. N-алкилпирролидон:



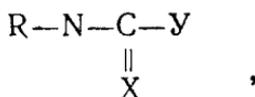
XIX. N-алкил- α -хинолон



XX. 2-имино-3-алкил-6-метилбензотиазолиден



Все эти соединения (XV) — (XX) создают условия, при которых имеет место рост микрокристаллов галогенидов серебра в процессе физического созревания (рис. 42). Ой-Иама и Футаки делают из этого вывод, что уменьшающие адсорбцию ПВС к галогенидам серебра соединения имеют общую формулу



где X может означать или — NH —, или — O — Y; представляет собой одно из следующих соединений: — NH₂—, — NH—, — CH=CH—, — CH₂—CH₂— и др.; R — один из следующих радикалов — алкил, арил, ариалкил с числом групп атомов до 20.

С ростом длины цепи антиадсорбционное действие соединений возрастает. Следует также отметить, что ряд соединений, использованных в исследованиях японских ученых, обладает десенсибилирующим и вуалирующим действием.

Из приведенных данных можно установить, что использование высокомолекулярных соединений весьма перспективно

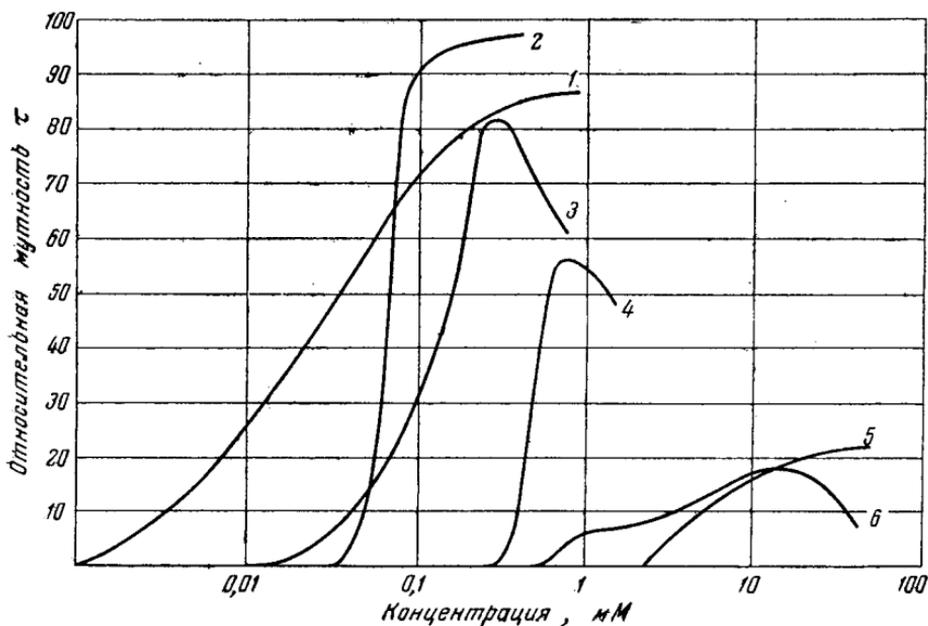


Рис. 42. Влияние веществ, уменьшающих адсорбцию ПВС, на рост микрокристаллов галогенидов серебра после 16 мин. физического созревания.

1 — N-октодецил-N-алилтиомочевина; 2 — тиосульфат натрия; 3 — тиозинамин;
4 — тиоацетоамид; 5 — роданин; 6 — тиомочевина.

для решения как чисто фотографических, так физико-химических задач получения светочувствительных материалов. Большинство соединений, рассмотренных выше, дает эмульсии, которые нормально поливают подложку; эти слои обладают лучшей эластичностью, меньшей набухаемостью и более высокой температурой сползания эмульсионного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б. В. ДАН СССР, 39, 11 (1943); ЖЭТФ, 15, 9, 1945; 50, 307, 1945; Дерягин Б. В. и Титиевская А. Л. ДАН СССР, 50, 307, 1945.
2. Дерягин Б. В. и Леви С. М. ЖТФ, 25, 1914, 1955.
3. Дерягин Б. В. и Леви С. М. Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 43, 1955.
4. Fischer E. Untersuchung über Aminosäuren Polipeptide und Protein, t. 1, Berlin, 1899—1906.
5. Орехович В. Н. Сб. «Белки в промышленности и сельском хозяйстве». Изд. АН СССР, 1952.
6. Гаврилов Н. И. Вестн. МГУ, № 5, 1956.
7. Данилевский А. Физиологический сборник, т. II, Харьков, 1891.
8. Meyer K. J. G. Helv. Chem. Acta, 17, 1477, 1939.

9. Зелинский Н. Д. и Садиков В. С. Биохимия, 136, 24, 1923; 179, 326, 1924.
10. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии, т. I. Госхимиздат, 1954.
11. Акимова Л. И. Усп. хим., 19, 697, 1950.
12. Гаврилов Н. И. и Зелинский Н. Д. Вестн. МГУ, № 7, 1947.
13. Гаврилов Н. И. и Коперина А. В. ЖОХ, 17, 335, 1947. Гаврилов Н. И. и Акимова Л. И. ЖОХ, 17, 2101, 1947.
14. Бреслер С. Е. Усп. совр. биол., 20, 30, 1950. Бреслер С. Е. и Талмуд Д. Л. Усп. совр. биол., 27, 209, 1954.
15. Садиков В. С. Курс биологической химии. Сельхозгиз, 1955.
16. Гаврилов Н. И. Сб. «Белки в промышленности и сельском хозяйстве». Изд. АН СССР, 1952.
17. Акимова, Л. И., Гаврилов Н. И. и Зелинский Н. Д. ЖОХ, 18, 948, 1948.
18. Fodor A. a. Kuk S. Bioch. Z., 228, 315, 1930; 245, 350, 1932; 262, 69, 1933 (цитировано по [84]).
19. Winch D. Proc. Rog. soc., Jour. Ser., A 161, 505, 1937.
20. Талмуд Д. Л. Строение белка. Изд. АН СССР, 1940.
21. P. Jordan. Eiweiss Molekule. Stuttgart, 1947.
22. Tristram G. R. in «The Proteins», № 4, 1953; см. «Белки» под ред. Нейрата Р. и Бэйли К. ИЛ, 1956.
23. Dankin H. D. J. Biol. chem., 44, 524, 1920.
24. Astbury W. Trans. Faraday Soc., 29, 133, 1933.
25. Талмуд Л. Б. Колл. ж., 8, 246, 1946.
26. Пчелин В. А. Поверхностные свойства белковых веществ. Гизлепром, 1951.
27. J. Pouradier et Venet M. J. Chim. phys., 47, 11, 1950.
28. Талмуд Д. Л. Вестн. АН СССР, № 7, 23, 1947; Совещание по белку. Изд. АН СССР, 1948, стр. 18—33.
29. Дерягин Б. В., Леви С. М. и Кольцов В. С. ДАН СССР, 79, 283, 1951.
30. Черняк Р. А. и Пасынский А. Г. Колл. ж., 14, 204, 1952.
31. Черняк Р. А. и Пасынский А. Г. Колл. ж., 10, 245, 1948.
32. Bogdtker H. a. P. Doty. J. Phys. chem., 58, 958, 1954.
33. Williams J. W., Saunders W. M., Cicirelli J. S. J. phys. chem., 58, 774, 1954.
34. Guinlock E. V., Flory P. J., Jr., Scherage H. A. J. Pol. Sci., 16, 383, 1955.
35. Lloyd D. J. Biochem. J., 14, 166, 1920.
36. Van Slyke. J. Biol. chem., 10, 15, 1912.
37. De Caro. Arch. Seins. biol. chem., 14, 264, 1930.
38. Гаговский А. Т. и Пасынский А. Г. ЖФХ, 20, 714, 1946.
39. Guastalla G. These, Montpellier, 1945.
40. Pouradier J. et Aribat M. Compt. Rend., 227, 1101, 1948.
41. Nortrop, Kunitz. J. Gen. Physiol., 10, 161, 1920.
42. Липатов С. М. Проблемы учения о лиофильных коллоидах. Изд. АН СССР, 1941; Путилова И. Н. Колл. ж., 1, 49, 1935; Koll. Z., 71, 80, 1935.
43. Pouradier J. et Venet A. M. J. chim. phys, 47, 391, 1950.
44. Pouradier J. et Venet A. M. J. chim. phys, 49, 85, 1952.
45. Pankhurst K. G. a. Smith R. C. M. Trans. Faraday soc., 44, 6, 1947. Pankhurst K. G. Res. Surface. Chem., p. 109, 1949.
46. Stansby, G. Diss. of the Forad. soc., p. 288 (1954).
47. Scatchard G., Onolcy L., Williams J. W., Brown E. A. J. Am. chem. soc., 66, 1980, 1940.
48. Pouradier J. et Aribat M. J. chim. phys., 43, 183, 1946.

- 48a. Schwedoff Th. J. de phys., 8 (20), 341, 1889; 34 (1890); 1, 478, 1900.
49. Bingham E. Fluid. a. plastic., № 9, 1922.
50. Воларович М. П. Колл. ж., 18, 229, 1954.
51. Леви С. М. Колл. ж., 17, 158, 1955.
52. Buckingham E. Proc. soc. Test. Mat., 21, 1154, 1921.
53. Дерягин Б. В. и Леви С. М. Колл. ж., 15, 24, 1953.
54. Фукс Г. И. Вискозиметрия нефтепродуктов. Госэнергоиздат, 1951.
55. Дерягин Б. В., Леви С. М. и Кочнева С. Н. Авт. свид., приоритет 25/IX 1952.
56. Gallenkamp f. Ann. phys., 9, 479, 1802.
- 56a. М. И. Шор. ЖПХ, 24, 748, 1951.
67. Wilhelmuy. Ann. phys., 199, 177, 1863.
58. Адам Н. К. Физико-химия поверхности (перевод с английского). Гостехиздат, 1947.
59. Freundlich H. Kapillar chemie. Dresden, 1920.
60. Dervichian D. J. phys. rad., 6, 221, 429, 1935.
61. Harkins H. a. Anderson T. F. J. Am. Chem. 2189, 1937.
62. Дерягин Б. В. и Леви С. М. Авт. свид., приоритет 23/I 1953.
63. Sugden. J. Chem. soc., 1483 (1921).
64. Левитес С. Я. ЖРФХО, 33, 726, 1901; 34, 110, 1902; 34, 439, 1902; 35, 253, 1903; 35, 401, 1904; 40, 174, 1908; Chem. Ztg., 27, 1245, 1903; 2, 161, 1907; 2, 208, 1907; 2, 237, 1907; 3, 145, 1908.
65. Schroder R. Z. Phys. Chem., 65, 75, 1903.
66. Gokun T. E. Koll. Z., 3, 8, 1908.
67. Luers H. u. Schneider M. Koll. Z., 27, 273, 1920.
68. Bogue R. N. J. Am. Chem. Soc., 43, 1767, 1921.
69. Swedberg Th. a. Stein B. A. J. Am. chem. soc., 45, 2613, 1923.
70. Parcoff S. I. Kunststoffe, 25, 253, 1935.
71. Шувалов С. П. Кино-фотохимпром., № 10, 1938.
72. Леви С. М. ЖНПФК, 2, 106, 1957.
73. Fodor A. u. Mayer K. Koll. Z., 44, 314, 1928.
74. Sheppard E. E. J. phys. chem. Z., 1224, 1975.
75. Rodolff u. Schinjo. Phys. Zeit, 64, 1906.
76. Ferry J. D. J. Am. chem. soc., 12, 325, 1954.
77. Stainsby, Sanders P. R., Ward A. G. J. Pol. Z., 70, 2244, 1948.
- 77a. Ferry J. D. Advans in Protein. Chem., 4, 1, 1948.
78. Антонов С. М., Зеликман В. Л. и Мархилевич К. И. Кинопленка и ее обработка. Госкиноиздат, 1956.
79. Simha A. J. phys. chem., 4425, 1940; Science, 92, 132, 1940.
80. И. М. Фридман и С. М. Леви. Тр. НИКФИ, 1958.
81. Г. В. Дерстуганов. ЖНПФК, 1, 354, 1956.
82. С. М. Леви. ЖНПФК, 2, 106, 1957.
83. Нем. пат., 169364, 1902.
84. Англ. пат. 181393, 1921.
85. Англ. пат. 479239, 1936.
86. Elvegard E., Sjötedt G. Z. Wiss. Phot., 38, 157, 229, 1939.
87. Англ. пат. 755987, 1940; 2281703, 1940; 2286215, 1949; 2367511, 1943; 2376371, 1944.
88. Нем. пат. 720304, 1939.
89. Ам. пат. 2253078, 1932.
90. Нем. пат. 734467, 1939.
91. Нем. пат. 726412, 1939; нем. пат. 602549, 1932.
92. Нем. пат. 645625, 1932.
93. Ам. пат. 2522771, 2571706, 2579016, 2580363, 2582357, 2414208, 1941; 2448515, 1946; 2462151, 1946; 2534326, 1946.
94. Англ. пат. 631243.
95. Ам. пат. 2504074, 2506537, 2508717, 2508718, 2533166, 2541474.

96. Ам. пат. 2494041, 2525753, 2527263, 2548520.
 97. Англ. пат. 747801.
 98. Англ. пат. 658826.
 99. Англ. пат. 670458.
 100. Ам. пат. 2510902, 2514328; 2522042; 2525514; 2555646; 2571706.
 101. Англ. пат. 705201.
 102. Нем. пат. 720334, 1939.
 103. Ам. пат. 2276322, 1940; 2276323, 1940.
 104. Ам. пат. 2311058, 1941; 2311059, 1941.
 105. А т т м а n А. В r a s s. Koll. Z., 110, 105, 161, 1948.
 106. E v v a F. Z. Wiss. Phot., 47, 39, 1952.
 107. E v v a F. Z. Wiss. Phot., 47, 84, 1952.
 108. E v v a F. Z. Wiss. Phot., 47, 145, 1952.
 109. E v v a F. Z. Phys. Chem., 202, 208, 1953.
 110. H o s h i n o S., M i t s u h a s h i J. Konishiroku Rev., 7, 26, 1956.
 111. O h - J a m a J., F u t a k i K. Scien. Phot., 27, 41, 1956.
 112. E v v a F. Z. Wiss. Phot., 48, 209, 1953.
 113. D e r s. Koll. Z., 135, 136, 1954.
 114. D e r s. Vegyip. Kat. Int. Közl, 4, 228, 1952.
 115. F u j i i R e p. Gov. chem. Ind. Res. Inst., Tokyo, 47, 139, 1952.
 116. O h - J a m a J. Scien. Phot., 24, 344, 1953.
 117. N a r a t h A., G a r n e r t H. Z. Wiss. Phot., 50, 204, 1955.
 118. N a r a t h A., G a r n e r t H. Z. Wiss. Phit., 50, 225, 1955.
 119. Ам. пат. 2753264.
 120. Англ. пат. 626426, 626427.
 121. Англ. пат. 646712.
 122. E v v a F. Z. Wiss. Phot., 52, 1, 1957.
 123. E v v a F. Z. Wiss. Phot., 52, 64, 1957; 52, 136, 1958.
-

Глава VII

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ПРОЦЕССА ПОЛИВА В ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ПРАКТИКЕ¹

ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ

До последнего времени технология полива являлась наиболее отсталым участком химико-фотографического производства. Режим работы поливных машин устанавливался исключительно на основании пробных поливов, так как не было никаких теоретически или экспериментально обоснованных зависимостей для предварительного расчета толщины наноса. Только после разработки теории полива, которая установила связь между толщиной наноса эмульсии и влияющими на нее факторами, удалось внести определенную ясность в технологию полива и создать предпосылки к расчетному ее обоснованию [1, 2]. Одним из основных элементов этой теории был вывод уравнения полива (V. 1). Так как большинство эмульсий в условиях полива не обладает заметным предельным напряжением сдвига, то при использовании этого уравнения для расчета режима полива его вторым слагаемым можно пренебречь. Вместе с тем, если эмульсия обладает заметным предельным напряжением сдвига, его можно легко учесть. В этих случаях следует в расчете величину $(1 + \cos \alpha)$ при поливе купанием принимать $\approx 1,1$, а при поливе набрасыванием $\approx 1,4$.

Вместе с тем при применении для расчета наноса теории полива встретились, как уже указывалось выше, известные трудности. К числу таковых прежде всего следует отнести изменение температуры, а следовательно, и вязкости, возникающее при контакте более холодной подложки с эмульсией в месте формирования эмульсионного слоя. Этот вопрос был нами подробно рассмотрен в главе V настоящей монографии.

¹ Глава VII написана М. И. Шором.

Другая трудность при использовании теории полива в производстве была сложность технологического ее истолкования, т. е. приведение ее к таким характеристикам, при помощи которых можно непосредственно регулировать режим полива. При этом следует иметь в виду, что вообще измерение некоторых величин, необходимых для контроля процесса, связано со значительными затруднениями. Так, например, измерения самого наноса эмульсии до сих пор производятся довольно примитивно, главным образом весовым методом или титрованием серебра в эмульсионном слое, нанесенном на подложку.

РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛИВА

Для решения задачи технологического применения теории полива необходимо было рассмотреть две группы зависимостей. В первую из них включаются факторы, связанные непосредственно с процессом нанесения эмульсионно-желатиновых слоев, во вторую — факторы, связанные с подготовкой эмульсии к поливу.

Первым шагом в технологической интерпретации теории полива является переход во всех расчетах к технической системе единиц.

В производственной практике толщина наноса эмульсии, вязкость и скорость измеряются в микронах, сантипуазах и *м/мин*. В дальнейших расчетах использованы эти единицы, для чего введен соответствующий коэффициент пропорциональности.

Толщина наноса эмульсии может быть также выражена по толщине сырого слоя в $г/м^2$ или *мк*, или по удельному наносу серебра в $г/м^2$, или величиной сухого слоя в *мк*. Для использования уравнения полива следует производить перерасчет от одного способа измерения наноса к другому. Эта задача может быть решена применением следующих формул:

$$H_1 = \frac{H_{Ag} \cdot 1000}{c_{Ag} \rho}, \quad (VII.1)$$

где H_1 — толщина сырого наноса в *мк*; H_{Ag} — концентрация нанесенного металлического серебра в $г/м^2$; c_{Ag} — концентрация металлического серебра в эмульсии в $г/л$;

$$H = 83 \cdot 10^{-4} H_1 (c_{Ag} + c_g), \quad (VII.2)$$

где H — толщина сухого слоя в *мк*, c_{Ag} и c_g — соответственно концентрация металлического серебра и желатины в эмульсии [2].

Концентрационные изменения вязкости также имеют существенное значение для регулирования режима полива. Для расчетов можно использовать одну из формул, выражающих эту зависимость, например предложенную Шуваловым [3]:

$$\eta_{c_1} = \eta_{c_2} 10^{k(c_1 - c_2)}, \quad (\text{VII.3})$$

где c_1 и c_2 — концентрация желатины; η_{c_1} и η_{c_2} — соответствующие им значения вязкости, k — коэффициент уравнения Аррениуса

Уравнение Шувалова — это частный случай уравнения Аррениуса. По данным Шувалова постоянная $k = 0,1$. Несмотря на имеющиеся данные [3], доказывающие, что постоянная k изменяется в зависимости от температуры, для практических целей ее можно принять неизменной.

Для решения практической задачи нахождения концентрации желатины, которая обеспечивает вязкость, необходимую для получения требуемого наноса эмульсии, уравнение (VII.3) преобразуется к следующему виду:

$$\Delta c = \frac{1}{k} \lg \frac{\eta_{c_1}}{\eta_{c_2}} \approx 10 \lg \frac{\eta_{c_1}}{\eta_{c_2}}. \quad (\text{VII.4})$$

Задачей настоящей главы является изложение основных положений, при помощи которых можно рассчитывать режим полива посредством номограмм. С этой целью рассмотрим уравнения, входящие в теорию полива, с целью сведения их в несколько расчетных номограмм.

По данным [4] температурная зависимость вязкости растворов желатины и фотографической эмульсии при изменении ее температуры от t_1 до t_2 может быть выражена уравнением:

$$\eta_{t_1} = \eta_{t_2} \cdot 10^m (t_2 - t_1), \quad (\text{VII.5})$$

где t_1 и t_2 — температуры эмульсии; η_{t_1} и η_{t_2} — соответствующие им вязкости¹.

¹ В работе для измерения вязкости был использован вискозиметр Жимского. Этот прибор, рассчитанный на измерение относительной (условной) вязкости, получил значительное распространение в производственной практике химико-фотографических предприятий. Для перевода величины относительной вязкости, выраженной в градусах Жимского, в сантипуазы использовано предложенное для этой цели уравнение:

$$\eta_{\text{сп}} = \eta_{\text{ж}} (1 - 0,014\eta_{\text{ж}}), \quad (\text{VII.6})$$

где индекс «сп» означает вязкость в сантипуазах, а индекс «ж» — вязкость в градусах Жимского.

Как показано в ряде исследований [5, 6, 7], при температуре ниже 35° в растворах желатины и фотографической эмульсии в результате тиксотропии возникает структура, которая оказывает существенное влияние на величину вязкости, измеряемую вискозиметром погружения Жимского. Это приводит к тому, что в указанных условиях температурное изменение вязкости проходит через точку перегиба, что влечет за собой постепенное изменение коэффициента m ; однако для технологических целей можно принять эту величину за постоянную, что позволяет сделать следующее допущение. Коэффициент m в уравнении для температуры выше 35° равен 0,012, а для температуры ниже 35° $m = 0,025$. Так как вязкость эмульсии измеряется при постоянной температуре, равной 40° , то соответственно уравнение может быть приведено к виду:

$$\eta_{t>35} = \eta_{40} 10^{(0,48-0,012t)} \text{ или } \eta_{t<35} = \eta_{40} 10^{(0,935-0,025t)}. \quad (\text{VII.7})$$

Совместное решение уравнений температурной зависимости вязкости (VII.5) и полива (V.1) позволяет соответственно для температур, больших и меньших 35° , получить значение температуры эмульсионного слоя вблизи мениска t'_m :

$$t'_m = \frac{\lg(\eta_{40}U) - \frac{3}{2} \lg\left(\frac{H}{k}\right)}{0,012} + 40, \quad (\text{VII.8})$$

$$t''_m = \frac{\lg(\eta_{40}U) - \frac{3}{2} \lg\left(\frac{H}{k}\right)}{0,025} + 37,5, \quad (\text{VII.8'})$$

Однако эти уравнения сложны для практического использования. Для упрощения была построена зависимость $H = f(\eta_{40}, U)$ для различных значений t_m — температуры эмульсии в мениске. Эта номограмма (рис. 43) позволяет, имея заданными величины наноса эмульсии и скорости полива и измерив вязкость, найти требуемую температуру эмульсионного слоя в зоне мениска. Для построения номограммы коэффициент k для перехода к технической размерности в формуле (V.1) принимался равным 7,2, а температура слоя у мениска бралась в пределах от 40 до 27° через один градус. Для того чтобы использовать эту номограмму для иных значений k , следует пропорционально изменить величину наноса.

Для расчета коэффициента теплообмена были произведены следующие преобразования. Полагая плотность эмульсии равной 1030 г/м^3 , температуропроводность $a = 12,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$, тепло-

емкость эмульсии $C = 0,9$ ккал/кг·град С, теплопроводность $\lambda = 0,44$ ккал/м час·градС и приняв $l = 3$ см, из уравнения (V.9) получим:

$$w = 1,05 \times 10^{-3} H \sqrt{U}, \quad (\text{VII.9})$$

где H выражено в мк, а U в м/мин.

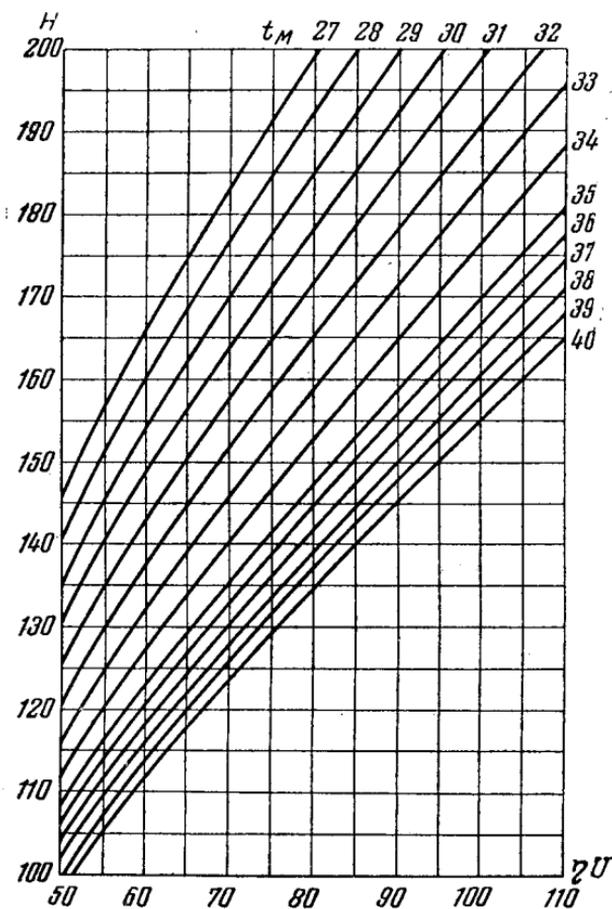


Рис. 43. Зависимость $H = f(\eta U)$ (H в микронах; η в сантипуазах, U в м/мин, температура в $^{\circ}\text{C}$).

В то же время, как следует из данных табл. 4 и приведенного построения (рис. 44):

$$\lg f(w) = -0,28w. \quad (\text{VII.10})$$

Приведенное выражение с учетом уравнения $\alpha = \frac{f(w)}{2}$ позволило дать выражение, полученное при совместном решении уравнений

(VII.9) и (VII.10) для $l = 3$, которое дается нами с некоторым округлением:

$$\lg 2\alpha = -0,3 \times 10^{-3} H \sqrt{U}. \quad (\text{VII.11})$$

Для случая, когда $l = 2$ см или $l = 4$ см, вычисленный коэффициент в уравнении (VII.11) соответственно изменится на 0,35 или 0,26. Для определения коэффициента теплообмена α можно

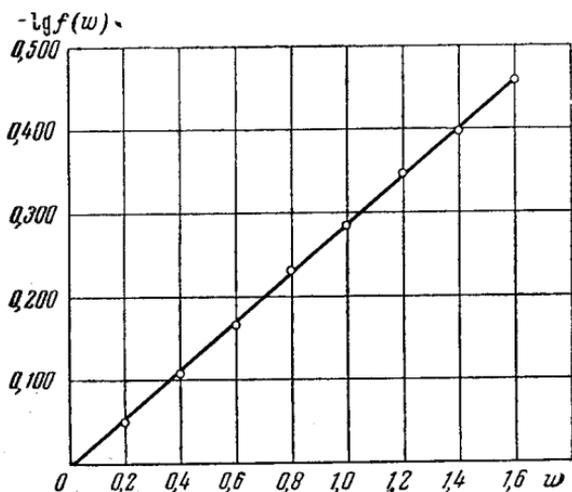


Рис. 44. Зависимость $\lg f(w) = 0,28 w$.

использовать величины, приведенные в табл. 25, или вторую номограмму $H = f(U)$ при различных значениях α (рис. 45).

Таблица 25

Значение α для налитых U и H

$H, \text{жк}$	Значение α при U , равном (см/сек):			
	6	8	10	12
140	0,40	0,38	0,37	0,36
160	0,38	0,36	0,35	0,34
180	0,36	0,35	0,34	0,33
200	0,35	0,34	0,32	0,31

Наконец, третья номограмма была построена для определения температуры эмульсии в поливной кювете t_3 по полученным величинам t_m и α (рис. 46). В основу построения этой номограммы были положены следующие соображения. Исходя из уравнения (V.13), получаем:

$$t_m = t_3 - (t_3 - t_n) \alpha. \quad (\text{VII.12})$$

Принимая t_3 и температуру подложки t_{Π} за постоянные, получаем уравнение прямой с переменными t_m и α или $t_m = A - B\alpha$, где $A = t_3$, $B = (t_3 - t_{\Pi})$.

Семейство таких прямых было построено для различных значений t_3 при $t_{\Pi} = 20^\circ$. Отсюда следует, что при изменении t_{Π} на 1° при данной температуре эмульсии вблизи мениска t_m температура эмульсии в кювете t_3 изменится на $\Delta t = \alpha^\circ$, т. е. температура

эмульсии в кювете выражается линейным уравнением:

$$t_3 = t_m + (t_3 - t_{\Pi})\alpha \pm \alpha \Delta t. \quad (\text{VII.13})$$

Таким образом, определение температуры эмульсии в кювете при помощи номограммы производится следующим образом: на пересечении координат t_m и α находим по изотермам искомую температуру, справедливую для $t_m = 20^\circ$. В случае, если температура воздуха у размотки (или иначе температура подложки) не равна 20° , а отличается от нее на Δt° , то в найденное значение t_3 вносят поправку, равную $\alpha \Delta t$. Эта поправка прибавляется к t_3 , если t_{Π} меньше 20° , и, наоборот, вычитается,

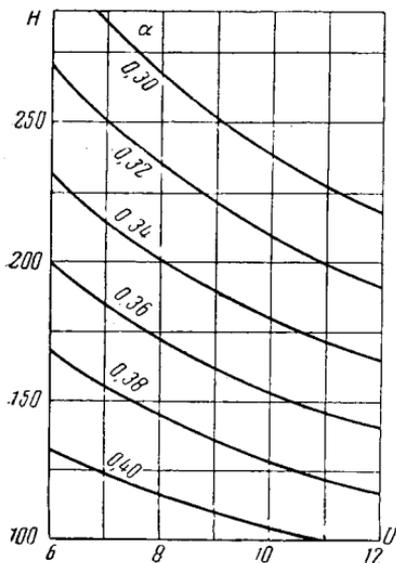


Рис. 45. Зависимость $H = f(U)$.

если t_{Π} больше этой температуры.

Из изложенных результатов работ, проведенных по усовершенствованию расчетного метода полива, следует, что, во-первых, при совместном решении основного уравнения полива (III.42) и выведенного уравнения температурной зависимости вязкости получается уравнение для определения температуры эмульсионного слоя вблизи мениска:

$$t_m = \frac{\lg(\eta_{40}U) - \frac{3}{2} \lg\left(\frac{H}{k}\right)}{m} + T, \quad (\text{VII.8}^*)$$

во-вторых, на основе теории теплообмена предложено уравнение для расчета коэффициента теплообмена:

$$\alpha = -0,51 \frac{H\sqrt{u}}{V\sqrt{T}} 10^{-3}. \quad (\text{VII.14})$$

На основании развитых соображений разработаны и составлены номограммы упрощенного метода расчета режима: I. диаграмма „ $H - \eta_{40}U$ “ для определения t_m ; II. диаграмма „ $H - U$ “ для

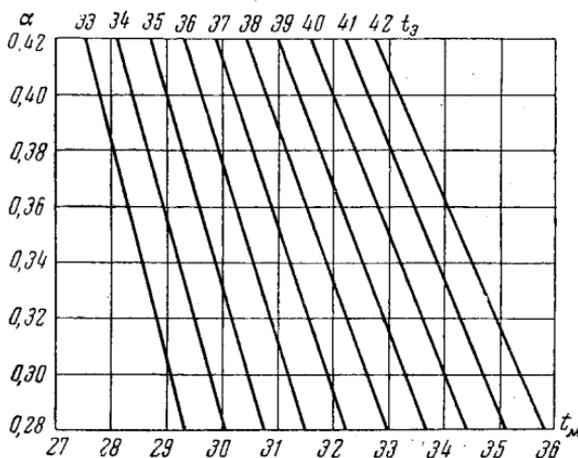


Рис. 46. Зависимость $\alpha = f(t_m)$.

определения α ; III. диаграмма „ $\alpha - t_m$ “ для определения t_3 , при помощи которой можно упростить практическое применение расчетного метода для решения технологических вопросов.

РЕШЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ПОЛИВА

Выбор допусков является одним из наиболее важных этапов построения и регулирования технологического процесса. Довольно часто приходится встречаться с отдельными измерениями, точность которых излишне преувеличена, что затрудняет проведение измерения и его использование для нужд технологии. В то же время необоснованно большие допуски приводят к нарушению стандартности и качества продукции.

Исходной величиной при определении допусков являются качественные показатели готовой продукции. Однако не всегда технолог знает зависимость между технологическими показателями режима и качеством продукции. По этой причине при определении допусков вносится значительный элемент эмпиризма. Так, например, технические условия на кинофото-материалы предусматривают допуски по фотографическим свойствам (светочувствительность, коэффициент контрастности, плотность вуали и т. д.), которые не могут быть в форме общей зависимости увязаны с толщиной эмульсионного слоя.

В лучшем случае может идти речь о некотором эмпирическом соотношении, которое каждый раз получается для конкретной композиции желатины. Как следствие этого в качестве исходного свойства для расчета допусков при поливе каждый раз приходится не основываться на сенситометрических показателях материала, а исходить из толщины сырого эмульсионного слоя.

Приведенные ниже расчеты допусков по этим причинам не могут претендовать на решение всех вопросов технологии, но, однако, дают пример сознательного подхода к установлению допусков на одной из ступеней изготовления фотографических материалов. Следует также отметить, что эти допуски и приведенное здесь обоснование их уже имеют приложение к конкретной технологии производства фотографической бумаги и могут послужить образцом применения таких же расчетов и в киноплочном производстве.

Расчет допусков при измерении вязкости

При установлении допусков при измерении вязкости в поливных цехах следует исходить из допусков к толщине наносимого эмульсионного слоя. При этом также следует иметь в виду, что допуски по толщине должны быть двух видов: первый вид — допуски по толщине наноса эмульсии, имеющие место между отдельными синтезами при поливе всей композиции данной эмульсии; второй вид допусков предусматривает допуски в толщине наноса эмульсии в пределах одного синтеза, т. е. одной партии.

Для первого случая, т. е. одной данной эмульсии в пределах композиции, можно считать вполне удовлетворительной технологию, которая обеспечивает абсолютные отклонения толщины слоя в пределах $\pm 2,5\%$, т. е. при значении $H=150$ мк допуск равен ± 4 мк или при норме удельной концентрации серебра 2 г/м² допуск составляет $\pm 0,05$ г/м². Исходя из уравнения полива, можно получить соотношение

$$\frac{H_1}{H_2} = \left[\frac{\eta_1}{\eta_2} \right]^{2/3} = 1,025. \quad (\text{VII.21})$$

При этих условиях получаем $\eta_1/\eta_2 = (1,025)^{3/2} = 1,037$, т. е. при абсолютном значении вязкости $\eta = 7 \div 8$ сантипуаз допуск может быть принят $\Delta\eta = 0,25 \div 0,30$ сантипуаза.

Таким образом, вязкость должна измеряться с точностью порядка 0,2 сантипуаза, и дальнейшее увеличение точности измерения является совершенно необоснованным.

Для второго случая следует исходить из допуска по толщине сырого слоя $\pm 5\%$, т. е. при среднем наносе сырого слоя

150 мк + 7,5 мк толщины наноса или при норме удельной концентрации серебра 2 г/м² допуск будет равен ±0,1 г/м² серебра. Согласно предложенной методике получаем, что при вязкости эмульсии порядка 7 сантипуаз допуск будет ±0,5 сантипуаза.

Следовательно, при установлении норм для композиции в целом можно принять допуск в пределах 7±0,5 сантипуаза.

Расчет допусков при измерении температуры

Из уравнения (VII, 16) следует, что с изменением температуры на 1° в интервале >35° происходит только изменение вязкости, а в интервале температур <35° имеет место также возникновение предельного напряжения сдвига, что влечет за собой соответствующие изменения измеряемых величин. Обычно практика предполагает, что с изменением температуры на 1° при $t > 35^\circ$ вязкость изменяется на 3%, а для $t < 35^\circ$ на 6%.

Таким образом, исходя из допуска в толщине слоя $\frac{\Delta H}{H} = 0,025$, соответствующего допуску при измерении вязкости $\frac{\Delta \eta}{\eta} = 0,037$, получаем абсолютную погрешность в измерении температуры соответственно в 1 и 0,5°. Таким образом, температура полива при работе в интервале температур >35° может иметь допуск ±1°, а при <35° соответственно ±0,5°; этими величинами и определяется точность измерения температуры при поливе.

Следует также отметить, что распределение температуры эмульсии по длине кюветы иногда превышает этот допуск. Из приведенных соображений видно преимущество поддержания при поливе температуры эмульсии выше 35°.

Расчет допусков уровня эмульсии в поливной кювете

Как следует из уравнения полива, толщина наноса зависит от уровня эмульсии в поливной кювете: изменение этого уровня окажет влияние на величину $(1 + \cos \alpha)$. По этой причине задача поддержания постоянного уровня эмульсии в поливной кювете имеет существенное значение для обеспечения равномерного наноса. Если исходить из принятого нами способа вычисления допусков по величине допустимого колебания насоса, то

$$\frac{\Delta (1 + \cos \alpha)^{1/2}}{(1 + \cos \alpha)^{1/2}} = 0,025 \quad \text{или} \quad \frac{\Delta (1 + \cos \alpha)}{(1 + \cos \alpha)} = 0,05. \quad (\text{VII.22})$$

Согласно уравнению (VII.7) имеем

$$(1 + \cos \alpha) = 2 - \frac{a}{r},$$

откуда

$$\frac{\frac{\Delta a}{r}}{2 - \frac{a}{r}} = 0,05 \text{ или } \Delta a = 0,05(2r - a). \quad (\text{VII.23})$$

Применяя полученную зависимость для конкретного случая $r = 6 \text{ см}$ и $a = 1 \text{ см}$, получим $\Delta a = 0,5 \text{ см}$, т. е. устанавливаем допуск на глубину погружения поливного валика или соответственно на уровень эмульсии в поливной кювете, равный $\pm 5 \text{ мм}$. Из предложенного способа расчета этого допуска также следует, что чем меньше радиус поливного валика, тем с большей точностью должен поддерживаться уровень эмульсии в поливной кювете.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б. В. ДАН СССР, 39, 11, 1943; ЖЭТФ, 15, 9, 1945; Дерягин Б. В. и Леви С. М. ЖЭТФ, 25, 1914, 1955; Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 43, 1955.
 2. Федоров И. М. Технология производства кинофотоматериалов. Изд. ВЗА им. Ворошилова, 1948.
 3. Шувалов С. П. Ж. Кинофотохим. пром., № 10, 1938.
 4. Шор М. И. ЖПХ, 24, 748, 1951; Тр. ЛИКИ, стр. 156, 1956.
 5. Woque R. H. J. Am. Chem. Soc., 43, 1767, 1921.
 6. Sheppard E. E. J. phys. chem., 29, 1224, 1925.
 7. Дерягин Б. В. и Леви С. М. Колл. ж., 15, 24, 1953.
-

Глава VIII

СМАЧИВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИВА ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ НА ГИБКИЕ ПОДЛОЖКИ¹

ВВЕДЕНИЕ

Уравнение, определяющее толщину слоя жидкости на движущейся подложке [1], и основанная на нем теория полива фотографических эмульсий [2] предусматривают нанесение на гибкую подложку смачивающей ее жидкости. Однако при поливе фотографической эмульсии без добавок поверхностно-активных веществ на подслоенную киноподложку это требование соблюдается лишь частично. Как известно, поверхностные слои растворов желатины и фотографических эмульсий, а также ксерогелей желатины, которые образуют подслой на подложке, являются плохо смачиваемыми поверхностями. Эти гидрофобные свойства желатиновых поверхностей подробно исследованы В. А. Пчелиным [3].

Смачивающие свойства обычно оцениваются по величине краевого угла статического смачивания. Для материалов, которые используются при поливе, значения краевого угла приведены в табл. 26 и 27 [4].

Из приведенных данных следует, что растворы желатины и ее студни образуют на границе раздела с воздухом гидрофобные поверхности и поэтому обладают недостаточной смачиваемостью. Таким образом, для удовлетворения основного технологического требования полива — нанесения равномерного устойчивого эмульсионного слоя на подложку — необходимо обеспечить гидрофилизацию всей поверхности последней, а также устранение локального несмачивания, вызываемого присутствием в фотографической эмульсии мелко диспергированных гидрофобных включений, так называемых «комет».

¹ Разделы главы «Химические свойства и строение смачивателей...», а также дальнейшие разделы написаны совместно с О. К. Смирновым.

Краевые углы статического смачивания желатиновых поверхностей

Смачиваемая поверхность	Смачиваемая жидкость	Краевой угол смачивания, градусы
Застудененная желатина	Вода	70—80
То же	Бензол	5—10
»	Раствор желатины	70—90
Сухой эмульсионный слой	Вода	50—60
Подслоенная нитрооснова (ксерогель желатины)	»	40—50

Для устранения плохого общего смачивания фотографической эмульсией подложки и удаления так называемых «комет» в технологии полива, а также в текстильной промышленности

Таблица 27

Краевые углы (в градусах) статического смачивания растворами разной концентрации

Концентрация студня, %	Смачивающая жидкость				
	вода	3%-ный раствор желатины	6%-ный раствор желатины	10%-ный раствор желатины	бензол
3	90	90	90	90	5
6	90	85	77	—	5
10	73	58	55	55	6

и ряде других областей практики получило распространение применение поверхностно-активных веществ — смачивателей. Эти поверхностно-активные вещества, будучи добавлены к эмульсии, улучшают смачивание.

Согласно уравнению Дюпре-Юнга краевой угол смачивания в состоянии равновесия (при длительно неподвижной трехфазной границе смачивания) определяется соотношением:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma}, \quad (\text{VIII})$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости;

σ_1 — поверхностное натяжение подкладки;

σ_2 — межфазное натяжение границы раздела подкладка — жидкость.

Поверхностно-активные вещества, адсорбируясь из эмульсии на ее поверхностях раздела с воздухом и понижая при этом соответствующие значения σ и σ_2 , увеличивают $\cos \theta$, т. е. уменьшают θ и улучшают смачивание.

Уравнение (VIII.1) перестает быть применимым в неравновесных условиях, когда линейная граница смачиваний перемещается по подкладке, как это имеет место при поливе в зоне, где основа входит в кювету с эмульсией.

Непосредственное наблюдение обнаруживает, что с ростом скорости процесса, а следовательно, и движения границы смачивания θ растет. В случае полива эмульсионного слоя на сухую основу или основу с высушенным слоем (при последовательном поливе нескольких слоев) этот рост сравнительно невелик и, как правило, θ у наступающего мениска не достигает значения 180° . Поэтому контакт эмульсии с основой и ее нанесение на последнюю имеют место по всей поверхности. В то же время увеличение краевого угла вследствие поступательного движения наступающего мениска никак не влияет на значения равновесного краевого угла или краевого угла отступающего, могущего образоваться в случае потери нанесенным слоем устойчивости и его прорыва на отдельных участках. Поэтому рост θ со скоростью процесса полива не влияет ни на возможность нанесения и толщину поливаемого слоя, ни на его устойчивость.

Иначе обстоит дело при поливе на невысушенный эмульсионный или другой слой (как, например, для случая цветной пленки), как это производится на двухслойных машинах. В этом случае с ростом скорости протягивания основы краевой угол, возрастая, легко может достигать (уже при скоростях 5—6 м/мин) значения, равного $\theta = 180^\circ$.

В этих условиях слои воздуха, увлекаемые движущейся основой, способны препятствовать, хотя бы на отдельных ее участках, установлению контакта с эмульсией в кювете. Поэтому при выходе из кюветы на основе остаются неполитые участки, а эмульсия на политых участках ввиду условия $\theta_s > 0$ собирается в линзы, лужицы и капли, с которых жидкость под действием силы тяжести стекает в виде дождя. В то же время при уменьшении скорости полива, когда в зоне погружения основы в эмульсию краевой угол становится меньше 180° , контакт основы с эмульсией осуществляется по всей площади и неустойчивость наносимого слоя, обусловленная неполной смачиваемостью подкладки ($\theta_s > 0$), не проявляется и не нарушает равномерности его толщины.

Очевидно, что большой практический и научный интерес представляют экспериментальное исследование описанного выше явления кинетического несмачивания и выяснение того, как зависит «критическая скорость полива», при которой оно наступает, от условий полива, состава и состояния поверхности субстрата и состава эмульсии, в частности содержания в ней смачивателей. Эта задача была выполнена на специально

разработанном лабораторном приборе. Новой и трудной задачей является разработка теории, позволяющей количественно определять критическую скорость полива и вскрывающей механизм действия на нее смачивателей.

Из анализа действия смачивателей при поливе фотографических эмульсий на гибкие подложки можно установить, что оно определяется двумя явлениями: обеспечением высоких значений критической скорости кинетического смачивания и удалением комет, т. е. локального несмачивания, обусловленного адсорбционно-эмульгирующим действием по отношению дисперсных гидрофобных загрязнений фотографической эмульсии. Для того чтобы смачиватель был способен выполнять эти обе функции, он должен адсорбироваться на внешних границах раздела эмульсионного слоя и на внутренних (в объеме), т. е. на границе с кометообразующими включениями. Следовательно, для оценки смачивателя прежде всего следует измерить изотерму поверхностного натяжения, позволяющую дать характеристику равновесной адсорбции смачивателя, в том числе адсорбцию насыщения (Γ_m), площадь одной молекулы в мономолекулярном слое (S), толщину этого слоя (δ) и поверхностную активность. Статическое поверхностное натяжение измерялось методами, описанными в главе VI. При помощи полученных изотерм поверхностного натяжения согласно уравнению Гиббса и изотермы адсорбции Лангмюра были получены интересные нас характеристики равновесной адсорбции. Измерение статических краевых углов смачивания, представляющих известный, хотя и ограниченный интерес, в данном случае производилось обычным способом — по растеканию капли.

Одновременно, как следует из сказанного выше¹, кинетическое смачивание не может быть оценено изучением только равновесных значений поверхностного натяжения и адсорбции и нуждается в специальных способах испытаний. К числу таких измерений относится определение критической скорости кинетического смачивания.

Для исследования смачивающих свойств поверхностно-активных веществ были использованы некоторые известные поверхностно-активные вещества, изготавливаемые промышленностью, в сочетании с различными по свойствам желатинами, а также специально синтезированные гомологические ряды поверхностно-активных веществ с различными полярными группами и углеводородными радикалами различного строения и длины. Последние были использованы для исследования зависимости между строением смачивателя и его поверхностно-активными свойствами.

¹ Подробнее см. теорию кинетического смачивания.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО НЕСМАЧИВАНИЯ

Для исследования кинетического несмачивания был специально разработан лабораторный прибор [4, 6]. Этот прибор (рис. 47) моделирует процесс полива эмульсии на гибкую подложку на поливной машине. С этой целью на движущуюся

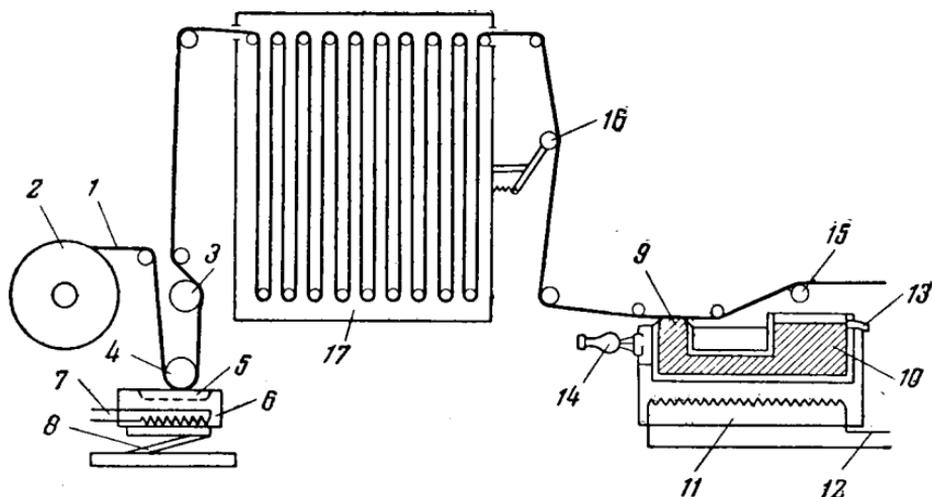


Рис. 47. Прибор для определения кинетического смачивания.

1 — подложка; 2 — бобина; 3 — натяжной ролик; 4 — поливной валик; 5 — поливная кювета; 6 — термостат поливной кюветы; 7 — нагреватель; 8 — подъемный столик; 9 — смотровое окошко; 10 — смачивающая кювета; 11 — термостат кюветы 10; 12 — нагреватель кюветы 10; 13 — сливное устройство; 14 — осветитель; 15 и 16 — натяжное устройство; 17 — шкаф студения.

с некоторой скоростью подложку сначала при помощи поливного купающего валика из поливной кюветы наносится смачиваемый слой эмульсии, который студенится в шкафу 17, с охлаждением. После этого подложка с застуженным слоем протягивается над кюветой 10, в которой находится смачивающий раствор. Смачивающая кювета 10 имеет в сечении форму квадрата со стороной $l=2,4$ см; торцы стенок сточены под углом 60° к горизонту, и их верхняя грань имеет ширину 0,05 см.

Для наблюдения смещения границы смачивания при поливе место контакта жидкости с подложкой освещается через прозрачную боковую стенку кюветы. Подложка со смачиваемым слоем проходит на расстоянии 0,05 см от торцовых стенок кюветы. Жидкость в кювете поддерживается на постоянном уровне, таком, что ее поверхность над стенками кюветы образует выпуклый мениск и в состоянии покоя подложка полностью смачивается жидкостью, находящейся в кювете, по всей длине кюветы (рис. 48, верх).

Смещение границы смачивания при движении основы наблюдается сверху: при полном смачивании вся площадь контакта равномерно освещена; по мере увеличения скорости движения подложки граница смачивания смещается по направлению движения подложки. Это смещение наблюдается по возникновению затемненного на рисунке светлого треугольника

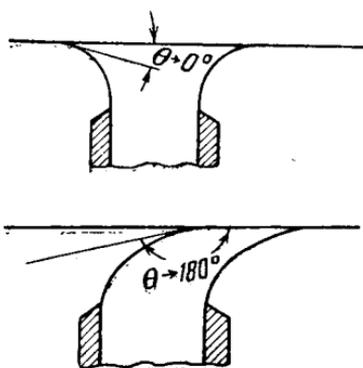


Рис. 48. Перемещение границы смачивания при поливе.

подложки возрастает, то мениск начинает деформироваться и краевой угол возрастает, достигая 180° при критической скорости U_c

(рис. 49) в месте нарушения контакта между жидкостью и подложкой. При наблюдении этого смещения отмечают критическую скорость, при которой наступает разрыв между жидкостью и подложкой на всей длине контакта.

Если мы рассмотрим смещение границы смачивания при движении подложки над смачивающей жидкостью со скоростью U (рис. 48), то установим, что при малых значениях U кинетический краевой угол близок к нулю и при этом наблюдается «совершенное смачивание»¹. Когда скорость под-

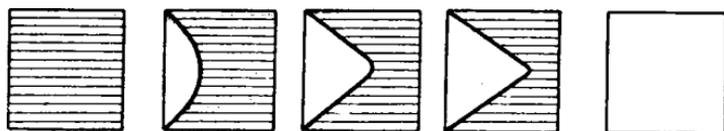


Рис. 49. Кинетический гистерезис краевого угла смачивания при поливе.

явление кинетического несмачивания наблюдается при смачивании различными жидкостями, например водой, керосином и т. д. При введении в воду поверхностно-активных веществ критическая скорость U_c возрастает, причем ее величины зависят от их строения и концентрации.

Для сравнительной оценки влияния поверхностно-активных веществ на значения критической скорости смачивания измеряют ее значение для двух различных его концентраций смачивателя. Первая из этих концентраций принята $1/1000$ м и обозна-

¹ Термины «совершенное смачивание» и «несовершенное смачивание» мы вводим, чтобы избежать смешения с понятиями «полное смачивание» и «неполное смачивание», т. е. $\theta = 0$ и $\theta > 0$.

чается U_{10} ; вторая $4/1000$ м и обозначается U_{40} . В дальнейшем смачиватели будут характеризоваться U_{10} и $\Delta = U_{40} - U_{10}$. Смачиватель испытывался как в водном, так и в 2%-ном желатиновом растворе.

На рис. 50 приведены кривые $U = f(c)$ при смачивании свежезастуженного эмульсионного слоя водными растворами полиглицеридов алкениллантарной кислоты. Получившиеся кривые прямолинейны.

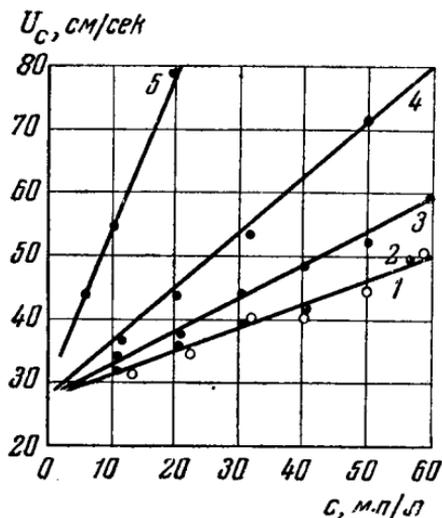


Рис. 50. Изотерма кинетического смачивания для водных растворов полиглицеридов алкениллантарных кислот (IV группа, см. далее).

1 — с 6 молекулами глицерина; 2 — с 8 молекулами; 3 — с 12 молекулами; 4 — с 6 молекулами; 5 — с 20 молекулами.

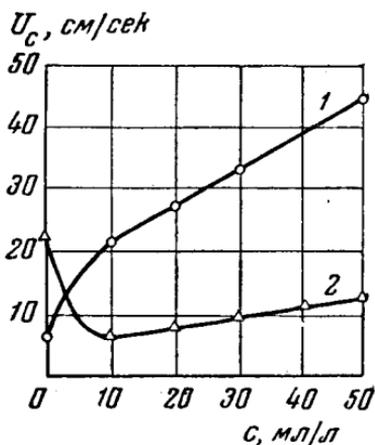


Рис. 51. Зависимость между критической скоростью смачивания и свойствами желатин.

1 — образец желатины из костного сырья; 2 — образец желатины из кожевенного сырья.

На рис. 51 даны характеристические кривые кинетического смачивания эмульсионного слоя растворами различных желатин с добавкой смачивателей. В этих условиях процесс протекает сложнее, так как желатина сама обладает поверхностной активностью и смачиватель при адсорбции взаимодействует с молекулами желатины.

При определенной объемной концентрации смачивателем на поверхности желатины образуется адсорбционный слой, и при этих условиях кривая смачивания приобретает прямолинейный характер (рис. 51). В зависимости от сырья и способа получения желатины при добавлении к ней поверхностно-активных веществ критическая скорость кинетического смачивания может увеличиваться или уменьшаться. На кривой 2

рис. 51 показано влияние смачивателя при добавлении к желатине из кожевенного сырья; для этой желатины введение смачивателя уменьшает критическую скорость. На кривой 1 рис. 51 изображено влияние смачивателя при добавлении к желатине из костного сырья; для этой желатины введение смачивателя увеличивает критическую скорость.

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ КИНЕТИЧЕСКОГО СМАЧИВАНИЯ

Рассмотрим теоретически явления смачивания или несмачивания поверхности основы, покрытой слоем жидкости или застуденным, или высушенным светочувствительным, или защитным (желатиновым) слоем и вступающей при своем движении в контакт (истинный или кажущийся ввиду наличия тончайшей воздушной прослойки) с поверхностью жидкости в кювете.

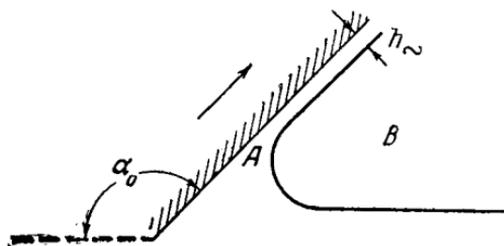


Рис. 52. Схема полива на подложку, вытаскиваемую из жидкости.

Очевидно, что эти явления аналогичны явлениям «захвата» эмульсии при выходе движущейся основы из кюветы с тем отличием, что теперь речь идет о возможном «захвате» воздуха при переходе основы из воздуха в кювету. Иными словами, обе фазы, газообразная и жидкая, теперь меняются своими местами и вместо явлений вблизи *отступающего* мениска (А на рис. 52) следует рассмотреть явления вблизи *наступающего* мениска (В на рис. 53, б).

Профиль и поведение тонкого слоя воздуха, затягиваемого при движении основы в зазор между ней и жидкостью в кювете, очевидно, могут быть трактованы аналогично тому, как это было сделано в главе II, посвященной теории полива. В частности, с этой целью можно применить дифференциальные уравнения, тождественные (II.19) и (II.25), с подстановкой в них вместо η вязкости воздуха, вместо α_0 — угла наклона основы к горизонту (угол α_0 на рис. 53), взятого со знаком плюс (+); ρ по-прежнему означает в них плотность жидкости (точнее разность плотностей жидкости и воздуха); σ — ее поверхностное натяжение, U — скорость движения основы.

Условия применимости этих уравнений следующие.

1. Возможность сохранить граничное условие (II.6). Для того чтобы влияние вязкости жидкости в кювете, нарушающее это условие, на толщину воздушного слоя h было мало, необходимо, очевидно, чтобы соблюдалось условие

$$\eta_{\text{ж}} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{\text{ж}} \ll \eta \frac{u}{h}, \quad (\text{VIII.2})$$

где η — вязкость воздуха; $\eta_{\text{ж}}$ — вязкость жидкости; $\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{\text{ж}}$ — градиент скорости в жидкости на границе ее раздела с воздухом.

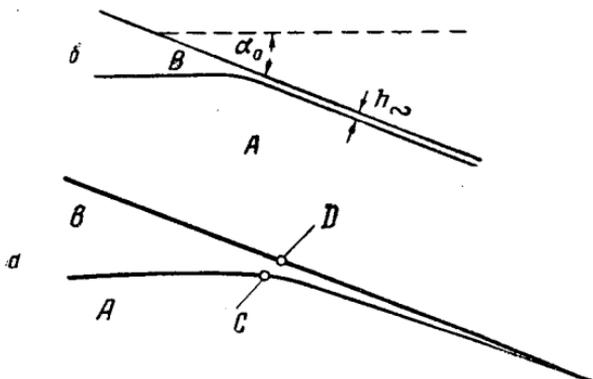


Рис. 53. Схема захвата воздуха при погружении в жидкость.

Очевидно, что если глубина кюветы достаточно велика по сравнению с $\frac{h\eta_{\text{ж}}}{\eta}$, то условие (VIII.2) будет выполнено, а следовательно, нарушением граничного условия (II.6) можно будет пренебречь. Этому требованию легче удовлетворить когда h мало.

2. Толщина слоя воздуха достаточно велика:

$$h \gg \lambda, \quad (\text{VIII.3})$$

где λ — средняя длина свободного пробега газовых молекул.

В этом случае можно, пренебрегая газокинетическим скольжением, сохранить граничное условие (II.5).

3. Толщина слоя воздуха достаточно велика, чтобы можно было пренебречь действием сил молекулярного притяжения между поверхностями, разделенными воздушным слоем толщиной h .

Допуская, что все эти три условия выполнены, мы из (II.41) и (II.41') можем вычислить h_{∞} — асимптотически устанавливающуюся толщину слоя воздуха.

Подставляя значения $\eta = 2 \cdot 10^{-4}$, $\rho = 1 \text{ г/см}^3$, $\sigma = 70 \text{ эрг/см}^2$, $\alpha_0 = 90^\circ$, получим толщину затягиваемого слоя воздуха:

$$h_\infty = 0,5 \cdot 10^{-4} U^{\frac{2}{3}}. \quad (\text{VIII.4})$$

При применяемых на практике скоростях полива $U = 10 \div 30 \text{ см/сек}$ h_∞ получается отсюда порядка 2—5 мк. При меньших углах α_0 значение h_∞ будет еще больше. При таких толщинах, по-видимому, действием молекулярных сил можно пренебречь, и если бы не действовали другие силы (см. ниже), возможно имело бы место полное кинетическое несмачивание.

Так как уравнение (II.41')

$$h_\infty = \sqrt{2} k R \left(\frac{\eta U}{\sigma} \right)^{\frac{2}{3}}$$

справедливо при условии

$$\beta \ll 1, \quad (\text{VIII.5})$$

когда членом, пропорциональным $g \sin \alpha_0$ в уравнении (II.19), можно пренебречь, то проверим, выполняется ли условие (VIII.5). Из (II.24) и (II.41) получим

$$\beta = k \frac{\rho g}{\sin \alpha_0 3 \eta U} \cdot \frac{(\eta U)^{\frac{4}{3}}}{\frac{1}{\rho g \sigma^{\frac{2}{3}}}} = \frac{k^2}{3 \sin \alpha_0} \left(\frac{\eta U}{\sigma} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Отсюда видно, что для всех встречаемых в практике случаев

$$(U < 10^2 \text{ см/сек}, \quad \sigma > 20 \text{ дин/см}), \quad \beta < 0,03 \ll 1,$$

т. е. условие (VIII.5) соблюдается.

Если скорость U уменьшается, то в соответствии с уравнением (VIII.4) h_∞ падает и может достигнуть значений, при которых под влиянием тех или иных сил притяжения между поверхностями, ограничивающими слой воздуха, последний потеряет свою устойчивость и на отдельных его участках будет происходить локальное смачивание. В результате при обратном выходе из контакта с жидкостью в кювете часть поверхности подложки окажется смоченной, часть же, если краевой угол растекания жидкости по подложке не равен нулю, останется сухой.

Так как при достаточно малых скоростях, согласно изложенным выше опытам наблюдается не частичное, а совершен-

ное кинетическое смачивание, так, что даже при краевом угле, отличном от нуля (так называемое неполное — статическое — смачивание), образуется непрерывная линейная граница смачивания и проскока воздуха (даже в виде микропузырьков, увлекаемых поверхностью основы) не наблюдается, то, очевидно, должна быть такая критическая скорость U_c , которая отделяет режимы совершенного и частичного кинетического смачивания.

Рассчитаем теоретически значение этой критической скорости. Экспериментально, на лабораторной установке, моделирующей полив (см. стр. 147), она определялась из условия, что периметр смачивания смещен вдоль поверхности жидкости на максимальное расстояние l , допускаемое протяженностью этой поверхности в направлении движения основы. Очевидно, что при этом в определение критической скорости вносится неопределенность ввиду произвольного значения расстояния l .

Чтобы исключить эту неопределенность при теоретическом рассмотрении, примем за «истинную» критическую скорость ту, которая получается в пределе, когда l стремится к бесконечности и радиус кривизны R мениска в зоне начала «контакта» подложки и поверхности жидкости в кювете при кинетическом краевом угле 180° равен $\frac{a}{\sqrt{2}}$, где $a = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$ — так называемая капиллярная постоянная¹.

Такая «истинная» критическая скорость U_c будет практически мало отличаться от экспериментально найденной при значениях $l \gg a$.

Для определения критической скорости нужно одновременно найти профиль воздушного зазора, соответствующий этой скорости. С этой целью локальную толщину h воздушного зазора будем рассматривать как функцию координаты x участков слоя, выбрав положительное направление оси x — в навстречу движению основы.

С этой целью нельзя использовать без изменений уравнение (II.19), положив в нем $Q=0$ и опустив второй член левой части, пропорциональный β и потому малый (а при $\sin \alpha_0 = 0$ в точности равный нулю), так как для малых h нарушаются условия 2 и 3, рассмотренные выше² (стр. 151).

¹ Выбранное значение R соответствует, как легко видеть, кривизне мениска при $\theta = 180^\circ$ для случая $\alpha_0 = 90^\circ$.

² Помимо этого, легко видеть, что получающееся из (II.19) при $Q=0$, $\alpha=0$ уравнение не имеет решений, удовлетворяющих граничным условиям:

$$1) \text{ при } x \rightarrow -\infty \quad h \rightarrow 0, \quad \frac{dh}{dx} \rightarrow 0; \quad 2) \text{ при } x \rightarrow +\infty \quad \frac{d^2h}{dx^2} = \frac{1}{R}.$$

Для внесения изменений, учитывающих нарушение условия 3, заметим, во-первых, что появление молекулярного взаимодействия между поверхностями, разделенными узким зазором, равносильно тому, что к капиллярному (Лапласовому) скачку давления, зависящему от кривизны поверхности раздела жидкость — воздух, прибавляется добавочный перепад давления, зависящий от действия этих сил притяжения и являющийся функцией толщины слоя воздуха¹. Суммарный перепад давления будет равен:

$$\Delta p' = -\sigma \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{A}{h^m}. \quad (\text{VIII.6})$$

Здесь принят, как обычно, степенной закон молекулярного взаимодействия, в котором сначала для общности показатель степени m оставлен неопределенным.

В силу (VIII.6) мы вместо (II.14), допуская, что нарушением условия 2 можно пренебречь, должны теперь написать:

$$p = p_0 - \sigma \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{A}{h^m}. \quad (\text{VIII.7})$$

В результате вместо уравнения (II.19) с учетом того, что $\theta = 0$ и $\beta \ll 1$, получим уравнение:

$$\sigma \frac{d^3 h}{dx^3} + \frac{mA}{h^{m+1}} \frac{dh}{dx} = \frac{3\eta U_c}{h^2}. \quad (\text{VIII.8})$$

При интегрировании этого уравнения должны быть соблюдены граничные условия:

$$\text{при } x = -\infty \quad h \rightarrow 0, \quad \frac{dh}{dx} \rightarrow 0 \quad (\text{VIII.9})$$

$$\text{при } x = +\infty \quad \frac{d^2 h}{dx^2} = \frac{1}{R} = \frac{\sqrt{2}}{a}. \quad (\text{VIII.10})$$

Путем подстановки

$$h = h_0 H \quad (\text{VIII.11})$$

и

$$x = x_0 X, \quad (\text{VIII.12})$$

где

$$h_0 = (\alpha)^{\frac{1}{m-1}} (\beta)^{-\frac{2}{3(m-1)}} \sigma^{-\frac{1}{3(m-1)}} \quad (\text{VIII.13})$$

¹ Это является частным случаем общего феноменологического метода трактовки расклинивающего давления в статике и гидродинамике тонких слоев, развитого С. В. Нерпиным совместно с одним из нас. Рассматриваемый здесь случай формально соответствует отрицательному расклинивающему давлению слоя воздуха.

$$x_0 = \alpha \frac{3}{3m-3} \beta^{-\frac{m+1}{3m-3}} \sigma^{-\frac{(2-m)}{3m-3}}, \quad (\text{VIII.14})$$

$$\alpha = mA, \quad \beta = 3\eta U_c, \quad (\text{VIII.15})$$

приведем уравнение (VIII.8) к безразмерному виду:

$$\frac{d^3 H}{dX^3} + \frac{1}{H^{m+1}} \frac{dH}{dX} = \frac{1}{H^2} \quad (\text{VIII.16})$$

с граничными условиями:

$$1) \text{ при } X \rightarrow -\infty \quad H \rightarrow 0, \quad \frac{dH}{dX} \rightarrow 0; \quad (\text{VIII.17})$$

$$2) \text{ при } X \rightarrow +\infty \quad \frac{d^2 H}{dX^2} = \frac{1}{R} \alpha \frac{3}{3m-3} \beta^{-\frac{2m}{3m-3}} \sigma^{-\frac{(3-2m)}{3m-3}}. \quad (\text{VIII.18})$$

При малых значениях H можно в левой части (VIII.16) пренебречь первым членом и, проинтегрировав, получить, если $m > 2$:

$$H = [(2-m)(X-X_0)]^{\frac{1}{2-m}}, \quad (\text{VIII.19})$$

где X_0 — произвольная постоянная интегрирования.

Если $m=2$, то

$$H = e^{(X_1-X)}. \quad (\text{VIII.20})$$

Мы видим, что в обоих случаях значение $H=0$ достигается асимптотически при $X \rightarrow -\infty$.

Численное интегрирование уравнения (VIII.16) для соответствующих значений m позволит найти

$$\lim_{X \rightarrow \infty} \left(\frac{d^2 H}{dX^2} \right) = C_m, \quad (\text{VIII.21})$$

где C_m — безразмерное число порядка единицы.

Из (VIII.18), (VIII.21) и (VIII.15) найдем критическую скорость U_c для случая соблюдения условия (VIII.3):

$$U_c = \frac{1}{3\eta} (C_m R)^{-\frac{(3m-3)}{2m}} \alpha^{\frac{3}{2m}} \sigma^{\left(\frac{2m-3}{2m}\right)}. \quad (\text{VIII.22})$$

Рассмотрим сначала случай $m=3$, соответствующий формулам для дисперсионного взаимодействия Лондона. В этом случае

$$A = \frac{A_0}{6\pi} = \frac{\pi C q_1 q_2}{6}. \quad (\text{VIII.23})$$

Здесь C — коэффициент пропорциональности между энергией притяжения молекул по закону Лондона и r^{-6} , где r — их расстояние; A_0 — константа дисперсионного взаимодействия Гамакера, приведенная к единицам объема взаимодействующих тел; q_1 , q_2 — числа их молекул в единице объема.

Из (VIII.15), (VIII.22) и (VIII.23) следует:

$$U_c = \frac{1}{3\sqrt{2\pi C_3}} \cdot \frac{A_0^{\frac{1}{2}} \sigma^{\frac{1}{2}}}{\eta R}. \quad (\text{VIII.24})$$

Если подставить сюда $A_0 \approx 10^{-12} \text{ эрг}$, $\sigma = 70 \text{ эрг/см}^2$, $\eta = 2 \cdot 10^{-4}$, $R = 0,1$ и $C_3 = 1$, то получим:

$$U_c \approx 0,03 \text{ см/сек.}$$

Таким образом для основы, смоченной чистой водой, смачивание чистой же водой должно прекращаться при сравнительно малой скорости, а для растворов поверхностно-активных веществ, для которых σ порядка 30 дин/см , критическая скорость U_c должна быть около $0,02 \text{ см/сек}$, что, очевидно, во-первых, не согласно с наблюдениями, во-вторых, противоречит наличию сильного смачивающего действия поверхностно-активных веществ.

Одновременно следует отметить, что получающееся значение для h_0 , характеризующей масштаб тех толщин зазоров, молекулярные взаимодействия в которых играют определяющую роль в величине критической скорости U_c :

$$h_0 = \frac{A_0}{3^{\frac{1}{3}} \sqrt{2\pi} \sigma^{\frac{1}{6}} (\eta U_c)^{\frac{1}{3}}} \quad (\text{VIII.25})$$

или приблизительно $h_0 \approx 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}$, не удовлетворяет условию (VIII.3).

Более существенно, однако, другое. При h порядка 10^{-5} , как было показано прямыми измерениями сил молекулярного притяжения и теоретически эти силы значительно ослаблены влиянием запаздывания при передаче на расстояние h , происходящей со скоростью света в соответствии с электромагнитной природой молекулярных сил. При этом силы ближе следуют закону, соответствующему $m = 4$. Если рассмотреть при помощи (VIII.23) этот случай, то получим:

$$U_c = \frac{4^{\frac{3}{8}} A^{\frac{3}{8}} \sigma^{\frac{5}{8}}}{3C_4^{\frac{3}{8}} R^{\frac{3}{8}} \eta}. \quad (\text{VIII.26})$$

Подставляя вместо A максимально возможное значение

$$A = \frac{\hbar c 4\pi^2}{240}, \quad (\text{VIII.27})$$

где c — скорость света, \hbar — постоянная Планка, деленная на 2π , а для остальных величин те же значения, что и раньше, получим $U_c \approx 0,1$ см/сек.

Мы видим, что критическая скорость осталась низкой, как и следовало ожидать, исходя из того, что электромагнитное запаздывание уменьшает силы молекулярного притяжения.

Рассмотрим теперь как могут быть истолкованы наблюдаемые высокие значения критических скоростей.

Известно, что при переходе через любую границу раздела наблюдается изменение потенциала, равное контактной разности потенциалов.

Вследствие этого разность потенциалов ΔV между двумя точками C и D (рис. 53а), расположенными в воздушном зазоре вблизи ограничивающих его поверхностей, равна:

$$\Delta V = \Delta V_{12} + \Delta V_{23} + \Delta V_{31}, \quad (\text{VIII.28})$$

где ΔV_{12} и т. д. — контактные разности потенциала на границе раздела фаз 1 и 2 и т. д.

Так как в нашем случае фазы 2 и 3, вообще говоря, неодинаковы, являются электролитами и на границах раздела 1 2 и 3 1 вследствие присутствия адсорбционных слоев (также неодинаковых) скачки потенциала могут варьировать, то ΔV не равно нулю (как в случае чистых металлов) и по порядку величины равно 1 (рис. 53б).

Отсюда следует, что во всех участках воздушного зазора будет иметься электрическое поле напряженностью

$$E = \frac{\Delta V}{h}, \quad (\text{VIII.29})$$

где h — локальная толщина зазора.

Притяжение поверхностей при наличии между ними поля E равно, как известно:

$$p = \frac{E^2}{8\pi} = \frac{(\Delta V)^2}{8\pi} \cdot \frac{1}{h^2}. \quad (\text{VIII.30})$$

Таким образом, если пренебречь действием молекулярных сил, то в формулах (VIII. 7) и (VIII.8) надо положить:

$$m = 2, \quad A = \frac{(\Delta V)^2}{8\pi}, \quad \alpha = \frac{(\Delta V)^2}{4\pi}, \quad (\text{VIII.31})$$

В этом случае из (VIII.12), (VIII.13) и (VIII.14) получим:

$$U_c = \frac{(\Delta V)^2 \sigma^4}{3\eta (C_m R)^4 (4\pi)^4}, \quad (\text{VIII.32})$$

$$h_0 = \frac{(\Delta V)^2}{4\pi (3\eta U)^3 \sigma^3}, \quad (\text{VIII.33})$$

$$x_0 = \frac{(\Delta V)^2}{12\pi\eta U}. \quad (\text{VIII.34})$$

Подставляя $\Delta V = 1 \text{ в} = \frac{1}{300} \text{ CGSE}$, $C_m \approx 1$, $R = 0,2$, $\sigma = 70$, $\eta = 2 \cdot 10^{-4}$, получим:

$$U_c \approx 0,7 \text{ см/сек.}$$

Мы видим, что U_c увеличилось на порядок по сравнению со значением, полученным на основе учета действия молекулярных сил; однако оно все еще на один порядок меньше значений, наблюдаемых в присутствии смачивателей.

Как было оговорено, приведенные расчеты предполагают, что ΔV постоянно во всех участках воздушного зазора с шириной порядка h_0 и общим протяжением порядка x_0 .

В действительности это условие может нарушаться ввиду того, что процессы адсорбции и ориентации дипольных молекул идут во времени, а не совершаются мгновенно. Поэтому в зоне, где совершается растяжение поверхностей раздела (1 3) жидкость — воздух, скачок потенциала ΔV отличается от равновесного значения.

Рассмотрим теперь влияние тангенциального градиента ΔV , пренебрегая при этом в уравнениях (VIII.7) и (VIII.8) не только членами, выражающими действие молекулярных сил, но и членом в выражении $\frac{dp}{dx}$, зависящим от производной $\frac{dh}{dx}$. В результате вместо (VIII.8) получим:

$$\sigma \frac{d^3 h}{dx^2} - \frac{\Delta V}{4\pi h^2} \cdot \frac{d(\Delta V)}{dx} = \frac{3\eta U_c}{h^2}. \quad (\text{VIII.35})$$

Так как наибольшие деформации поверхности жидкости (разрыв непрерывности скоростей) происходят вблизи $x = 0$,*

* Мы переносим начало координат в точку, где $h = 0$, предполагая, что она расположена на конечном, хотя и большом расстоянии.

то здесь $(\Delta V)^2$ должно иметь максимальное значение и падать в направлении положительных значений x . Поэтому $\frac{d(\Delta V)^2}{dx} < 0$.

Выше отмечалось, что уравнение (VIII.35), вообще говоря, не имеет решений, удовлетворяющих необходимым граничным условиям. Решение возможно только при условии

$$\frac{\Delta V d(\Delta V)}{dx} = 12\pi\eta U_c. \quad (\text{VIII.36})$$

Легко видеть, что, если пренебречь изменениями поверхностного натяжения вдоль поверхности, т. е. считать $\sigma = \text{const}$, то вблизи $x = 0$ при $h \rightarrow 0$ условие $Q = 0$ требует, чтобы $u(h) = +\frac{U_c}{2}$.

Одновременно при $x < 0$ ввиду отсутствия скольжения жидкости по стенке скорость поверхности жидкости равна U . Таким образом, в точке $x=0$ имеет место разрыв скоростей поверхности жидкости и, следовательно, образование «девственной» поверхности раздела. При движении со скоростью, равной $+\frac{U_c}{2}$ в сторону положительных $x = b$, поверхность будет стареть, т. е. будет образовываться вначале существенно неравновесный адсорбционный слой. Его образование должно сопровождаться появлением неравновесных электрических полей в случае ионоактивных смачивателей диффузионного происхождения (вследствие неодинакового коэффициента диффузии к поверхности аниона и катиона). Для начальной стадии, соответствующей малым x , естественно положить

$$\frac{d\Delta V}{dx} = kc,$$

где c — объемная концентрация поверхностно-активного смачивателя; k — коэффициент пропорциональности. Тогда из (VIII.36) получим

$$U_c = \frac{\Delta V_0 kc}{12\pi\eta}.$$

Однако при малых c U_c должна стремиться не к нулю, а к значению, определяемому действием молекулярных и электрических поверхностных сил (без учета непостоянства ΔV). Таким образом, в первом приближении U_c должна быть линейной функцией концентрации:

$$U_c = (U_c)_0 + \frac{\Delta V kc}{12\pi\eta}. \quad (\text{VIII.37})$$

Насколько подобная зависимость оправдывается на опыте, видно из графиков рис. 50.

Ввиду этого для подбора смачивателей представляют интерес не только измерения фазовых скачков потенциалов, даваемых ими в равновесных условиях, но и исследования кинетики адсорбции и скачков потенциала.

В настоящее время обнаружены явления весьма медленного изменения поверхностного натяжения растворов определенных поверхностно-активных веществ, что в ряде случаев несомненно свидетельствует о медленных изменениях адсорбционного слоя на границе с воздухом¹. Впрочем, для наших целей непосредственно важна не кинетика адсорбции или изменений поверхностного натяжения, а кинетика изменения фазового скачка потенциала — в основном на границе раздела фаз 1 и 3. Поэтому для оценки и отбора смачивателей желательна постановка подобных исследований. Однако таких измерений имеется очень мало.

ВЛИЯНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Как мы видим, учет кинетики межфазных скачков потенциала способен резко повысить значения критических скоростей; при этом возникает необходимость рассматривать еще другие факторы, сопутствующие кинетике адсорбции и способные увеличивать критическую скорость.

С этой целью рассмотрим влияние динамического поверхностного натяжения, т. е. изменчивость поверхностного натяжения, связанную с кинетикой адсорбции на границе раздела раствор — воздух. При этом поверхностное натяжение σ на различных участках границы раздела раствор — воздух будет неодинаково, и мы рассмотрим изменения, которые это внесет в соответствующие уравнения процесса. Прежде всего появление градиентов σ вдоль поверхности нарушит граничное условие (II.6), вместо которого следует теперь написать:

$$\eta \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial \sigma}{\partial x}, \quad (\text{VIII.38})$$

а условие (II.5) для системы координат, в которой ось $x=b$ направлена навстречу движению подкладки, примет вид:

$$\text{при } y=0 \text{ и } u=-U. \quad (\text{VIII.39})$$

Уравнение (VIII.38) выражает условие равновесия между напряжением сдвига, действующим со стороны вязкой (воз-

¹ См. § III, главу IX.

душной) прослойки на участок dx ее поверхности, и разностью поверхностных натяжений $\left[\left(\sigma + \frac{\partial \sigma}{\partial x} dx \right) - (\sigma) \right]$, действующих на этот же участок со стороны соседних.

Кроме того, дифференцируя (II.14) или (VIII.7), мы теперь не можем считать σ постоянным. Вследствие этого вместо (VIII.8) получим

$$\frac{d \left(\sigma \frac{d^2 h}{dx^2} \right)}{dx} + \frac{mA}{h^{m+1}} \cdot \frac{dh}{dx} + \frac{3}{2} \frac{\frac{d\sigma}{dx}}{h} = \frac{3\eta U_c}{h^2}. \quad (\text{VIII.40})$$

Для определения значений σ на разных участках поверхности мениска напишем условие того, что адсорбция Γ при стационарности процесса для фиксированного участка ($x = \text{const}$) не зависит от времени. Это может иметь место только, если разность конвективных расходов адсорбционного слоя через сечения x и $x + dx$, ограничивающие участок поверхности dx , компенсируется диффузией из объема раствора. Условие этой компенсации запишется в виде

$$\frac{d[\Gamma u(h)]}{dx} = \frac{D(c_1 - c)}{\delta}, \quad (\text{VIII.41})$$

где D — коэффициент диффузии; δ — толщина диффузионного слоя; c_1 — концентрация в объеме; c — концентрация, отвечающая равновесию с адсорбционным слоем Γ .

Рассмотрим теперь распределение скоростей $u(h)$ на поверхности раздела воздушный слой — раствор. Для этого мы можем использовать уравнение (II.17), положив в нем $y = h$ и предварительно видоизменив его должным образом.

Соответствующие видоизменения должны учесть: 1) малость члена $\frac{pg \sin \alpha_0}{2\eta}$; 2) замену граничного условия (II.6) на (VIII.38); 3) непостоянство σ ; 4) замену (II.14) на (VIII.7) с целью учета действия поверхностных сил притяжения.

Для получения видоизмененного уравнения (II.17) достаточно проинтегрировать почленно дважды уравнение

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y} = -\frac{1}{\eta} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma \frac{d^2 h}{dx^2} \right) + \frac{dh}{dx} \frac{mA}{h^{m+1}} \frac{dh}{dx} \right],$$

видоизменяющее для рассматриваемого случая уравнение (II.16) при видоизмененных граничных условиях, и положить $y = h$.

В результате получим

$$u(h) = \left[\frac{d}{dx} \sigma \frac{d^2 h}{dx^2} + \frac{mA}{h^{m+1}} \frac{dh}{dx} \right] \frac{h^2}{2\eta} + \frac{d\sigma}{dx} \frac{h}{\eta} - U_c. \quad (\text{VIII.42})$$

Из (VIII.42) и (VIII.40) получаем

$$u(h) = \frac{1}{2} U_c + \frac{1}{4} \frac{d\sigma}{dx} \cdot \frac{h}{\eta}. \quad (\text{VIII.43})$$

При помощи двухмерного уравнения состояния Γ в (VIII.41) можно выразить в качестве функции $(\sigma_1 - \sigma)$, где σ_1 — равновесное значение σ , соответствующее объемной концентрации c_1 . При этом для малых значений Γ имеем:

$$\Gamma - \Gamma_1 = \frac{\sigma_1 - \sigma}{RT}, \quad (\text{VIII.44})$$

где T — абсолютная температура; R — универсальная газовая постоянная и для любых Γ ($\Gamma - \Gamma_1$) с ростом $(\sigma_1 - \sigma)$ монотонно возрастает.

Аналогично $c_1 - c$ в (VIII.41) есть падающая функция от $(\sigma_1 - \sigma)$, хорошо выражаемая, например, известным эмпирическим уравнением Шишковского

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = c \lg \left(1 + \frac{c}{a} \right), \quad (\text{VIII.45})$$

где c и a — константы, зависящие от рода растворенного вещества, σ_0 — значение σ для $c = 0$.

Из (VIII.45) получим:

$$1 + \frac{c}{a} = e^{\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0 c}}$$

или

$$c_1 - c = a e^{\frac{1}{c}} \left[e^{\frac{-\sigma_1}{\sigma_0 c}} - e^{\frac{-\sigma}{\sigma_0 c}} \right]. \quad (\text{VIII.46})$$

Мы видим, что с падением σ и, следовательно, ростом разности $(\sigma_1 - \sigma)$ разность $(c_1 - c)$ монотонно убывает. В частности, отсюда следует, что $(c_1 - c)$ имеет всегда знак, противоположный знаку $(\sigma_1 - \sigma)$.

Внимательный анализ системы уравнений (VIII.41) и (VIII.43) с учетом характера зависимостей Γ и $(c_1 - c)$ от $(\sigma_1 - \sigma)$ показывает, что $\frac{d\sigma}{dx}$ не может нигде быть положительным. Действительно, предположение, что всюду

$$\frac{d\sigma}{dx} > 0, \quad (\text{VIII.47})$$

противоречит тому, что при $x \rightarrow -\infty$ $u \rightarrow -U$, что возможно согласно (VIII.43) только, если для соответственных значений x $\frac{d\sigma}{dx} < 0^*$. Предположим теперь, что для некоторых значений x $\frac{d\sigma}{dx}$ меняет знак минус на плюс, в соответствии с чем там будет иметься минимум σ ($\frac{d^2\sigma}{dx^2} > 0$). Вследствие этого там одновременно будет:

$$\frac{d\Gamma}{dx} = 0.$$

Отсюда и из (VIII.41) получим:

$$\Gamma \frac{du(h)}{dx} = -\frac{D(c_1 - c)}{\delta}. \quad (\text{VIII.48})$$

Так как всегда $\frac{dh}{dx} > 0$, а по предположению $\frac{d^2\sigma}{dx^2} > 0$, то из (VIII.43) следует, что $\frac{du(h)}{dx} > 0$, следовательно, согласно (VIII.48) $c < c_1$, а потому $\sigma > \sigma_1$.

Предположение, что с дальнейшим ростом x $\sigma(x)$ пройдет через максимум, противоречит тому, что при этом также будет справедливо уравнение (VIII.48), а так как из (VIII.43) получится, что $\frac{du}{dx} < 0$, то максимальное значение $\sigma = \sigma'$ будет меньше, чем σ_1 , а следовательно, меньше, чем значение σ в минимуме. Предположение, что $\frac{d\sigma}{dx}$ с ростом x начинает падать, стремясь при $x \rightarrow \infty$ к нулю, очевидно, не снимает этого противоречия. Если же $\frac{d\sigma}{dx}$ при $x \rightarrow \infty$ остается конечным, то из (VIII.43), поскольку при этом $h \rightarrow \infty$, следует, что и $u(h)$ стремится к ∞ , что невозможно.

Таким образом, остается допустить, что при любых x :

$$\frac{d\sigma}{dx} < 0. \quad (\text{VIII.49})$$

При этом, как видно из (VIII.40), будет уменьшаться действие поверхностных сил притяжения, стремящихся обеспечить смачивание.

* Если U весьма близко к U_c , то граница смачивания будет находиться при $x = -x_0$, где x_0 весьма велико. Если бы при $x > -x_0$ соблюдалось условие $u(h) > \frac{1}{2} U_c$, то так как при $x < -x_0$ $u = -U_c$, это означало бы, что при $x = -x_0$ функция $u(x)$ имеет разрыв непрерывности. Это возможно при $\Gamma = 0$, но при $\Gamma > 0$ из (VIII.41) вытекает бесконечное значение левой, а следовательно, и правой части, что невозможно.

Что динамическое поверхностное натяжение должно затруднять кинетическое смачивание, понижая критическую скорость U_c , можно было предположить, основываясь на том, что в пределе при бесконечно большом значении выражения $\frac{\partial \sigma}{\partial |\Gamma|}$, определяющего квазиупругость поверхности раствора смачивателя, последняя делается нерастяжимой, в результате чего всюду будет соблюдаться граничное условие

$$u(h) = -U_c. \quad (\text{VIII.50})$$

Замена условия

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0$$

на (VIII.50), как легко показать, приведет к тому, что правую часть уравнения (VIII.8) нужно будет умножить на 4.

Это, очевидно, уменьшит U_c также в 4 раза. Заметим здесь, что само по себе адсорбционное уменьшение σ также уменьшает U_c и, следовательно, механизм действия смачивателей при кинетическом смачивании совершенно иной, чем при статическом, когда снижение σ является основной причиной улучшения смачивания.

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА РАСТВОР — ВОЗДУХ

Исследования кинетики адсорбции и динамического поверхностного натяжения являются одними из сложнейших проблем физической химии и в настоящее время находятся лишь на первых стадиях развития. Начало изучения динамического поверхностного натяжения связано с двумя весьма важными работами в этой области. Бидоне [7] в 1854 г. и Магнус [8] в 1855 г. впервые наблюдали возникновение волн при истечении струи из отверстия, имеющего эллиптическую форму. Ими было проведено всего несколько опытов, которые послужили лишь для качественного описания нового интересного явления. Буфф [9] первый объяснил возникновение «волн» или, как их также называют, «колец» на струе, истекающей из эллиптического отверстия, поверхностным натяжением.

Работы Томсона (Кельвина) [10] по теории капиллярных волн явились количественной базой изучения этих «колец». Релей [11] дал математическое соотношение между длиной волн, возникающих в струе, истекающей из эллиптического отверстия, скоростью истечения из нее жидкости и величиной

динамического поверхностного натяжения. Свои расчеты он подтвердил рядом опытов. Пикар [12] и Майер [13] при помощи метода истечения жидкости из эллиптического отверстия произвели экспериментальную проверку математической теории Релея [11].

Педерсон [14] разработал способ измерения динамического поверхностного натяжения методом колебаний струи, вытекающей из эллиптического отверстия. По существу этот метод явился первым точным способом измерения динамического поверхностного натяжения. Однако Педерсон не учел при этом изменения длины волн, наблюдающегося на струе по мере удаления от отверстия, из которого истекает жидкость, даже при использовании чистой жидкости. Точную математическую теорию метода измерения динамического поверхностного натяжения по колебаниям струи разработал Бор [15]; он произвел также подробный анализ возможных ошибок при применении этого способа. Бор дал точное изложение метода и установил зависимость между длиной волн, возникающих на струе, вытекающей из отверстия эллиптической формы, и поверхностным натяжением, учитывая при этом инерцию струи, влияние газа, в который поступает из отверстия струя, и вязкость вытекающей жидкости. Бор, используя предложенную теорию, поставил опыты по определению динамического поверхностного натяжения воды, которое оказалось равным при 20° $72,23$ *дин/см*. Этот способ был применен и в других работах [16, 17] для ряда водных растворов неорганических солей.

Ленардом [18] были применены для определения динамического поверхностного натяжения наблюдения деформации сферической капли; при этом измерялся период, который необходим для того, чтобы капля после деформации приобрела свою первоначальную форму. Возникающие при этом в капле колебания аналогичны волнам на струе, истекающей из эллиптического отверстия. Однако метод колебаний капли не получил широкого распространения в практике, очевидно, вследствие своей сравнительной сложности [19].

Ганзер [20] рекомендует для определения динамического поверхностного натяжения использовать метод истекающей струи в сочетании со скоростной киносъемкой для наблюдения за возникновением при этом волн. Бонд [21] предложил для измерения динамического поверхностного натяжения использовать столкновение двух коаксиально направленных струй жидкости, из которых одна направлена вверх, а другая ей навстречу — вниз. При встрече этих струй образуется тонкий, почти горизонтальный диск, по диаметру которого можно вычислить динамическое поверхностное натяжение. Этот способ

проверялся на ртути и воде и дал положительные результаты [22].

В последние годы для изучения кинетики адсорбции был использован метод, основанный на измерении поверхностного скачка потенциала, образуемого на вновь возникающей поверхности. Эти работы вытекают из исследований Фрумкина [23], связанных с измерением поверхностного электрического потенциала с использованием радиозонда. Вследствие адсорбции поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз происходит изменение электрического потенциала. Познер и Александер [24] использовали этот метод. Они испытали три различных прибора для образования новых границ раздела, на которых происходила адсорбция поверхностно-активных молекул. Величина и скорость адсорбции этих веществ на вновь образованных границах раздела определялись при помощи измерения поверхностного скачка потенциала. Эти три прибора работали на принципе создания новой поверхности при вытекании струи из эллиптического отверстия.

Измеряя при этом на вновь образуемой поверхности скачок электрического потенциала, они определяли адсорбцию в течение миллисекунд и получили зависимость адсорбции от времени. Для перехода от измеряемого поверхностного скачка потенциала к поверхностным концентрациям испытуемых веществ были определены пересчетные коэффициенты между поверхностным скачком потенциала и величиной адсорбции, измеренными в статическом состоянии. Далее Познер и Александер применили уравнение Гиббса, а также двухмерное уравнение состояния, при помощи которых вычислили динамическое поверхностное натяжение в функции времени.

Эти авторы также исследовали [25, 26] кинетическую адсорбцию непредельных спиртов и простых анионных и катионных мыл и пришли к следующим выводам:

1. Время, необходимое для достижения равновесной адсорбции, зависит от длины алкильной цепи адсорбируемой молекулы и объемной молярной концентрации; чем больше обе эти величины, тем меньше времени требуется для адсорбции.

2. Адсорбция протекает в две стадии: в первой из них, осуществляющейся непосредственно при выходе струи из отверстия и протекающей в течение миллисекунд, имеет место только покрытие адсорбированными молекулами поверхности сорбента; во второй, продолжающейся от 2 до 15 миллисекунд, образуется ориентированный слой.

Познер и Александер [25, 26] отрицают существование энергетического барьера, мешающего проникновению адсорбируемых молекул на поверхность раздела, и признают чисто диф-

фузионный механизм адсорбции. Эти исследователи считают, что адсорбция на вновь образуемой поверхности раздела протекает по изотерме Лангмюра, и находят уравнение кинетики адсорбции, согласующееся с измерениями скачка потенциала на границе раздела.

В течение последних лет широкие исследования в области кинетики адсорбции проводил Аддисон с сотрудниками. В своих первых работах [27] он применил метод колебаний струи и дал на основе теории Релея [11] математическую интерпретацию результатов эксперимента. Далее Аддисон сопоставил величины динамического и статического поверхностного натяжения для смесей различных непредельных спиртов с различной длиной углеводородного радикала. При этом он установил, что динамическое поверхностное натяжение и скорость миграции спиртов к границе раздела возрастают при увеличении длины алкильного радикала. Продолжая эту работу, Аддисон [28] дал и экспериментально проверил уравнение скорости миграции спиртов к границе раздела, которое позднее подтвердил также и теоретически [29].

Позднее Аддисон [30] сочетал методы измерения поверхностного давления и поверхностного натяжения методом Вильгельми [31] по отрыву пластин и при их помощи установил, что динамическое поверхностное натяжение больше его статического значения, отвечающего тому же покрытию поверхности. Для объяснения этого явления автор высказывает предположение, что в начальные моменты адсорбции адсорбируемые молекулы находятся на границе раздела в «неориентированном» состоянии и только с течением времени адсорбированный слой приобретает строго ориентированное состояние. Сопоставляя скорости адсорбции и десорбции, Аддисон постулирует существование энергетического барьера для обоих процессов. Он нашел, что скорость десорбции молекул зависит от поверхностной концентрации и молекулярного веса сорбата и при длинной цепи более семи атомов углерода протекает так быстро, что ее не представляется возможным измерить.

В своих последних работах Аддисон [29] продолжил свои исследования и создал довольно цельное представление о кинетике адсорбции. Экспериментальная часть этих работ была проведена с использованием радиоактивного зонда [23] для измерения поверхностного потенциала на истекающей струе. Аддисон подтвердил ранее высказанные предположения [32], что в первый момент после формирования слоя адсорбированные молекулы на вновь образованной поверхности находятся в неориентированном состоянии. Установлено, что неупорядоченность поверхностной ориентации повышается с ростом длины цепи до пяти атомов углерода, а при дальнейшем увеличении

количества атомов углерода снова уменьшается. Такая неупорядоченность осей молекул в поверхностном слое на вновь образуемой поверхности вызывает минимальное значение поверхностного потенциала в начальные моменты образования этой поверхности.

При увеличении поверхностной концентрации вследствие адсорбции новых молекул ориентированный монослой вновь дезориентируется. Последующее образование ориентированного слоя происходит очень медленно, причем ориентация протекает быстрее у молекул с более длинной цепью.

Гуасталла и Тер-Минасян-Сарага с сотрудниками также вели широкие исследования в области кинетики адсорбции и десорбции жирных кислот на поверхности жидкость — газ [33]. Тер-Минасян-Сарага [34] и позднее Мише [35] в лаборатории Гуасталла приняли, что кинетика адсорбции обусловлена диффузией, причем количество молекул n , которые диффундируют к 1 см^2 поверхности за время адсорбции t , описывается формулой

$$n = \frac{2c \sqrt{D} \sqrt{t}}{\sqrt{\pi}}, \quad (\text{VIII.51})$$

где D — коэффициент диффузии; c — объемная концентрация. Следовательно, адсорбция пропорциональна \sqrt{t} . Для ряда веществ было показано соответствие этого уравнения опыту.

Райдил и Сутерланд [36] подробно исследовали физику и гидродинамику явлений при измерении динамического поверхностного натяжения методом колебаний истекающей эллиптической струи. Разработанные в работе соображения авторы подтвердили соответствующими экспериментами. Эти исследователи установили, что возникновение поверхности, на которой происходит адсорбция, зависит от следующих условий, влияющих на истечение струи из эллиптического отверстия:

- 1) от формы отверстия как в месте входа жидкости, так и ее выхода, от размера трубки — ее длины и радиуса, а также расстояния между входным и выходным отверстиями;
- 2) от свойств среды, в которую происходит истечение струи;
- 3) от характера колец, возникающих на истекающей эллиптической струе.

Цитируемые авторы на основании анализа своих экспериментов опровергают предположение о чисто диффузионном характере кинетики адсорбции и подобно Аддисону придерживаются представления о наличии некоторого энергетического барьера. Указания о наличии такого энергетического барьера имеются также и в работах других авторов [37].

Приведенный обзор состояния изучения кинетики адсорб-

ции, влияющей на кинетическое смачивание в процессе полива, позволяет прийти к следующим выводам.

1. Разработанные методы измерения позволяют исследовать кинетику адсорбции за весьма небольшие промежутки времени.

2. Измерения скачков потенциала указывают на возможность их быстрого изменения на вновь образуемой поверхности (в течение 0,001—0,01 сек.), что подтверждает возможность высоких градиентов этих скачков вблизи периметра смачивания при поливе, существенных для объяснения высоких значений критической скорости смачивания в присутствии поверхностно-активных смачивателей.

3. Все исследования проведены, однако, только на простейших моделях — спиртах (кроме последней работы Познера и Александра), поэтому нет совершенно никаких данных об адсорбции технических продуктов, например высокомолекулярных смачивателей, на границах раздела интересующих нас сложных систем.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ СМАЧИВАТЕЛЕЙ, ПРИГОДНЫХ ДЛЯ ПОЛИВА ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

Рассмотрев кинетическое смачивание при поливе и механизм действия смачивателей, приведем общие сведения о химических свойствах и особенностях строения смачивателей, а также о технологических требованиях к смачивателям, применяемым при поливах фотоэмульсий. Одновременно охарактеризуем группы смачивателей и их гомологические ряды, специально синтезированные для изучения зависимости между строением смачивателей и их адсорбционными свойствами.

Несмотря на чрезвычайное многообразие известных поверхностно-активных веществ, все они имеют в основном вполне определенное строение. Согласно Лангмюру, вещества, обладающие поверхностно-активными свойствами на границе водный раствор — воздух, состоят из полярной части, сообщающей молекуле растворимость в полярной фазе, и неполярной части, обращенной в газовую фазу. Для большинства смачивателей характерно линейное строение молекулы, длина которой намного превышает ее поперечные размеры. В зависимости от поведения при растворении в воде смачиватели в основном можно разделить на два больших химических класса: ионогенные и неионогенные.

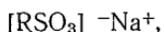
Ионогенные смачиватели обычно имеют кислотный или соответственно солеобразный характер и распадаются на ионы при растворении в воде.

Полярными группами молекул ионогенного смачивателя могут служить:

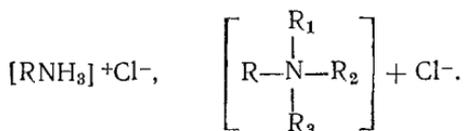
а) кислотные группы, например карбоксильная группа ($-\text{COOH}$), сульфозэфирная ($-\text{OSO}_3\text{H}$), сульфогруппа ($-\text{SO}_3\text{H}$);

б) аминогруппы: ($-\text{NH}_2$), ($=\text{NH}$), ($\equiv\text{N}$).

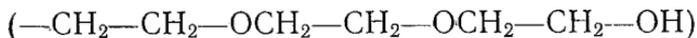
В первом случае мы имеем дело с анионоактивными смачивателями в виде солей соответствующих кислот со щелочными металлами, активной частью которых является анион:



во втором — с катионоактивными смачивателями в виде солей аминов и четвертичных аммониевых оснований с неорганическими кислотами, у которых активной частью является катион:



Неионогенные смачиватели не имеют солеобразного характера и растворяются вследствие наличия у активных полярных групп сродства к полярной фазе. Такими полярными группами являются, например, полигликолевые группы



и полиглицеридные группы



Для создания гидрофобных групп применяют алкильные или арилалкильные остатки с алкильной цепью различной длины и различного изостроения. Исходным сырьем для введения такого рода остатков служат жирные спирты, кислоты, полимеризаты изобутилена, пропилена и т. д. Следует отметить, что успеху в развитии химии поверхностно-активных веществ значительно способствовало развитие производств синтетических жирных кислот, спиртов, углеводов, полимеризатов низкомолекулярных олефинов, открытие реакций сульфохлорирования и хлорфосфонации алканов [38].

Однако, несмотря на все многообразие поверхностно-активных веществ, синтезированных за последние 50 с лишним лет, число смачивателей, представляющих интерес для полива фотографических эмульсий, весьма ограничено. Это обстоятельство объясняется, с одной стороны, особенностью их действия на кинетическое смачивание, с другой стороны, весьма специфич-

ческими светочувствительными свойствами фотографической эмульсии, в которую вводится смачиватель. В связи с этим к смачивателям для полива применяется ряд особых технологических требований. Так они должны обладать способностью улучшать смачивание подсоленной основы либо при их введении в эмульсию, идущую на полив верхнего слоя («смачивание вниз»), либо при их введении в нижний слой («смачивание вверх»), либо при одновременном введении в оба слоя.

В первом случае, как следует из развитой выше теории кинетического смачивания, для повышения критической скорости смачивания смачиватель должен, адсорбируясь на поверхности раздела эмульсии с воздухом, существенно изменять межфазный скачок потенциала. При этом адсорбция должна протекать с достаточно большой скоростью.

Во втором случае, при смачивании вверх, важно изменение скачков потенциала на границах раздела подкладки с воздухом и эмульсией, скорость же адсорбции незначительна. Смачиватели должны далее обладать способностью предупреждать образование комет в политых слоях; они должны быть индифферентными по отношению к большому количеству соединений, входящих в состав эмульсии, не оказывать вуалирующего действия и не подавлять сенсibiliзацию, в том числе и оптическую, не ухудшать адгезию смежных слоев.

Помимо этих общих требований, которыми должны обладать любые применяемые в процессе изготовления кинофотоматериалов смачиватели, к ним предъявляется еще ряд дополнительных требований, связанных со скоростью полива, свойствами желатины, видом эмульсии, характером слоя, шириной поливаемой подложки и т. д. Как показали лабораторные исследования, молекула смачивателя, удовлетворяющая всем перечисленным требованиям, должна сочетать определенные гидрофильные группы с гидрофобными углеводородными остатками определенной длины и строения [39].

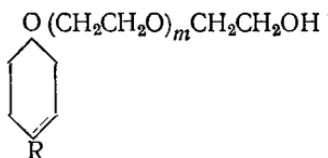
В качестве исходного сырья наиболее обеспечивающими необходимыми свойствами смачивателя оказались углеводороды с разветвленными цепями и общим количеством углеродных атомов не менее 8—16, например, полимеры пропилена (изопентадецилен), диаметр 2-этилогексена-1, димеры, тримеры и тетрамеры смеси бутиленов и амиленов газов крекинга и риформинга (так называемый полимердистиллят) [40].

В качестве типичных смачивателей, удовлетворяющих всем перечисленным требованиям, на которых были проверены развитые нами представления о кинетическом смачивании, можно привести следующие применяемые в практике соединения.

Ионогенные, анионоактивные смачиватели. Наиболее старыми и простыми в изготовлении смачивателями

вающим действием, поэтому применяются лишь в комбинациях с другими смачивателями.

Неионогенные смачиватели. Из числа неионогенных смачивателей следует отметить полигликолевые эфиры алкилфенолов, содержащие в качестве полярной части полигликолевые группировки (СВ-105):

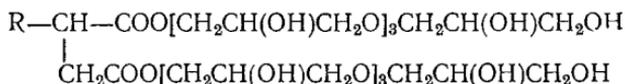


Одним из наиболее распространенных смачивателей является полигликолевый эфир изооктилфенола, получаемый алкилированием фенола диизобутиленом, 2-этилгексен-1 или смесью димеров пропилена и бутилена (фракция полимердистилята $\text{C}_8\text{—C}_9$) с последующим полиоксиэтилированием фенольной группы 7—10 молями окиси этилена [43].

Вещество обладает хорошим смачивающим действием «вверх», не десенсибилизирует эмульсию, но обладает недостаточным антикометным действием и снижает адгезию слоя к основе, вследствие чего применяется в комбинации с другими смачивателями.

Большой интерес представляют смачиватели, имеющие в качестве растворяющих частей глицеридные группировки [44].

В зависимости от строения и длины гидрофобной части, а также длины гидрофильной, глицеридной части можно получить ряд смачивателей, обладающих комплексом ценных технологических свойств. Так, в практике полива очень хорошо себя зарекомендовали октоглицериды алкенилянтарных кислот, содержащие в качестве гидрофобной части остатки углеводов с длиной цепи от 12 до 16 атомов углерода (СВ-104).



Полиглицериды алкенилянтарных кислот получают полиэтерификацией ангидридов алкенилянтарных кислот заданным количеством молей глицерина при температуре выше 200° в присутствии щелочной добавки.

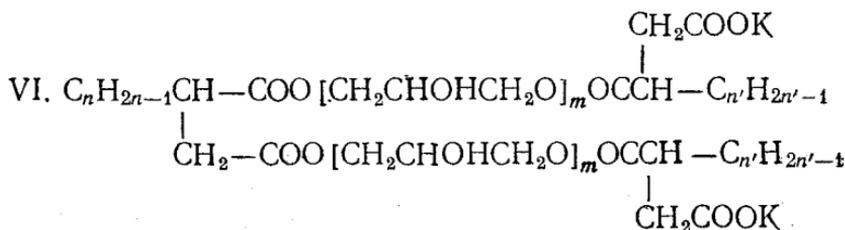
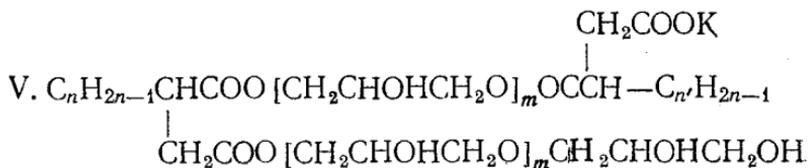
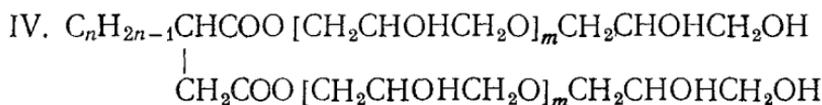
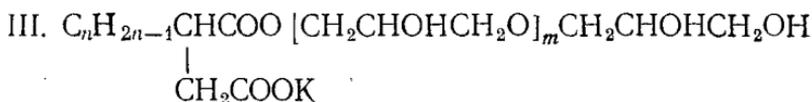
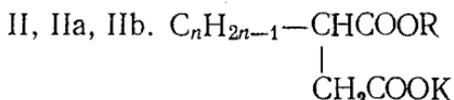
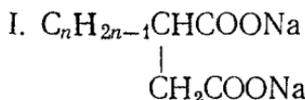
Полиглицериды алкенилянтарных кислот не десенсибилизируют эмульсий, обладают сильным смачивающим действием как «вверх», так и «вниз» и средним антикометным действием.

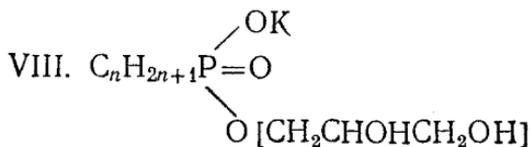
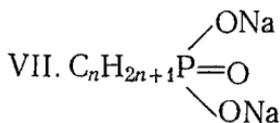
Такова краткая химическая характеристика типовых смачивателей, которые были подробно исследованы.

В целях изучения зависимости поверхностно-активных свойств смачивателей от их строения при помощи разработан-

ных методов испытаний были синтезированы гомологические ряды смачивателей различного строения на основе соединения алкенилэтантарных и алкилфосфиновых кислот, в которых систематически изменялось строение полярной и неполярной частей соединения. Были получены динатриевые соли (I и VII группы), кислые эфиры одноатомных спиртов (II и V группы), кислые эфиры двухатомных спиртов (IIa группа), кислые эфиры трехатомных спиртов (IIb и VIII группы), кислые полиглицериды (III и IX группы) с различным содержанием остатков глицерина (m), средние полиглицериды (IV группа) с различным содержанием остатков глицерина (m), некоторые сложные эфиры полиглицеридов алкенилэтантарных (V и VI группы) и алкилфосфиновых кислот (X группа).

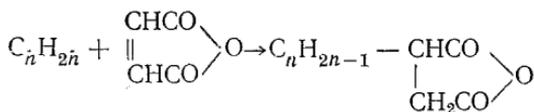
Ниже приведено строение синтезированных производных алкенилэтантарных и алкилфосфиновых кислот:





Для создания алкенильных радикалов в исходных ангидридах алкенилянтарных кислот применялись два вида смесей углеводородов — продуктов полимеризации бутиленов и амиленов газов крекинга и риформинга нефти [40]: смесь изооктиленов и изонониленов (C₈—C₉) и смесь изододециленов и изогексадециленов (C₁₂—C₁₆), а также октадецилен (C₁₈), полученный дегидратацией октадецилового спирта.

Смесь углеводородов конденсировали известным способом при 200° с малеиновым ангидридом [38]:



После отгонки избыточного количества углеводородов выделяли смеси ангидридов алкенилянтарных кислот двукратной перегонкой в вакууме.

Чистота полученных препаратов ангидридов алкенилянтарных кислот определялась их эквивалентным весом.

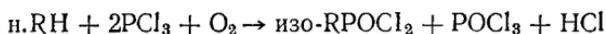
Необходимые производные алкенилянтарных кислот получали омылением смесей ангидридов (II) [42], этерификацией (III, IV) [5] либо полиэтерификацией глицерином (V) [44], а также ацилированием полученных полиглицеридов исходными ангидридами алкенилянтарных кислот (V и VI) [45].

Ионогенные производные эфиров получали в виде концентрированных растворов их калиевых солей.

Исходными соединениями для проведения синтезов алкилфосфиновых кислот служили смеси изомеров ангидридов алкилфосфиновых кислот RPO_2 , содержащие алкильные радикалы изостроения, которые были получены (с выходом, близким к расчетному) взаимодействием смесей дихлорангидридов алкилфосфиновых кислот с безводной щавелевой кислотой [46]:



В свою очередь дихлорангидриды алкилфосфиновых кислот получались при помощи реакции сопряженного окисления углеводов и треххлористого фосфора¹:



В качестве углеводов были применены *n*.гексан, *n*.октадекан, а также смеси углеводов нормального строения с длиной цепи C_6-C_8 , C_6-C_{10} , C_8-C_9 и $C_{10}-C_{12}$ (фракция гидрированного синтина). Соли алкилфосфиновых кислот (30—40%-ные растворы) получались нейтрализацией ангидридов расчетным количеством едкого натра [50].

Для получения моноглицеридов нагревали при 130—170° ангидрид алкилфосфиновой кислоты с эквивалентным количеством глицерина. Полиэтерификация проводилась при 200—250° до отделения расчетного количества воды [51].

В отличие от алкенилянтарных кислот у алкилфосфиновых кислот образование полиглицеридной цепи в обычных условиях проходит лишь за счет одной из кислотных групп. Таким образом, полиглицериды алкилфосфиновых кислот наряду с неионогенной полиглицеридной группировкой обладают также и ионогенной полярной группировкой.

Кислые моно- и полиэфиры нейтрализовались эквивалентным количеством КОН.

Полученные препараты смачивателей всех групп представляли собой маслообразные либо высоковязкие жидкости от оранжевого до темно-коричневого цвета, легко растворяющиеся в воде, образующие прозрачные 0,1 молярные водные растворы, обладающие $pH=8+9$ и образующие обильную пену при встряхивании.

¹ «Хлорфосфанация» — реакция сопряженного окисления *n*. алканов и треххлористого фосфора кислородом, открытая в 1948 г. Клейтоном и Йенсенем [47] и описанная позже Графом [48] и одновременно А. З. Соборовским, Ю. М. Зиновьевым, М. А. Энглиным [49], приводит к образованию смесей изомеров хлорангидридов алкилфосфиновых кислот.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (СМАЧИВАТЕЛЕЙ)
ПРИ ПОЛИВЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ**

**Влияние смачивателей на статический
краевой угол смачивания**

Для первоначального исследования смачивающего действия поверхностно-активных веществ в растворах и студнях желатины были поставлены опыты по измерению краевых углов статического смачивания на трехфазной границе раздела. Изменение краевого угла статического смачивания производилось для подложек и жидкостей, которые используются при поливе. Для смачивания применялись полярные (вода) и неполярные жидкости (бензол), что позволяло делать вывод о поверхностных свойствах адсорбционных слоев смачиваемых подложек. Одновременно краевые углы измерялись и при смачивании подложки растворами желатины различной концентрации, что давало возможность судить о взаимодействии гидрофобных и гидрофильных групп ксерогеля желатины (чистого и со смачивателем) с раствором желатины. Результаты опытов приведены в табл. 28.

Таблица 28

Влияние смачивателей на краевой угол статического смачивания (в градусах)

Смачиваемый слой	Смачивающая жидкость				
	раствор желатины, % концентрации			вода	бензол
	3	6	10		
Студень желатины	58	—	—	73	5
Студень желатины со смачивателем СВ-102	51	48	48	53	19
То же с СВ-103	43	38	37	50	18
» » СВ-104	10	12	14	6	19

Из этих цифр следует, что смачиватели СВ-102 и СВ-103, находясь в смачивающей подкладке, значительно гидрофилизуют слой на границе раздела раствор желатины — воздух. Смачиватель СВ-104 создает поверхность, еще лучше смачиваемую. Такое явление может быть объяснено только особенностями строения этого смачивателя, заключающимися в том, что его полярные группы расположены в полиглицеридной или полиглицоловой цепи. Вследствие такого строения в газовой фазе на границе раздела оказываются как полярные, так и неполярные группы, которые и обеспечивают особое поведение этих смачивателей. Это их свойство и обуславливает хорошее смачивание как «вверх», так и «вниз» [52].

Поверхностное натяжение водных и желатиновых растворов смачивателей и их адсорбция

Для измерения поверхностного натяжения были использованы водные и желатиновые растворы смачивателей различной концентрации, что позволило получить изотермы поверхност-

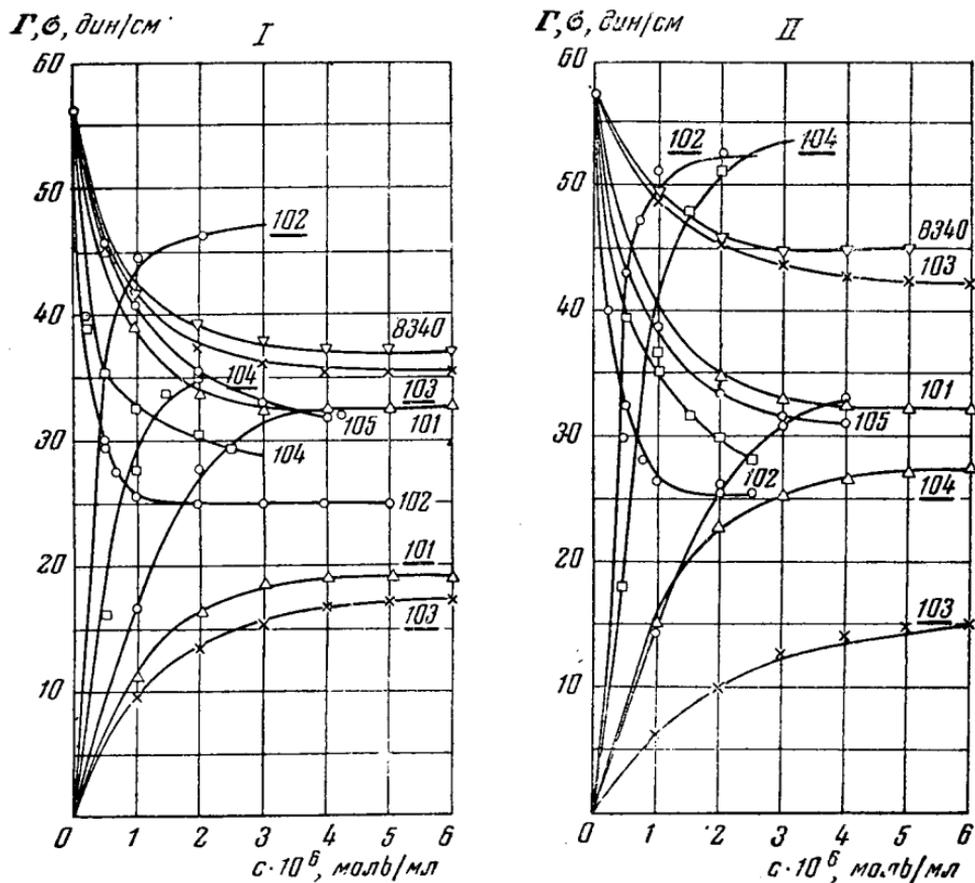


Рис. 54. Изотермы поверхностного натяжения и адсорбции для промышленных смачивателей на желатине.

Δ — смачиватель СВ-101; о — СВ-102; × — СВ-103; □ — СВ-104; Δ — смесь СВ-103 и СВ-105.
I — желатина 7, II — желатина 6.

(Цифры у кривых соответствуют шифру смачивателей; неподчеркнутые цифры относятся к изотермам поверхностного натяжения; подчеркнутые — к изотермам адсорбции.)

ного натяжения. Все полученные изотермы поверхностного натяжения были подвергнуты графическому дифференцированию, и на основании уравнения Гиббса для них были построены

изотермы адсорбции. Все изотермы адсорбции в системе координат $\frac{1}{c}, \frac{1}{T}$ изображались прямыми, что указывает на приложимость к этим растворам уравнения изотермы адсорбции Лангмюра.

На рис. 54 приведены изотермы поверхностного натяжения и адсорбции промышленных смачивателей на двух образцах желатины: из костного сырья (обр. 7) и из кожевенного сырья (обр. 6). Аналогичные изотермы получены также для ряда других желатин различного происхождения.

В табл. 29 приведены величины площади, занимаемой молекулой в поверхностном слое, толщина его и величина адсорбции насыщения Γ_m для водных растворов смачивателя. В табл. 30, 31 и 32 приведены те же величины для смачивателей в различных растворах образцов желатины.

Таблица 29

Характеристика адсорбционных слоев смачивателей

Смачиватель	$\Gamma_m \cdot 10^{10}$ моль/см ²	$S \cdot 10^{16}$, см ²	$\delta \cdot 10^6$, см	S_T [53]
СВ-101 $\frac{2}{AB}$	10,0	16,6	34,2	48
СВ-102	15,4	10,7	72,0	40
СВ-103	10,0	16,6	36,0	40
СВ-105	13,9	11,7	95,0	24

Для сравнения полученных размеров площадей, приходящихся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое, полученные экспериментальные данные сопоставлены с величинами S_T , полученными на основании расчетов для аналогичных классов соединений, подтвержденных точными экспериментами. Так, например, для смачивателя СВ-101 за такую величину была принята площадь, занимаемая алкилнафталинами, для СВ-105 соответственно алкилфенолами.

Таблица 30

Адсорбция при насыщении поверхностного слоя $\Gamma_m \cdot 10^{10}$ моль/см² на различных образцах желатины

Смачиватель	№ образца желатины					
	1	2	3	4	6	7
СВ-101	10,5	10,5	10,5	11,2	9,7	9,7
СВ-102	13,5	13,5	13,5	13,5	12,7	12,4
СВ-103	8,9	8,5	7,7	9,7	5,8	7,4
СВ-104	12,7	12,4	13,5	12,7	12,4	7,7
СВ-105	11,7	11,7	13,5	11,2	10,1	10,1

Из рассмотрения экспериментальных данных, приведенных в табл. 29—32, можно установить, что испытанные смачиватели в насыщенном поверхностном слое, по-видимому, димеризуются, а возможно, и полимеризуются. Только на основе такого предположения можно объяснить малые значения площадей, занимаемых молекулами в насыщенном слое, и его сравнительно большие толщины.

Таблица 31

Площадь, занимаемая одной молекулой смачивателя ($S \cdot 10^{16}$, $см^2$) в насыщенном адсорбционном слое на различных желатинах

Смачиватель	№ образца желатины					
	1	2	3	4	6	7
СВ-101	15,7	15,7	15,7	14,7	17,2	17,2
СВ-102	12,2	12,2	12,2	12,2	13,4	13,4
СВ-103	18,5	19,4	21,4	17,2	28,6	23,6
СВ-104	13,0	13,4	12,2	13,0	13,4	21,4
СВ-105	14,2	14,2	12,2	14,7	16,3	16,3

При адсорбции смачивателей из растворов различных образцов желатины видно, что для данного смачивателя независимо от желатины адсорбция насыщения одинакова.

Таблица 32

Толщина адсорбционного слоя $\delta = 10^8$, $см$, образованного смачивателями на различных желатинах

Смачиватель	№ образца желатины					
	1	2	3	4	6	7
СВ-101	36	36,0	36	39	33	33,0
СВ-102	61	61,0	61	61	56	56,0
СВ-103	32	30,5	35	28	21	26,5
СВ-104	106	104,0	123	108	114	70,0
СВ-105	87	87,0	100	83	76	76,0

Можно предполагать, что это обусловлено тем, что смачиватель образует на поверхности желатины собственный поверхностный слой. При этом следует указать, что имеются образцы желатины, которые, очевидно, обладая большей поверхностной активностью, например желатина 6 из кожевенного сырья, затрудняют адсорбцию смачивателя на поверхности. Можно предполагать, что в зависимости от исходного сырья и способа получения желатина будет обладать различной поверхностной активностью, а следовательно, и смачиватель бу-

Характеристика адсорбционных слоев натриевых солей алкилфосфиновых и алкенилянтарных кислот

Длина цепи исходного углерода	Поверхностное давление, дин/см		$\Gamma \cdot 10^{10}$, моль/см		$S \cdot 10^{18}$, см ²		$\delta \cdot 10^8$, см	
	водный раствор	раствор желатины	водный раствор	раствор желатины	водный раствор	раствор желатины	водный раствор	раствор желатины

Динатриевые соли алкилфосфиновой кислоты, полученные на индивидуальных углеводородах (VII)

C ₆	3	6	1,1	2,4	—	—	—	—
C ₇	5	15	2,0	5,9	—	29	—	14,2
C ₈	8	18	3,2	7,0	—	24	—	16,2
C ₉	10	14	3,9	5,5	—	30	—	13,9
C ₁₀	11	15	4,3	5,9	39	29	11,5	14,9
C ₁₁	14	18	5,5	7,0	31	24	15,5	19,6
C ₁₂	31	23	12,1	9,0	14	19	36,7	26,6
C ₁₆	40	—	15,6	—	11	—	47	—
C ₁₈	41	25	16,0	9,8	10	17	58	37,5

Динатриевые соли алкилфосфиновых кислот, полученные из смесей углеводородов (VII)

C ₆ —C ₈	13	—	5	—	33	—	11	—
C ₆ —C ₁₀	16	17	6,3	6,7	26	25	17	18
C ₈ —C ₉	18	17	7,0	6,7	24	25	17	17
C ₉ —C ₁₁	26	22	10,5	8,6	16	19	27	22
C ₁₀ —C ₁₂	41	28	16,0	10,3	9	16	43	28

Мононатриевые соли алкилфосфиновых кислот

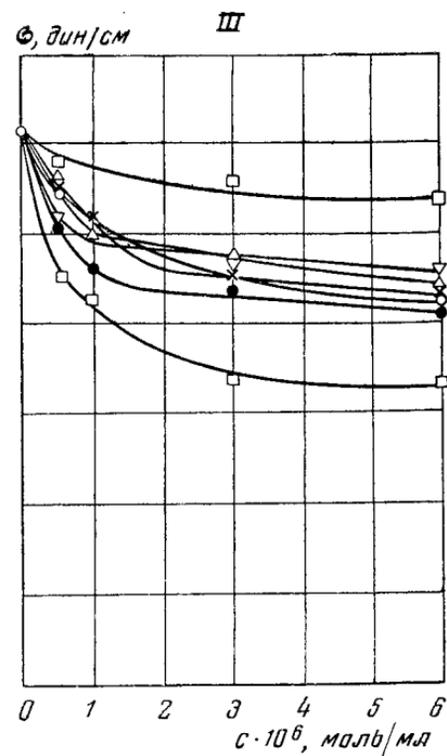
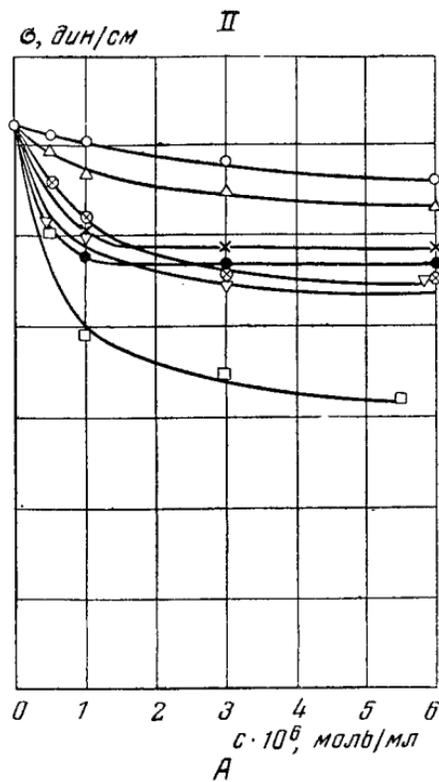
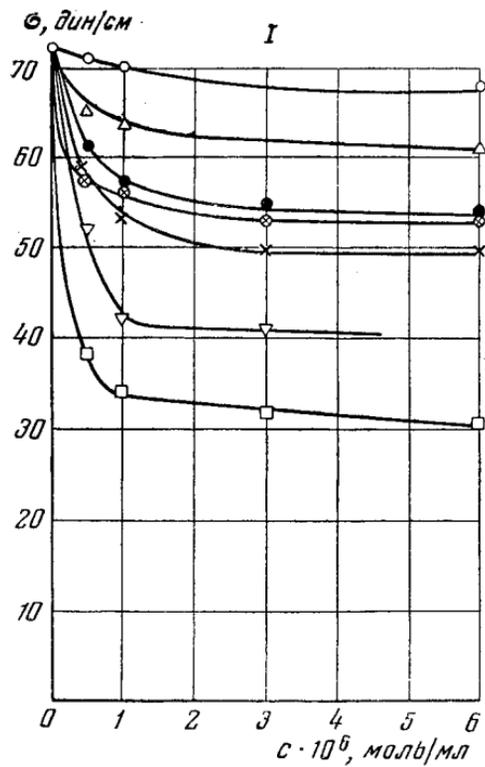
C ₇	25	—	10	—	16	—	20	—
C ₁₈	41	—	16	—	10,6	—	55	—

Динатриевые соли алкенилянтарных кислот (I)

C ₈ —C ₉	—	8	5,05	4,25	32,8	39,0	14,5	12,2
C ₁₂ —C ₁₆	10,0	—	10,0	—	16,6	—	36,0	—

дет по-разному взаимодействовать с ней. По этой причине приходится для технологических целей производить подбор смачивателей для полива в зависимости от свойств желатины.

В табл. 33 и на рис. 55 рассмотрены статические значения адсорбции гомологических групп смачивателей классов алкенилянтарных и алкилфосфиновых кислот. Прежде всего следует



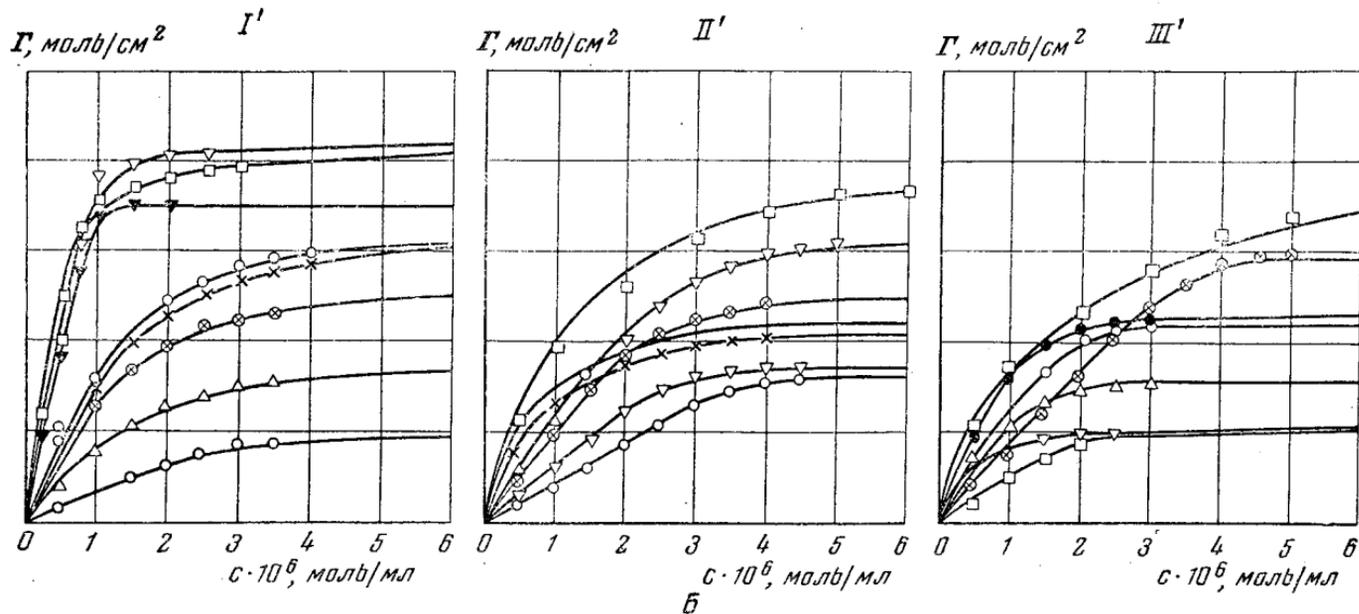


Рис. 55. Изотермы поверхностного натяжения (А) и адсорбции (Б) для смачивателей VII группы.

Смачиватели: I и I' — вода; II и II' — 3%-ный раствор желатин; III и III' — 6%-ный раствор желатин;
 ○ — длина алкильной цепи C₆; △ — то же C₇; ⊙ — то же C₈; ▽ — то же C₉; ● — смесь углеводородов с длиной цепи
 C₆ — C₁₀; × — то же C₈—C₉; □ — длина цепи C₁₈.

указать, что адсорбция всех испытанных поверхностно-активных веществ из водных и желатиновых растворов подчиняется уравнению Лангмюра.

Из данных табл. 33 следует, что плотность упаковки смачивателей в поверхностном слое возрастает с увеличением длины алкильной цепи [50, 54]. Так, например, при длине цепи менее 10 атомов углерода площадь, приходящаяся на одну молекулу, велика, а толщина слоя мала, что указывает на горизонтальное расположение молекул вещества в адсорбционном слое. В соответствии с этим расположением и поверхностная активность этих веществ мала. При длине алкильной цепи свыше 10 атомов углерода площадь, приходящаяся на одну молекулу, уменьшается, а толщина слоя возрастает. Одновременно с этим возрастает и поверхностная активность смачивателя.

В желатиновых растворах натриевые соли алкилфосфиновых кислот образуют слои, у которых площадь, занимаемая одной молекулой, близка к 20 \AA^2 , что указывает на вертикальное расположение молекул в адсорбционном слое.

Динатриевые соли, полученные на смесях углеводородов на поверхности как водных, так и желатиновых растворов, образуют мономолекулярные слои, у которых площадь на одну молекулу также близка к $20,5 \text{ \AA}^2$.

Динатриевые соли алкилфосфиновых кислот обладают большей поверхностной активностью, чем аналогичные им производные алкенилянтарной кислоты. Из рассмотрения величины площади одной молекулы в поверхностном слое следует, что последние димеризуются или полимеризуются и образуют при этом плотно упакованные молекулярные слои, с вертикальным расположением молекул. В табл. 34, а также на рис. 56, 57 и 58 приведены характеристики адсорбционных слоев полиглицеридов.

Для всех рассмотренных полиглицеридов алкенилянтарных кислот (см. табл. 34) площадь, приходящаяся на одну молекулу в адсорбционном слое в водном растворе, очень мала и равна около 10 \AA^2 . По своему строению смачиватели этой группы должны занимать большую площадь ($20,5 \text{ \AA}^2$) в поверхностном слое, если при этом в нем не происходит димеризации или полимеризации. Следовательно, в состоянии насыщения молекулы смачивателя находятся не в мономерном состоянии. К тому же выводу приводят нас и наблюдаемые толщины адсорбционных слоев.

Для этих испытаний были использованы гомологические ряды полиглицеридов, в которых при одинаковом углеводородном радикале последовательно изменялась длина полиглицеридной цепи. В соединениях алкенилянтарной кислоты такое

Характеристика адсорбционных слоев смачивателей

Плина ал- кильной це- пи	Число молей глице- рина	Поверхностное давление, <i>дин/см</i>		$\Gamma \cdot 10^{10}$, <i>моль/см²</i>		$S \cdot 10^{18}$, <i>см²</i>		$\delta \cdot 10^8$, <i>см</i>	
		водный раствор	6%-ный раствор желати- ны	водный раствор	6%-ный раствор желати- ны	водный раствор	6%-ный раствор желати- ны	водный раствор	6%-ный раствор желати- ны

Моноглицериды алкенилянтарной кислоты (II в)

C_8-C_{10}	1	39	31	16,0	12,0	10,4	13,8	54	40,5
$C_{12}-C_{16}$	1	39	31	16,7	12,0	10,4	13,8	67	50,3

Моноглицериды алкилфосфиновых кислот (VIII)

C_7	1	6	—	2,5	—	66	—	19,2	—
C_{12}	1	12	—	5	—	33	—	18	—
C_{18}	1	41	28	10	—	10	—	70	—

Полиглицериды алкенилянтарной кислоты (IV)

C_8-C_{10}	4	39	31	16,7	10,9	9,9	15,2	75	49
	8	39	28	15,2	11,7	10,9	14,7	103	75
	12	38	29	15,6	10,7	10,6	16,3	144	93
	16	31	27	15,2	10,5	10,9	15,7	180	119
	20	36	26	16,9	10,1	10,3	16,3	216	138
$C_{12}-C_{16}$	4	41	31	16,7	12,8	9,9	13,8	98	81
	8	41	32	16,7	12,4	9,9	13,3	127	94
	12	41	30	16,7	12,0	9,9	13,8	155	110
	16	41	32	16,7	12,4	9,9	13,4	210	155
	20	41	33	16,7	12,7	9,9	13,0	235	177

Полиглицериды алкилфосфиновых кислот (IX)

C_7	8	20	8	7,8	—	22	—	60	—
	8	41	27	16	—	10	—	140	—
C_8-C_9	6	8	—	3,1	—	50	—	21	—
	8	15	—	6	—	28	—	42	—
	12	15	—	6	—	28	—	68	—
	16	15	—	6	—	28	—	80	—
	20	15	—	6	—	28	—	108	—
$C_{10}-C_{12}$	6	43	27	16,7	10,6	10	16	122	72
	8	39	28	15,5	11,0	10	16	—	87
	10	—	27	—	10,6	—	16	—	102
	12	31	27	12,2	10,6	13,5	16	—	117
	16	35	27	13,8	10,6	12,0	16	200	145
	20	38	—	15	—	10	—	256	175

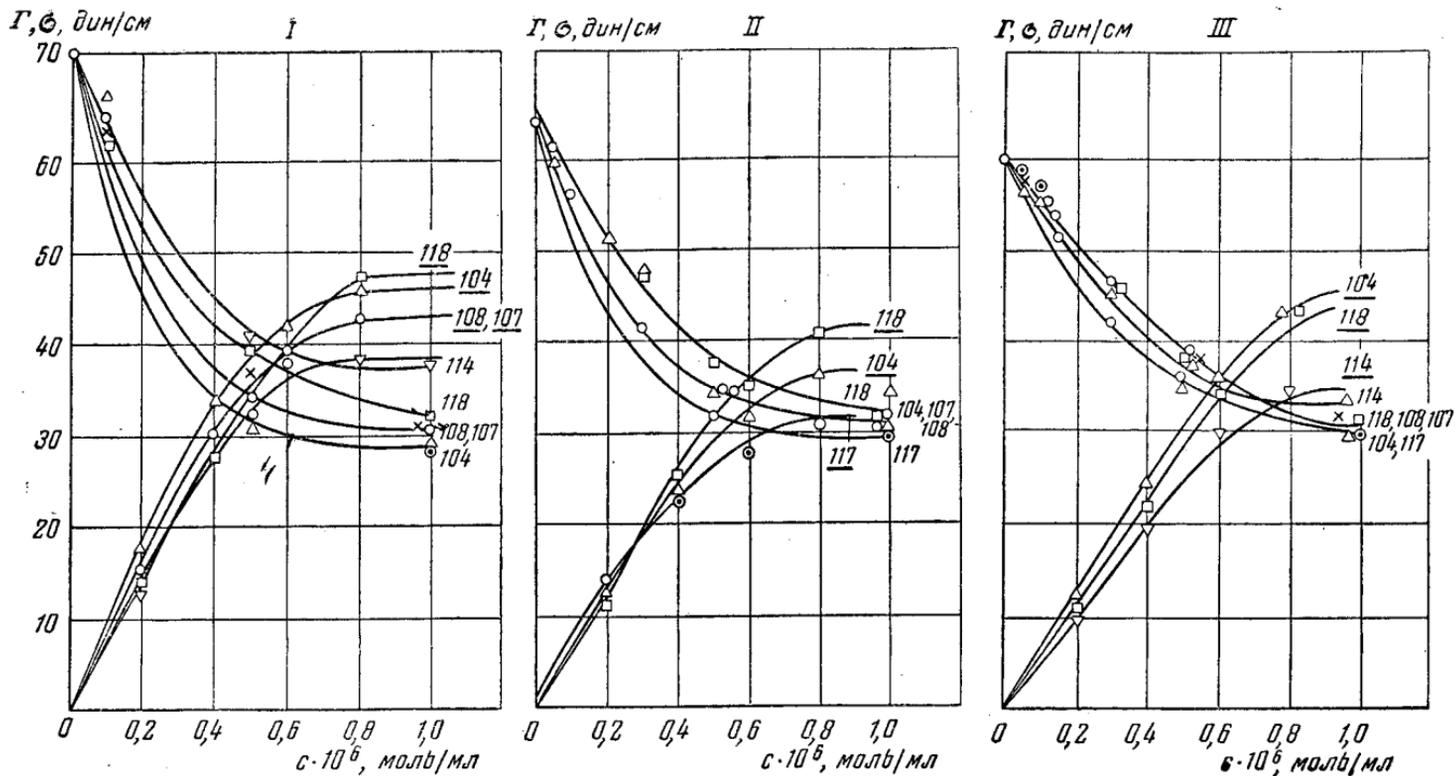


Рис. 56. Изотермы поверхностного натяжения и адсорбции смачивателей IV группы (полиглицериды алкенил-янтарной кислоты) с длиной алкенильной цепи C_{12} — C_{16} .

Смачиватели: I — вода; II — 3%-ный раствор желатины; III — 6%-ный раствор желатины. ∇ — моноглицерид алкенил-янтарной кислоты; \odot — полиглицерид с 4 глицеридными группами; \triangle — то же с 8 группами; \times — то же с 12 группами; \circ — то же с 16 группами; \square — то же с 20 группами. (Цифры у кривых соответствуют шифру смачивателей; неподчеркнутые цифры относятся к изотермам поверхностного натяжения; подчеркнутые — к изотермам адсорбции).

увеличение полиглицеридной цепи проходило по обеим карбоксильным группам, а в соединениях алкилфосфиновых кислот — по одной. Если принять длину каждой глицериновой группы порядка 7,5 Å [53, 54], то при присоединении двух молекул глицерина алкилфосфиновые кислоты увеличивают свою длину на 15 Å, при присоединении четырех молекул глицерина алкилфосфиновые кислоты соответственно увеличивают свою длину на 30 Å, а алкенилянтарные только на 15 Å. В табл. 35 приведены экспериментальные данные по увеличению толщины адсорбционного слоя испытанных полиглицеридов при изменении длины молекул поверхностно-активных веществ на две и четыре глицеридные группировки.

Таблица 35

Изменение толщины адсорбционного слоя полиглицеридов в зависимости от увеличения количества глицеридных групп

Изменение в количестве присоединенных молекул глицерина	Увеличение толщины адсорбционного слоя, Å			
	алкенилянтарные кислоты		алкилфосфиновые кислоты	
Длина алкильной цепи	C ₈ —C ₁₀	C ₁₂ —C ₁₆	C ₈ —C ₉	C ₁₀ —C ₁₂
2	—	—	21	15
4	30	27	28	29

При рассмотрении результатов опыта следует учитывать, что присоединение глицерина к алкенилянтарной кислоте идет по двум карбоксильным группам, т. е. увеличение длины должно быть в два раза меньше, чем длина присоединенных молекул глицерина, следовательно, данные в табл. 35 следует уменьшить в два раза. Если после этого пересчета сопоставить данные по изменению толщины слоя полиглицеридов при изменении на две молекулы глицерина, приведенные в табл. 35, с длиной глицеридной группы (табл. 36), то станет

Таблица 36

Изменение толщины адсорбционного слоя при увеличении длины молекулы на одну глицеридную группу

Полиглицериды	Длина одной молекулы глицерина, Å	
	опытная	расчетная
Алкенилянтарная кислота	7,0	7,5
Алкилфосфиновая кислота	7,0	7,5

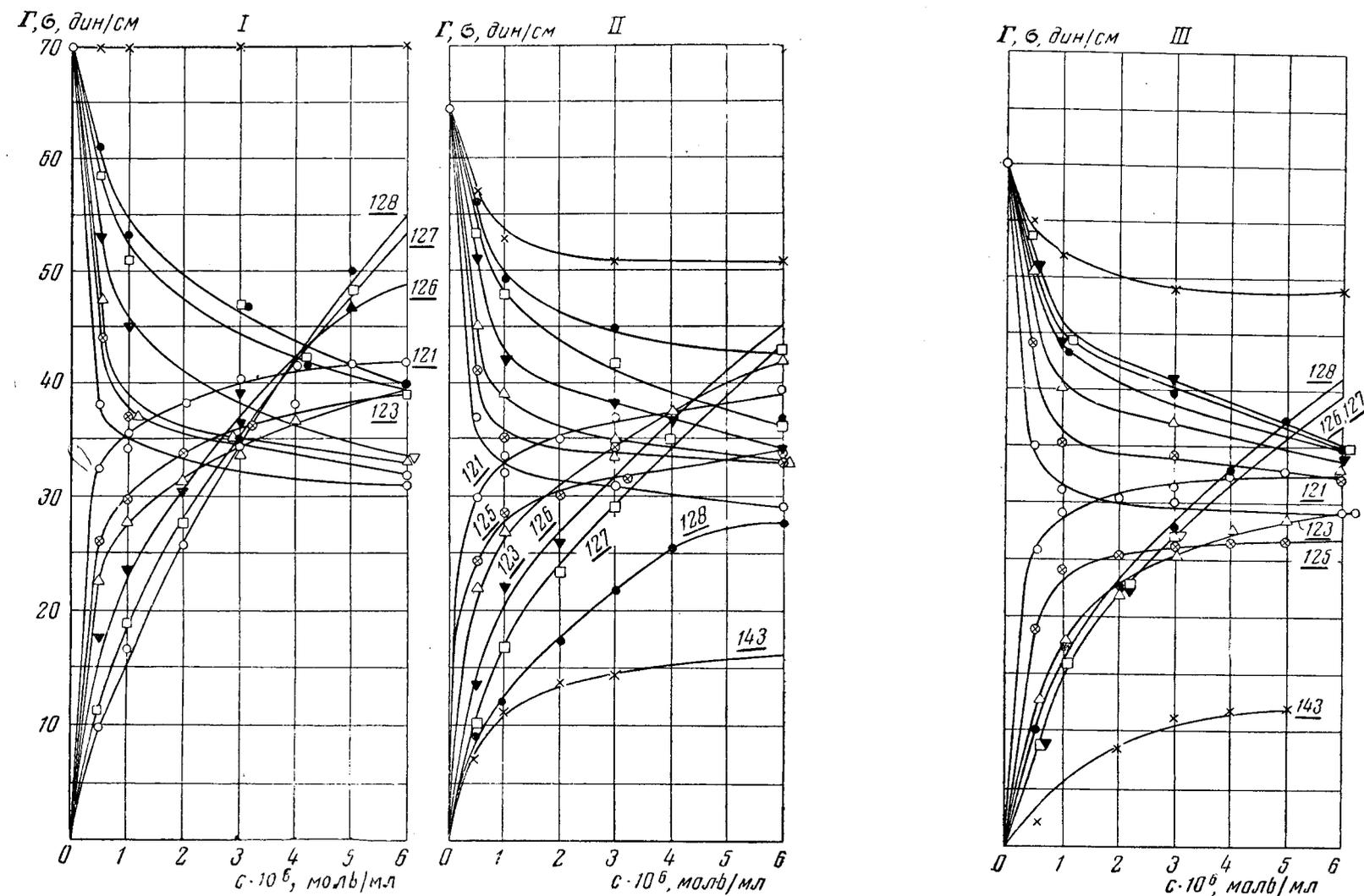


Рис. 57. Изотерма поверхностного натяжения и адсорбции смачивателей IV группы (полиглицериды алкенилантарной кислоты) с длиной алкильного радикала C_8-C_{10} .

Смачиватели: I — вода; II — 3%-ный раствор желатины; III — 6%-ный раствор желатины. O — с 1 глицеридной группой; ⊕ — с 4 группами; Δ — с 8 группами; ▽ — с 12 группами; □ — с 16 группами; ● — с 20 группами; × — динатриевая соль. (Цифры у кривых соответствуют шифру смачивателей; неподчеркнутые цифры относятся к изотермам поверхностного натяжения; подчеркнутые — к изотермам адсорбции.)

очевидным удовлетворительное согласие данных опыта с теоретическими.

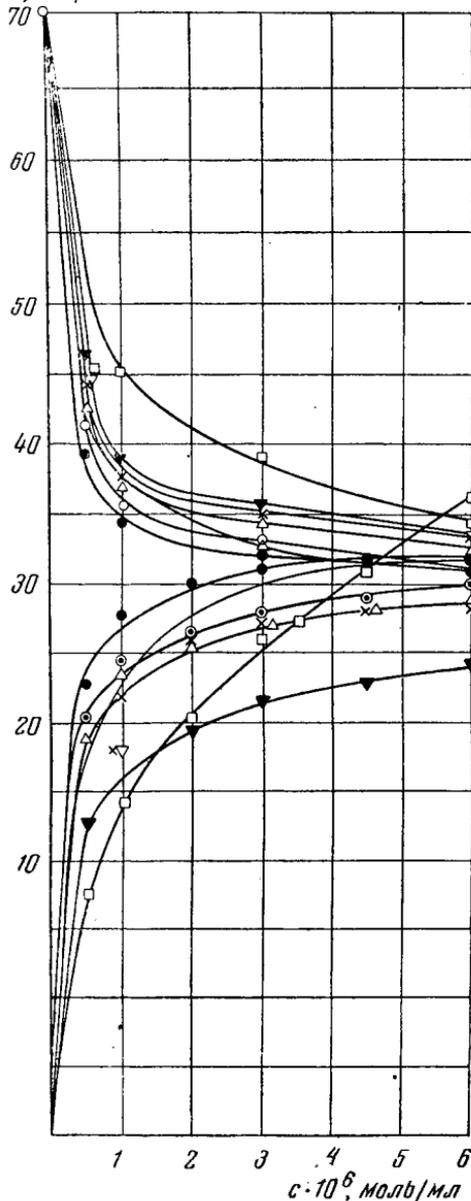
При сопоставлении изменения толщины поверхностного слоя смачивателей с длиной их алкильного радикала в гомологическом ряду можно наблюдать, что изменение этой длины значительно меньше прироста толщины его поверхностного слоя. Это обстоятельство также указывает на явление димеризации, а возможно, и полимеризации молекул смачивателя в поверхностном слое.

Величина адсорбции полиглицеридов в желатиновых растворах меньше, чем в водных. Это объясняется тем, что в растворах желатины часть поверхностно-активного вещества связана желатиной [55]. Поэтому при вычислении величины адсорбции на основании уравнений Гиббса-Лангмюра делается некоторая ошибка в определении объемной концентрации. В таблице 37 и на рисунке 58 приведена характеристика адсорбционных слоев для других исследованных веществ.

Для анализа экспериментальных данных приведенных в табл. 37 для К-солей кислот эфиров полиглицеридов алкенилантарной кислоты был применен тот же способ рассуждения, который мы использовали выше для полиглицеридов. При этом было установлено, что изменение длины полиглицеридной цепи на две молекулы глицерина влечет за собой изменение толщины адсорбционного слоя примерно на 8 Å.

$\Gamma, \text{ \AA, дин/см}$

I

 $\Gamma, \text{ \AA, дин/см}$

II

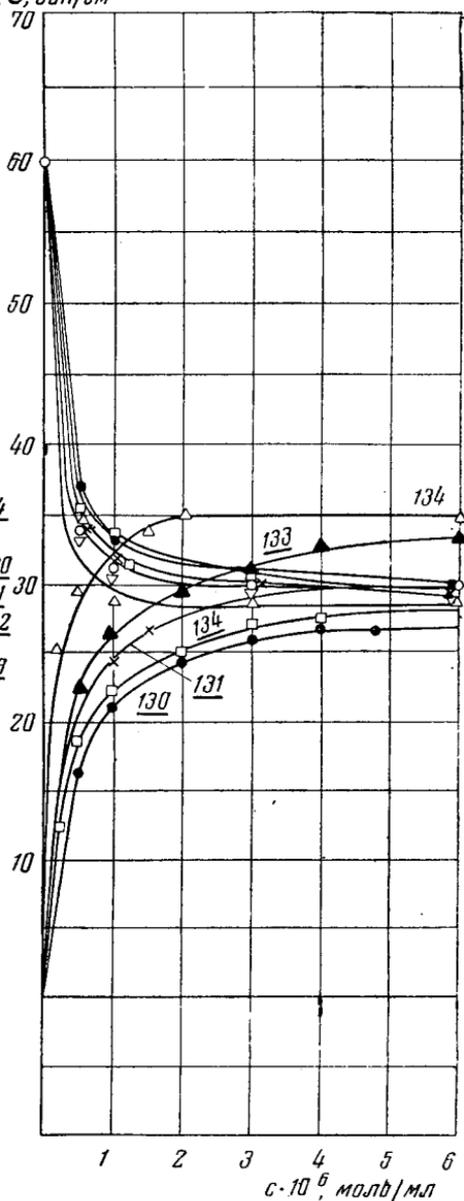


Рис. 58. Изотермы поверхностного натяжения и адсорбции смачивателей V группы (кислые моноэферы полиглицеридов алкиленянтранной кислоты) с длиной алкильного радикала C_8-C_{10} .

Смачиватели: I — вода; II — 6%-ный раствор желатины. ● — моноэфир полиглицерида с 3 глицеридными группами; ○ — то же с 4 группами; × — то же с 5 группами; ▼ — то же с 8 группами; ◊ — то же с 10 группами; □ — то же с 12 группами. (Цифры у кривых соответствуют шифру смачивателей; неподчеркнутые цифры относятся к изотермам поверхностного натяжения; подчеркнутые — к изотермам адсорбции.)

Влияние строения ацилированных производных полиглицеридов на строение мономолекулярного слоя

Длина углеводородной цепи n	Число молекул глицерина	Поверхностное давление, дин/см		$\Gamma \cdot 10^{18}$, мол/см^2		$S \cdot 10^{16}$, см^2		$\delta \cdot 10^8$, см	
		водный раствор	6 %-й раствор желатинны	водный раствор	6 %-й раствор желатинны	водный раствор	6 %-й раствор желатинны	водный раствор	6 %-й раствор желатинны

К-соли моноэфиров полиглицеридов алкенилянтарной кислоты (V)

C_8-C_{10}									
3	39	30	16,0	11,7	10,4	14,2	97	71	
	4	31	16,0	10,4	10,4	13,8	106	79	
	5	41	31	16,7	12,0	10,4	13,8	121	—
	6	38	31	15,6	12,0	10,6	13,8	122	94
	8	39	31	16,0	12,0	10,4	13,8	142	107
	10	39	30	16,0	11,7	10,4	14,2	158	116
	12	37	30	15,2	11,7	10,9	14,2	166	130

К-соли диэфиров полиглицеридов алкенилянтарной кислоты (VI)

C_8-C_{10}									
3	39	27	15,2	10,9	10,9	15,2	124	88	
	4	29	16,0	12,0	10,4	13,8	139	104	
	6	41	28	16,0	11,2	10,4	14,7	156	110
	8	41	29	16,0	11,7	10,4	14,2	174	127
	10	41	29	16,0	11,7	10,4	14,2	192	140
	12	42	29	16,3	11,6	10,2	14,2	214	153

Число гликолевых групп

Полиглицоловые эфиры алкилфенолов

C_8-C_{10}									
3	4	—	16,0	—	10,4	—	77,0	—	
	7	—	17,5	—	9,6	—	107,5	—	
	10	—	16,7	—	10,0	—	125,0	—	
	25	—	16,7	—	10,0	—	232,0	—	

Из рассмотрения величины площади, занимаемой одной молекулой смачивателя в поверхностной пленке, следует, что эфиры в адсорбционном слое полимеризуются. В желатиновых растворах по сравнению с водными имеет место известное снижение поверхностной активности смачивателей. Это явление также может быть объяснено связыванием смачивателя желатиной.

Влияние строения смачивателей на кинетическое смачивание

При поливе смачиватели находятся в желатиновых фотографических эмульсиях. Поскольку на величину статического смачивания свойства желатины оказывают существенное влияние, прежде всего следует определить значение критических

Таблица 38

Критическая скорость смачивания (U_c в см/сек) при использовании промышленных смачивателей

Смачиватель	№ образца желатины					
	6	7	3	1	4	2

Смачивание «вниз» — критическая скорость смачивания при концентрации смачивателя 10 мл/л (U_{10})

Контрольный	18	10	10	8	16	13
СВ-101	13	13	10	22	13	10
СВ-102	15	22	13	26	13	26
СВ-103	10	16	8	8	9	16
СВ-105	16	18	16	13	20	16

Смачивание «вниз» — разность критических скоростей смачивания при концентрациях смачивателя 40 мл/л и 10 мл/л (ΔU)

СВ-101	40	6	6	14	4	16
СВ-102	—	4	24	27	13	27
СВ-103	3	18	16	13	20	16
СВ-105	—	—	—	—	—	6

Смачивание «вверх» (U'_{10})

СВ-101	8	13	10	36	13	16
СВ-102	26	26	16	18	16	26
СВ-103	16	13	16	16	16	22

СВ-104 Смачивает на всех скоростях

СВ-105 То же

Таблица 39

Кинетическое смачивание (U_c в см/сек) растворами желатины

№ образца желатины	Смачиватель	Измеряемые величины	Концентрация желатины, г/г				
			0	0,01	0,02	0,04	0,06
6	—	U_{10}	—	24,0	24,0	26	29,0
7	—	U_{10}	—	9,5	9,5	10	12,8
7	СВ-101	U_{10}	10	10,0	12,2	10	12,8
7	СВ-102	U_{10}	20	10,0	12,8	32	—
7	СВ-104	U_{10}	20	9,0	10,0	12	25,0

скоростей смачивания промышленных смачивателей на различных по своим свойствам образцах желатины. Такие данные приводятся в табл. 38, а также на рис. 59 и 60.

В табл. 39, а также на рис. 60 и 61 приведены данные о влиянии концентрации желатины на кинетическое смачивание. Для испытания использованы образцы желатины 6 и 7 и основные типовые смачиватели.

Из экспериментальных данных, приведенных в табл. 39, видно, что изменение концентрации желатины не оказывает существенного влияния на критическую скорость смачивания. Исключение составляет смачиватель СВ-104 при концентрации желатины 0,06 г/г.

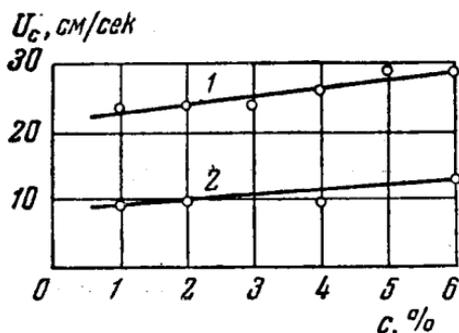


Рис. 59. Изотерма кинетического смачивания для желатины.

1 — желатина 6; 2 — желатина 7.

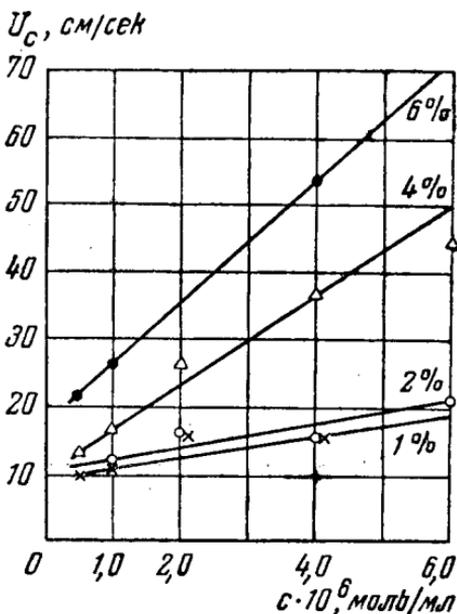


Рис. 60. Изотерма кинетического смачивания смачивателя СВ-104 при различной концентрации желатины.

В табл. 40 и 41 и на рис. 62—69 рассмотрено влияние строения смачивателей, принадлежащих к различным гомологическим рядам, на критическую скорость смачивания.

Из приведенных данных о влиянии строения смачивателей на критическую скорость смачивания можно сделать ряд выводов. Прежде всего следует отметить, что с увеличением молекулярного веса в пределах гомологического ряда при сопоставимых концентрациях возрастает критическая скорость смачивания. Такое изменение молекулярного веса может быть получено вследствие увеличения как полярной, так и неполярной части соединения. Так, например, с увеличением числа глицеридных групп в молекуле (m) полиглицеридов критическая скорость смачивания (U_c) возрастает; исключение из этого правила составляют полиглицериды алкенилянтарной кислоты

Влияние длины углеводородного радикала (C_n) и числа присоединенных полиглицеридных групп (m) на критическую скорость смачивания (в $см/сек$) U_{10} в 3%-ном растворе желатины и разность между критическими скоростями $U_{40} - U_{10} = \Delta U$

m	C_8-C_{18}		$C_{10}-C_{12}$		$C_{12}-C_{18}$	
	U_{10}	ΔU	U_{10}	ΔU	U_{10}	ΔU
4	28	20	—	—	26	15
8	35	20	18	32	30	15
14	25	10	—	—	32	15
16	24	2	—	—	34	18
20	20	5	—	—	40	20

Таблица 41

Влияние длины углеводородного радикала (C_n) на критическую скорость смачивания U_{10} и разность между критическими скоростями $U_{40} - U_{10} = \Delta U$ (в $см/сек$) для различных групп смачивателей в 3%-ном растворе желатины

Группа смачивателя	C_8-C_{18}		$C_{10}-C_{12}$		$C_{12}-C_{18}$	
	U_{10}	ΔU	U_{10}	ΔU	U_{10}	ΔU

Алкениляктарные кислоты

III	20	20	25	30	26	30
V	15—20	10—15	—	—	—	—
VI	20—25	10—15	—	—	20—25	10—15
CB = 101	16	6	—	—	10	3

C_n групп	C_7		C_{11}		C_8	C_9	C_{10}	C_{12}
	U_{10}	ΔU						

Алкилфосфиновые кислоты

X	10	2	7	3	27	20	25	12
VII	22,5	10	15	7	21	9	21	9
IX*	10	2	7,5	3	—	—	19—25**	8—10**
VIII	9	3	10	3	10	2	10	2

* Для $m < 20$.** Для $m > 20$, $U_{10} = 19 \div 25$ и $\Delta U = 10 \div 12$ см/сек.

с длиной углеводородного радикала C_8-C_{10} , у которых при числе молекул глицерина более 8 показатели критического смачивания U_{10} и ΔU уменьшаются.

Это можно объяснить тем, что сначала с увеличением длины молекулы растет и ее поверхностная активность (адсорбируемость) и соответственно возрастает межфазовый скачок потенциала, а затем при больших длинах отрицательно сказываются замедление диффузии и как следствие скорости адсорбции.

В то же время критическая скорость смачивания зависит от сочетания в молекуле смачивателя полярных групп с углеводородными радикалами определенного строения и величины. Так, например, полиглицериды алкенилянтарной кислоты дают более высокое значение критической скорости смачивания, чем аналогичные кислые эфиры глицерина.

Динатриевые соли алкилфосфиновых кислот, синтезированные из индивидуальных углеводородов, обладают большим значением U_c для длины алкильной цепи от 7 до 8 атомов углерода. Эти же смачиватели, полученные из смесей углеводородов, обнаруживают

значительно большие значения критической скорости смачивания (U_{10}), чем аналогичные смачиватели из индивидуальных углеводородов, но соответственно меньшие значения разностей критических скоростей смачивания (ΔU). По этой причине они представляют большой практический интерес для целей полива.

Из данных опыта следует, что оптимальными кинетическими адсорбционными свойствами обладают моно- и диэфиры алкенилянтарных кислот при 4—8 молях присоединенного глицерина. Увеличение длины алкильной цепи способствует известному увеличению кинетической адсорбции смачивателей. Моноэфиры октаглицеридов алкенилянтарной и алкилфосфиновой кислот с длинами алкильной цепи $C_{10}-C_{12}$ обладают большей эффективностью, чем соответствующие производные алкенилянтарной кислоты.

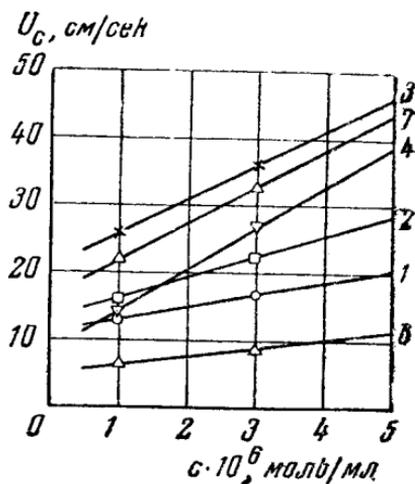


Рис. 61. Изотерма кинетического смачивания смачивателя СВ-104 на различных образцах желатины.

Цифры у кривых соответствуют номерам образцов желатины.

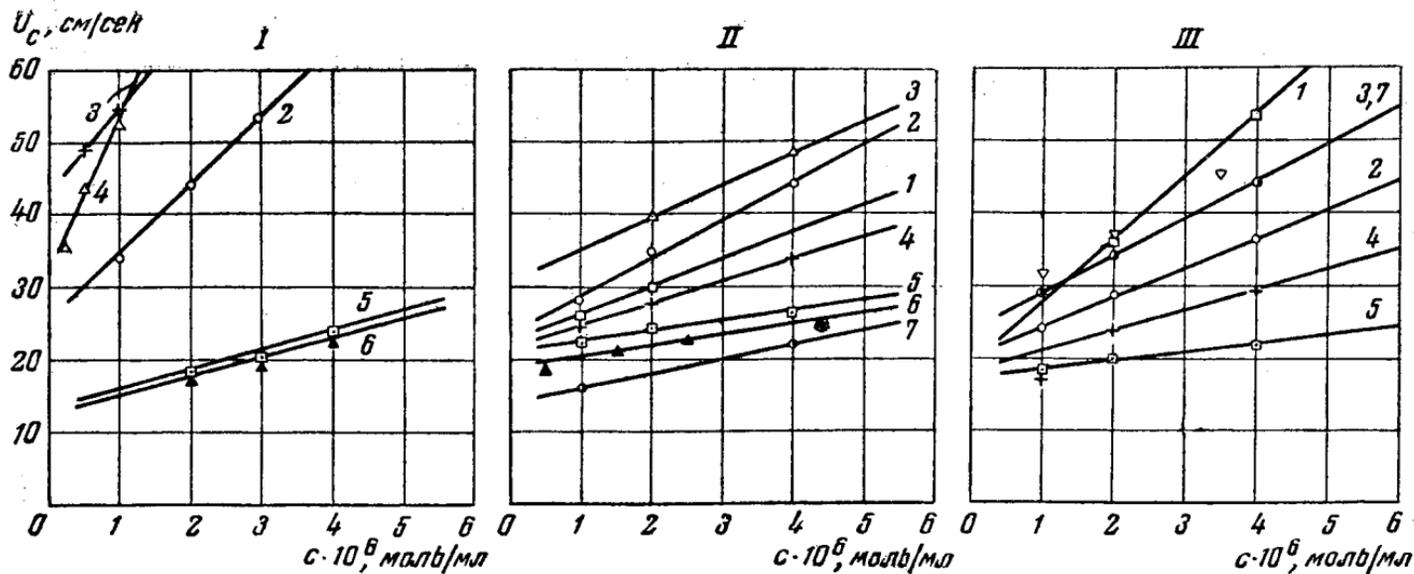


Рис. 62. Изотерма кинетического смачивания смачивателей IV группы (полиглицериды алкенилтантарной кислоты) с длиной алкенильной цепи C_8-C_{10} .

Смачиватели: I — вода; II — 2%-ный раствор желатины; III — 3%-ный раствор желатины.

1 — с 1 глицеридной группой; 2 — с 4 группами; 3 — с 8 группами; 4 — с 12 группами;
5 — с 16 группами; 6 — с 20 группами; 7 — К-соль.

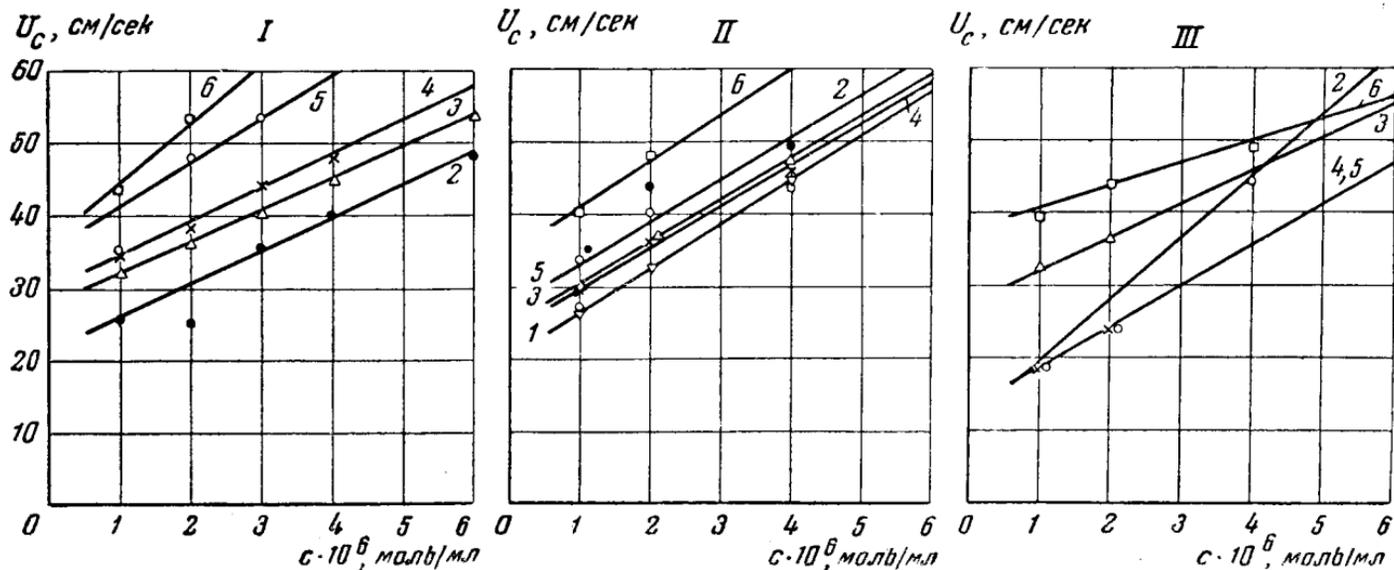


Рис. 63. Изотерма кинетического смачивания для смачивателей IV группы (полиглицериды алкенилэтантарной кислоты) с длиной алкенильной цепи $C_{12}-C_{16}$

Смачиватели: I — вода; II — 2%-ный раствор желатины; III — 3%-ный раствор желатины. 1 — с 4 глицеридными группами; 2 — с 6 группами; 3 — с 8 группами; 4 — с 12 группами; 5 — с 16 группами; 6 — с 20 группами.

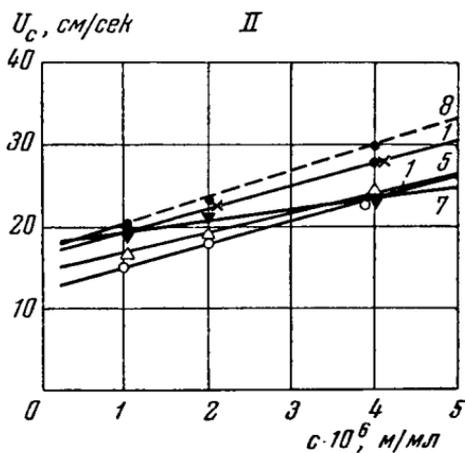
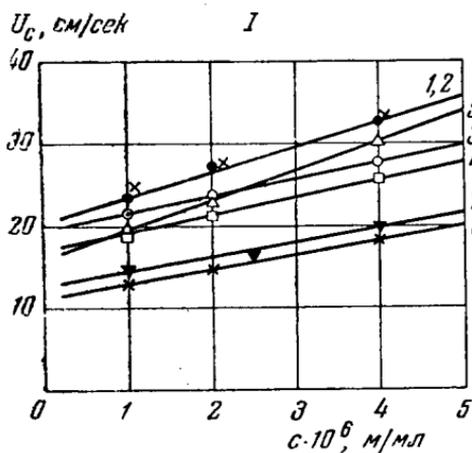


Рис. 64. Изотерма кинетического смачивания для смачивателей V группы (кислые моноэфиры полиглицеридов алкенилъянтарной кислоты и алкенилъянтарной кислоты) с длиной алкенильного радикала C_8-C_{10} .

Смачиватели: I — вода; II — 3%-ный раствор желатини; 1 — с 3 глицеридными группами; 2 — с 4 группами; 3 — с 5 группами; 4 — с 6 группами; 5 — с 8 группами; 6 — с 10 группами; 7 — с 12 группами; 8 — СВ-104.

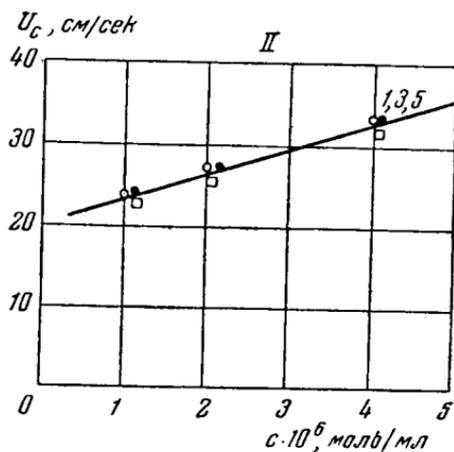
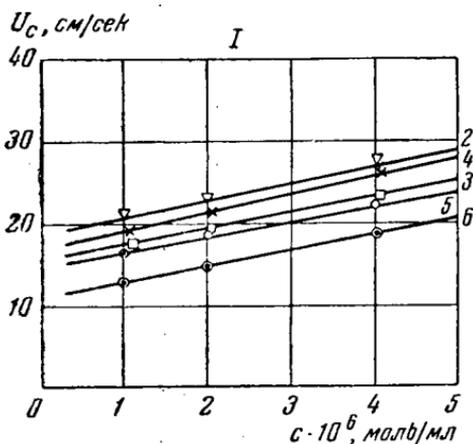


Рис. 65. Изотерма кинетического смачивания смачивателей VI группы (диэфиры) с длиной алкенильной цепи C_8-C_{10} .

Смачиватели: I — вода; II — 3%-ный раствор желатини; 1 — с 3 глицеридными группами; 2 — с 6 группами; 3 — с 8 группами; 4 — с 10 группами; 5 — с 12 группами; 6 — с 4 группами.

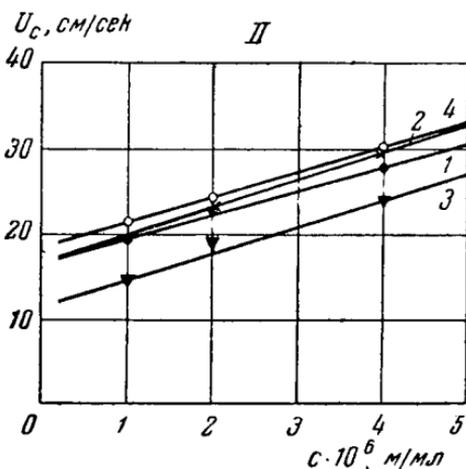
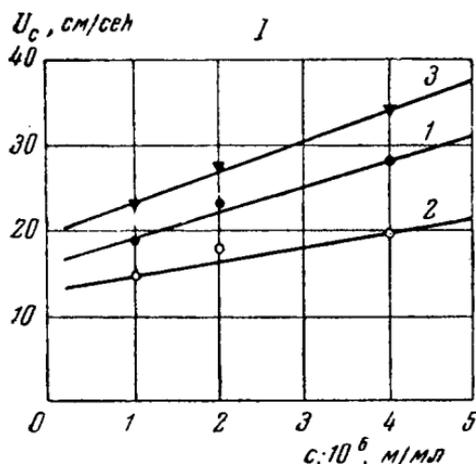


Рис. 66. Изотерма кинетического смачивания смачивателей IV группы.
 Смачиватели: I — вода; II — 3%-ный раствор желатины. 1 — $R_1 = C_{12} - C_{16}$; 2 — $R = C_{12} - C_{18}$, $R_1 = C_8 - C_8$; 3 — $R = C_8 - C_8$; $R_1 = C_{12} - C_{16}$; 4 — $CB = 104$.

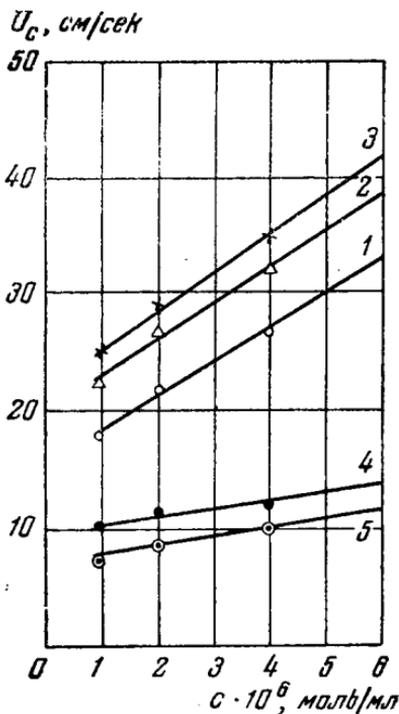
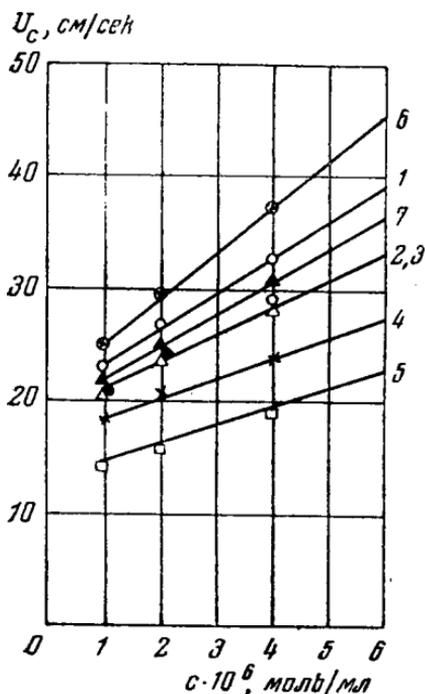


Рис. 67. Изотермы кинетического смачивания для смачивателей VII группы (динатриевые соли алкилфосфиновой кислоты).

1 — с длиной алкильного радикала C_7 ; 2 — C_8 ; 3 — C_{12} ; 4 — C_{16} ; 5 — C_{18} ; 6 — $C_8 - C_{10}$; 7 — $C_{10} - C_{12}$.

Рис. 68. Изотермы кинетического смачивания для смачивателей IX группы (полиглицериды алкилфосфиновых кислот).

Для алкильной цепи длиной $C_{10} - C_{12}$: 1 — с 8 глицеридными группами; 2 — с 10 группами; 3 — с 12 группами; Для 8 глицеридных групп: 4 — C_7 ; 5 — C_{18} .

Если сопоставить исследуемые смачиватели по увеличению у них показателей критической скорости, то можно получить следующие ряды:

для алкенилянтарных кислот:

соли → эфиры полиглицеридов → эфиры трехатомных спиртов → полиглицериды → → эфиры одно- и двухатомных спиртов;

для алкилфосфиновых кислот:

кислые эфиры глицерина → → полиглицериды соли → эфиры полиглицеридов.

Таким образом, кинетическое смачивающее действие испытанных смачивателей зависит от сочетания гидрофобного радикала определенного строения с различными полярными группами; аналогичное

соотношение имеет место и между строениями смачивателей и их антикометными свойствами.

АНТИКОМЕТНОЕ ДЕЙСТВИЕ И СТРОЕНИЕ СМАЧИВАТЕЛЕЙ

Одним из дефектов смачивания при поливе фотографической эмульсии на движущуюся гибкую подложку являются кометы, свидетельствующие о явлении локального несмачивания. Последнее возникает вследствие наличия в эмульсии загрязнений в виде гидрофобных включений, например диспергированных частиц жира, минерального масла и т. п.

Явление локального несмачивания (кометы) можно вызвать искусственным путем — введением в чистую фотографическую эмульсию небольшого количества масляно-водной эмульсии, стабилизированной желатиной.

При добавлении к загрязненной гидрофобными включениями фотоэмульсии некоторых поверхностно-активных веществ локальное несмачивание полностью устраняется.

Механизм образования и устранения локального несмачивания при поливе можно представить себе следующим образом [39a]. Гидрофобное включение, попавшее с эмульсией на подслоенную подложку, образует (рис. 70) зону пониженного наноса фотоэмульсии, которая фиксируется на движущейся пленке после студения в виде кометообразного пятна.

Смачиватель, введенный в кометообразующую эмульсию, адсорбируется на границе раздела дисперсионная среда — дис-

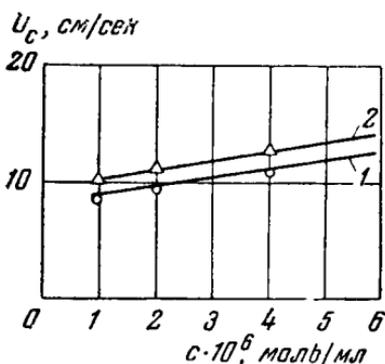


Рис. 69. Изотерма кинетического смачивания для смачивателей VIII группы (моноглицериды алкилфосфиновых кислот).

1 — C_7 ; 2 — C_{18} .

перная фаза, ориентируясь в сторону гидрофобного кометообразующего ядра своими неполярными, алкильными радикалами, что в свою очередь вызывает диспергирование гидрофобного включения и образование на диспергированных частицах гидрофильного адсорбционного слоя с их последующей стабилизацией [39а, 56, 57]. Это обстоятельство способствует устранению локального несмачивания.

Для изучения способности смачивателей устранять локальное несмачивание (антикометное действие) производился полив эмульсии, содержащей испытуемый смачиватель, на гибкую подложку (например, на приборе для определения кинетического смачивания [4, 6]).

В качестве модели кометообразующей эмульсии мы применяли фотографическую эмульсию, содержащую в 1 л 10 мл эмульсии масло — вода¹.

Смачиватель вводился в виде 0,1 молярного водного раствора в количествах 5 и 10 мл на 1 л кометообразующей эмульсии. Антикометное действие смачивателя определялось визуально при поливе непосредственно после выхода пленки с поливного валика.

Смачиватель, обеспечивающий полив без комет при концентрации 5 мл/л, считают высокоактивным. Если при этой концентрации сохраняется локальное несмачивание, исчезающее при концентрации 10 мл/л, то смачиватель относят к веществам средней поверхностной активности. Смачиватель, не снимающий кометы при концентрации 10 мл/л, считается неактивным и не может быть использован самостоятельно.

В табл. 42—44 представлены результаты экспериментального изучения ряда смачивателей.

Для сравнения приведены свойства наиболее распространенных в практике смачивателей — алкилнафталинсульфоната (СВ-101), диэтилгексилового эфира сульфоянтарной кислоты (СВ-102), полиглицолевого эфира алкилфенола (СВ-105), динатриевой соли алкенилянтарной кислоты (СВ-103).

Для характеристики смачивающих свойств приведены значения поверхностных давлений смачивателей.

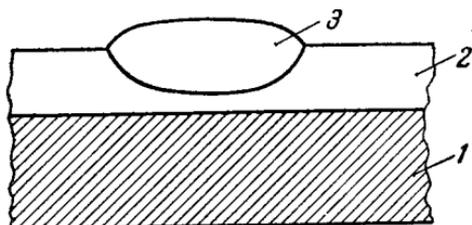


Рис. 70. Схема образования кометы.

1 — подложка; 2 — эмульсионный слой;
3 — кометообразующее ядро.

¹ Эмульсия содержала 0,01% вакуумного масла марки ВМ-4.

В табл. 42—44 использованы следующие обозначения:
 ++ полное и мгновенное (хорошее) снятие комет;
 + полное, но медленное (удовлетворительное) снятие комет;
 — кометы не снимаются.

АД₅ — антикометное действие при концентрации смачивателя 5 мл, 0,1 молярного водного раствора смачивателя на 1 л эмульсии;

АД₁₀ — то же при 10 мл 0,1 молярного раствора смачивателя на 1 л эмульсии.

Таблица 42

Антикометные свойства динатриевых солей и полиглицеридов алкенилалтарных кислот

Группа смачивателя	Гидрофобный остаток		Количество молей глицерина в гидрофильной части	Антикометное действие 0,1 м раствора		Поверхностное давление, дин/см
	C _n	C _{n'}		АД ₅	АД ₁₀	
I	C ₈ —C ₉	—	—	—	—	8—10
I	C ₁₂ —C ₁₆	—	—	+	++	12—15
III	C ₈ —C ₉	—	от 3 до 8	—	—	
III	C ₁₂ —C ₁₆	—	» 3 8	++	++	
III	C ₁₈	—	» 3 8	—	—	
IV	C ₈ —C ₉	—	» 4 20	—	—	26—31
IV	C ₁₂ —C ₁₆	—	» 4 20	+	++	30—33
V	C ₈ —C ₉	C ₈ —C ₉	» 3 12	+	++	30—31
VI	C ₈ —C ₉	C ₈ —C ₉	» 4 12	++	++	20—30
VI	C ₈ —C ₉	C ₁₂ —C ₁₆	8	++	++	31
VI	C ₁₂ —C ₁₆	C ₈ —C ₉	8	++	++	31
VI	C ₁₂ —C ₁₆	C ₁₂ —C ₁₆	8	++	++	31
CB-103	C ₁₂ —C ₁₆	—	—	+	++	12—15
CB-102	C ₈	—	—	++	++	30—32
CB-105	C ₈ —C ₁₀	—	—	—	—	15—18
CB-101	C ₄	—	—	—	+	12—15

Как видно из табл. 42—43, решающее влияние на антикометную способность смачивателя оказывают длина и строение его гидрофобной углеводородной цепи.

Наилучшим антикометным действием обладают вещества с более развитой непрямолинейной углеводородной цепью, содержащей от 12 до 16 атомов углерода.

Так, уменьшение длины углеводородной цепи динатриевых солей (группа смачивателя I) и полиглицеридов (группа смачивателя IV) с C₁₂—C₁₆ до C₈—C₉ практически лишает соединения антикометного действия.

В то же время увеличение длины цепи до C_{18} приводит к снижению и даже к полной потере антикометного действия, что отчетливо видно на примерах кислых эфиров (группы смачивателей: II, IIa, IIв).

Таблица 43

Антикометные свойства кислых эфиров алкенилянтарных кислот и одно-, двух- и трехатомных спиртов

Группа смачивателя	Эфирная группа	C_8-C_9		$C_{12}-C_{14}$		C_{18}	
		АД ₅	АД ₁₀	АД ₅	АД ₁₀	АД ₅	Д ₁₀
II	$-C_2H_5$	—	+	+	++	—	—
	$-C_4H_9$	—	—	+	++	—	—
	<i>-изо</i> - C_4H_9	—	—	—	—	—	—
	<i>-изо</i> - C_8H_{17}	—	—	—	—	—	—
IIa	$-CH_2CH_2OCH_3$	—	—	++	++	—	—
	$-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$	—	—	++	++	—	—
	$-CH_2CH_2OH$	+	+	++	++	—	—
IIв	$-CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	+	++	++	++	—	—
	$-CH_2CHONCH_2OH$	++	++	+	++	—	—

Существенное влияние на антикометное действие смачивателей оказывает также наличие в молекуле ионогенных группировок, способных создавать межмолекулярные связи.

Так, неионогенные смачиватели типа IV и I (C_8-C_9) практически не оказывают антикометного действия, но обладают в то же время хорошей поверхностной активностью.

Введение в молекулу полиглицерида алкенилянтарных кислот ($C_n=C_8-C_9$) одной или двух ионогенных группировок ($-COOK$) придает смачивателям отличные антикометные свойства (тип V и VI), причем изменение длины углеводородной цепи у таких соединений практически не сказывается на их антикометном действии.

Следует отметить, что кислые полиглицериды (III) обладают лучшим антикометным действием, чем средние (IV).

Определенное влияние на антикометное действие оказывает также строение гидрофильной части смачивателя, что отчетливо видно в табл. 43 на примерах кислых эфиров (II, IIa, IIв).

Наличие свободных гидроксильных групп, способных образовывать водородные связи, улучшает их антикометное действие.

В то же время в полиглицеридах алкенилянтарных кислот длина полиспиртовой цепи практического влияния на антикометное свойство не оказывает.

Из рассмотрения свойств производных алкилфосфиновых кислот (табл. 44) также следует, что наличие антикометного действия испытанных соединений связано с их строением. Так,

Таблица 44

Антикометные свойства производных алкилфосфиновых кислот

Группа смачивателя	Длина радикалов С	Количество молей глицерина	Антикометное действие 0,1м раствора		Поверхностное давление 3%-ного раствора желатина $\Delta\sigma$, дин/см	Критическая скорость смачивания, см/сек	
			Ад ₁	Ад ₁₀		U ₁₀	ΔU
VII	C ₇	—	+	++	23	20	7
VII	C ₁₈	—	—	—	40	21	7
VII	C ₆ —C ₈	—	—	+	17	—	—
VII	C ₆ —C ₁₀	—	—	+	17	21	9
VII	C ₈ —C ₉	—	++	++	22	21	9
VII	C ₉ —C ₁₁	—	+	++	22	—	—
VII	C ₁₀ —C ₁₂	—	—	+	26	21	7
VIII	C ₇ —C ₁₈	1	—	—	4—28	9	2
VIII	C ₆ —C ₈	1	—	—	4	9	1,5
VIII	C ₈ —C ₉	1	—	—	12	10	2
IX	C ₇	8	—	—	8	10	2,0
IX	C ₁₈	8	—	+	27	7	3,2
IX	C ₈ —C ₉	6—20	—	—	8—15	—	—
IX	C ₁₀ —C ₁₂	6—20	—	—	27—28	19—25	8—10
IX	C ₁₀ —C ₁₂	25—30	+	++	27—28	19—25	10—12
IX	C ₁₀ —C ₁₂	>30	++	++	—	—	—
X	C ₁₀ —C ₁₂	8	+	++	28	25	12
X	C ₈ —C ₉	8	—	+	21	27	20

Примечание. Соединения X группы смачивателей получены алкилированием ангидридом с одинаковой исходной длиной алкильного радикала.

в ряду натриевых солей наилучшее антикометное действие получено при длине алкильного остатка от 8 до 9 атомов углерода. Уменьшение либо увеличение длины углеводородного остатка ведет к ухудшению антикометных свойств. Моноглицериды независимо от длины алкильной цепи практически не обладают антикометными свойствами. У полиглицеридов алкилфосфиновых кислот с полиэфирной цепью от 6 до 20 молей глицерина антикометное действие начинает появляться при длине алкильной цепи не менее C₁₈. В то же время увеличение полиглицеридной цепи свыше 25 молей глицерина и длина алкильной цепи C₁₀—C₁₂ придают соединениям хорошие антикометные свойства.

Аналогичный эффект был получен удлинением молекул октаглицеридов с длиной алкильной цепи $C_{10}-C_{12}$ и C_8-C_9 путем ацилирования первичной оксигруппы полиглицерида вторым молекул одноименного ангидрида алкилфосфиновой кислоты (X). Эти соединения обладают высокими антикометными свойствами.

Полученный экспериментальный материал позволил нам синтезировать ряд соединений, обладающих антикометными свойствами, которые нашли широкое практическое применение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б. В. ДАН СССР, **39**, 11, 1943; ЖЭТФ, **15**, 9, 1945.
2. Дерягин Б. В. и Леви С. М. ЖТФ, **25**, 1914, 1955; Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 1955.
3. Пчелин В. А. Поверхностные свойства белковых веществ. Гизлепром, 1951; Пчелин В. А. и Коротина И. И. ЖФХ, **12**, 50, 1938.
4. Дерягин Б. В. и Леви С. М. ЖН ПФК, **1**, 354, 1956.
- 4а. Langmuir J. J. Chem. Eng., **15**, 468, 1916; J. Am. Chem. Soc., **39**, 1848, 1917; **38**, 2221, 1916; **40**, 1316, 1918; **54**, 2798, 1933.
5. Смирнов О. К., Леви С. М. и Рыбникова А. И. Авт. свид. № 105345.
- 5а. Schishkowski B. V. Z. Phys. Chem., **64**, 385, 1908.
6. Дерягин Б. В. и Леви С. М. Авт. свид. № 100824.
- 6а. Гурвич Л. Г. ЖРФХО, ч. хим., **48**, 193, 856, 1916; Научные основы переработки нефти. Нефтеиздат, 1949.
7. Bidone. Exp. sur la Forme et sur la Direction des Veines et sur des Courants lancés par diverses Ouvitures, 1854.
8. Magnus. Ann. Pogg., **95**, 1855.
9. Buff. Pogg. Ann., **29**, 71, 1879.
10. Thomson W. Phil. Mag., **42**, 368, 1871.
11. Raylogh L. Proc. Roy. Soc., **29**, 71, 1879.
12. Piccard. Arch. sci. phys., **26**, 561, 1890.
13. Mayer. Widd. Ann., **66**, 523, 1898.
14. Pederson. Phil. Trans., A-207, 281, 1910; Pros. Roy. Soc., A-84, 395, 1910.
15. Bohr N. Phil. Trans., A-209, 281, 1909; Proc. Roy. soc., A-84, 395, 1910.
16. Stocker. Z. Phys. Chem., **92**, 149, 1920.
17. Satterly A. Strachan. Trans. Roy. Soc., Canada, **19**, 105, 1935.
18. Lenard. Ann. phys., **30**, 209, 1887.
19. Grümach. Ann. phys., **3**, 660, 1907.
20. Hanser. J. phys. chem., **973**, 1936.
21. Bond W. N. Proc. Phys. soc., **47**, 539, 1935.
22. Puls W. N. Phil. Mag., **22**, 970, 1936.
23. Фрумкин А. Н. Z. Phys. Chem., **111**, 195, 1924.
24. Posner A. M. Alexander A. E. Trans. Faraday. Soc., **14**, 651, 1949.
25. Posner A. M. Alexander A. E. J. Coll. Sci., **8**, 575, 1953.
26. Posner A. M. Alexander A. E. J. Coll. Sci., **8**, 585, 1953.
27. Addison C. C. J. Chem. Soc., **535**, 1943; **253**, 1944; **477**, 1944; **93**, 1945.
28. Addison C. C. J. Chem. Soc., **354**, 1945.
29. Addison C. C., Litherland D., J. Chem. Soc., **1143**, **1150**, **1155**, **1159**, 1953.
30. Addison C. C. J. Chem. Soc. **354**, 1945; Addison, Hatchinson. J. Chem. Soc., **930**, 1948; Addison, McCauley. J. Chem. Soc., **936**, 1948.

31. Wihlgelmie. Ann. Phys., 199, 177, 1863.
 32. Brown R. C. Proc. Phys. Soc., 48, 312, 1936.
 33. Guastalla J. Comp. Rend., 226, 2054, 1948; Guastalla J. J. Chim. Phys., 49, 250, 1952.
 34. Ter Minassian-Saraga L. J. chim. phys., 552, 80, 99, 181, 1955.
 35. Michel J. Mémorial Serv. Chem. d. l'Etat, 37, 55, 1952.
 36. Rideal E. K. Sutherland K. L. Trans. Faraday Soc., 48, 1109, 1952.
 37. Ward A. F., Torday L. J. chem. phys., 16, 113, 1953.
 38. Шварц А. и Перри Д. Поверхностно-активные вещества. Пер. с англ. ИЛ, 1953.
 39. Леви С. М. и Смирнов О. К. Усп. науч. фот., вып. 5, 1957.
 - 39a. Гороховский Ю. Н. Ж. Хим. Пром., 5, 153, 1932.
 40. Паушкин Л. М. Каталитическая полимеризация олефинов в моторное топливо. Изд. АН СССР, 1949.
 41. Пат. США 2182178, 2283214 и др.
 42. Смирнов О. К. и Степанов Ф. Н. Авт. свид. № 81713. Смирнов О. К. и Степанов Ф. Н. Авт. свид. № 94321.
 43. Степанов Ф. Н. и Граевская Р. И. Авт. свид. № 81312.
 44. Смирнов О. К. и Леви С. М. Пат. ГДР 5653; Авт. свид. № 102550.
 45. Смирнов О. К., Леви С. М., Рыбникова А. И. и Кочнева С. Н. Авт. свид. № 105337.
 46. Смирнов О. К. Авт. свид. № 104890.
 47. Clayton J. O. Jensen W. L. J. Am. Chem. Soc., 70, 3880, 1948.
 48. Graf R. Ber., 85, 9, 1953
 49. Соборовский А. З., Зиновьев Ю. М. и Энглин М. А. ДАН СССР, 67, 297, 1949.
 50. Леви С. М., Смирнов О. К., Гринева Н. И. Авт. свид. № 103162.
 51. Смирнов О. К., Леви С. М., Рыбникова А. И. и Кочнева С. Н. Авт. свид. № 105337.
 52. Леви С. М. ЖНПФК (в печати).
 53. Адам Н. К. Физико-химия поверхностей. Пер. с англ. Гостехиздат, 1947.
 54. Уэллс А. Ф. Строение неорганических веществ. ИЛ, 1948.
 55. Леви С. М. Колл. ж., 19, 78, 1957.
 56. Смирнов О. К., Леви С. М., Рыбникова А. И., Кочнева С. Н. ЖНПФК, 3, 34, 1958.
 57. Леви С. М. и Смирнов О. К. ЖНПФК (в печати).
-

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	7
<i>Глава I.</i> Исследование толщины слоя жидкости, остающегося при стекании ее с вертикальной стенки или уносимого движущейся подложкой	9
<i>Глава II.</i> Теория полива (наноса) вязкой жидкости на движущуюся подложку	15
<i>Глава III.</i> Теория полива (наноса) пластично-вязкой жидкости на движущуюся подложку	31
О толщине слоя, остающегося на поверхности, вытаскиваемой из жидкости вертикальной проволоки или на стенках капилляра	39
О толщине жидкой пленки, сохраняющейся вследствие предельного напряжения сдвига в квазиравновесии с капиллярным мениском	42
<i>Глава IV.</i> Проверка теории полива для вязкой жидкости и вопросы использования теории при поливе киноплёнки	46
<i>Глава V.</i> Проверка теории полива и ее практическое приложение при производстве кинофотоматериалов	56
Введение	56
Проверка уравнения полива	59
Особенности использования уравнения полива для технологических целей	63
Температурный режим полива	68
Некоторые технологические особенности полива	71
Производственная проверка теории полива	79
<i>Глава VI.</i> Некоторые физико-химические свойства желатины и фотографические эмульсии, определяющие условия полива	84
Введение	84
Молекулярное строение желатины	84
Методика измерения вязкости и предельного напряжения сдвига	91
Методика измерения поверхностного натяжения	95
Изменение вязкости растворов желатины в зависимости от некоторых физико-химических и технологических факторов	98
Исследования в области замены желатины высокомолекулярными веществами	113

<i>Глава VII. Технологические расчеты процесса полива в производственной практике</i>	132
Общие соображения	132
Расчетный метод ведения процесса полива	133
Решение некоторых технологических задач на основе теории полива	139
Расчет допусков при измерении вязкостей	140
Расчет допусков при измерении температуры	141
Расчет допусков уровня эмульсии в поливной кювете	141
<i>Глава VIII. Смачивание в процессе полива фотографических эмульсий на гибкие подложки</i>	143
Введение	143
Исследование кинетического несмачивания	147
Общая теория кинетического смачивания	150
Влияние динамического поверхностного натяжения	160
Кинетика адсорбции на границе раздела «раствор—воздух»	164
Химические свойства и строение смачивателей, пригодных для полива фотографических эмульсий	169
Исследование смачивающего действия поверхностно-активных веществ (смачивателей) при поливе фотографической эмульсии	177
Поверхностное натяжение водных и желатиновых растворов смачивателей и их адсорбция	178
Влияние строения смачивателей на кинетическое смачивание	192
Антикометное действие и строение смачивателей	200

Борис Владимирович Дерягин и Сергей Максимович Леви
Физико-химия нанесения тонких слоев на движущуюся подложку

Утверждено к печати Институтом физической химии Академии наук СССР

Редактор издательства *А. Л. Банквицер*. Технический редактор *И. И. Гусева*

РИСО АН СССР № 21—18В. Сдано в набор 23/III 1959 г. Подписано к печати 17/VI 1959 г.
 Формат 60×92¹/₁₆. Печ. л. 13. Уч.-изд. л. 11,8. Тираж 4000 экз. Т—06755. Изд. № 3754.
 Тип. зак. № 3466.

Цена 9 р. 25 к.

Издательство Академии наук СССР. Москва, Б-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография Издательства АН СССР. Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть						
18	Формула (II, 8')	a	Q						
20	Подпись под рис. 3	R	h						
65	Табл. 4	w)	$f(w)$						
81	20 сн.	или граммы	или номограммы						
85	2 сн.	алкильных	и аминных						
86	Табл. 18	HN<	HCR						
88	Табл. 9	(аминокислота)	(иминокислота)						
108	Формула	$ \begin{array}{c} \text{---C---C}_{17}\text{C}_{35} \\ \parallel \\ \text{N} \\ / \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{---C---C}_{17}\text{H}_{35} \\ \parallel \\ \text{N} \\ / \end{array} $						
121	Формула V	$ \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \end{array} $	$ \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{NH} \\ \diagup \end{array} $						
127	8 сн.	—O—У;	—O—; У—						
137	Табл. 25	для налитых	для различных						
171	9 сн.	диаметр	димер						
194	Табл. 4	<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">C_8</td> <td style="padding: 2px 10px;">C_9</td> <td style="padding: 2px 10px;">C_{10}</td> <td style="padding: 2px 10px;">C_{12}</td> </tr> </table>	C_8	C_9	C_{10}	C_{12}	<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">$C_8 - C_9$</td> <td style="padding: 2px 10px;">$C_{10} - C_{12}$</td> </tr> </table>	$C_8 - C_9$	$C_{10} - C_{12}$
C_8	C_9	C_{10}	C_{12}						
$C_8 - C_9$	$C_{10} - C_{12}$								
203	20 сн.	IV и I	IV						

10381

$\frac{D}{1}$

10381