

نقش پلیمرها در عکاسی

Polymers in Photography

By: G.A Campbell and J.L.R Williams Polymers News 1983, Vol 8, pp.294 - 300

ترجمه: خاتم شهره صفارزاده متین

دانشگاه تهران - جهاد دانشگاهی، دانشکده علوم

کاربرد آنها را ساده کرد و همچنین ساخت و فراروش آنها را سهلتر ساخت.

دو زمینه اصلی پژوهش منجر به پیشرفتهایی شده است که سطح پیچیده کنونی فیلمهای عکاسی را ارائه کرده است. ساخت امولسیون و علم عکاسی در طی سالها، منجر به کنترل قابل ملاحظه سرعت عکاسی و حساسیت طیفی فیلمها شده است. بر اهمیت سیستمهای حساس نوری نقره هالید بیش از حد نمی توان تأکید کرد. به هر حال به موازات پیشرفتهای در علم عکاسی پیشرفتهای مهمی در شیمی پلیمرها صورت گرفته است. پیشرفتهای انجام شده در هر دو مورد پلیمرهای طبیعی و سنتزی، نردبانی برای ترقی زمینههای گوناگون عکاسی، فراهم آورده است. مقایسه ساختار فیزیکی فیلم کُداکروم، در اوج موفقیت سال ۱۹۳۵، با فیلم چاپ فوری کنونی از نقطه نظر پلیمرهای مربوط، جالب است.

عکاسی رنگی با استفاده از چند طرح متفاوت تشکیل تصویر رنگی، که تعدادی از آنها کاملاً توسط نیرتل (Thirtle) تشریح شده اند [1]، انجام پذیرفته است. در تمامی فیلمهای عکاسی رنگی، نوردهی دانههای نقره هالید حساس شده طبیعی، برای ساخت واکنش دهنده های شیمیایی که محرک تشکیل رنگها در تطابق مستقیم با رنگ، شدت و موقعیت نور ضروری روی فیلم می باشد، به کار می رود. این مسئله بعد از یک سری طولانی از رویدادهای شیمیایی درگیر تشکیل تصویر مخفی و ظهور، اتفاق می افتد. جزئیات این مسئله در جای دیگری تشریح شده است. توجه ما به سمت محیطهای پلیمری که فرایندهای عکاسی را در فیلمهای عملی آسان می سازد، معطوف است. به عنوان یک نقطه شروع برای این مقصود، یک فیلم کُداکروم با سه لایه امولسیون حساس نوری جداگانه را انتخاب کرده ایم که اولین بار توسط مانس (Manns) و گودوسکی (Godowsky) در سال ۱۹۳۸ تشریح شد (شکل ۱) [2]. فرایندهایی تشریح شده اند که عکسهای رنگی را در سه لایه امولسیون نقره هالید حساس شده برای ارائه پاسخ انتخابی به نورهای قرمز، سبز و آبی، تولید می کنند. لذا ضرورت داشت که سیستمها را به طریقی مرتب سازیم که هیچ گونه اختلاطی بین اجزای شیمیایی و نور شیمیایی سه لایه حساس شده به رنگ ویژه، روی ندهد. این عمل با کاربرد زلاتین به عنوان پیونددهنده لایه های امولسیون نقره هالید، انجام گرفت.

واژه های کلیدی:

عکاسی، تصویر مخفی، عکاسی فوری، رنگمانه یاز، لایه زمان گیر

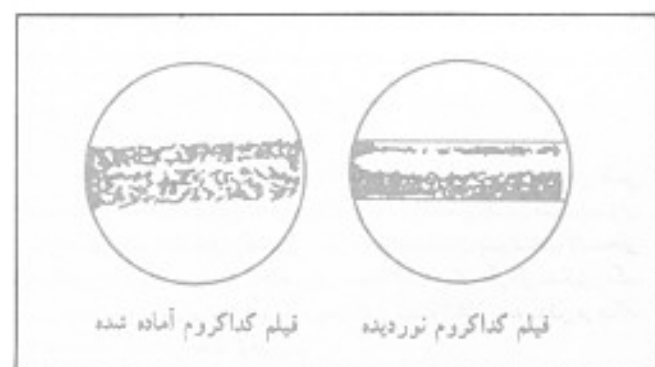
فیلم عکاسی ترکیبی از انواع مواد مختلف است که بعد از نوردهی طی مجسمه های از اعمال شیمیایی، تصویری قابل رؤیت ارائه می دهد. در میان اجزای سازنده فیلم پلیمرها نقشهای برجسته ای دارند که عبارت انداز: پیونددهنده لایه های امولسیون نقره هالید، پایه فیلم انعطاف پذیر، تثبیت کننده واکنشگرهای تشکیل رنگ، زیرلایه های چسبنده برای تهیه فیلم یکپارچه، کنترل کننده الکترسیسته ساکن در هنگام اتود کردن پایه ها و سخت کردن و...

پیشرفتهای چشمگیر در زمینه پلیمرهای سنتزی در فیلمهای چاپ فوری نمایان شد. در این فیلمها علاوه بر مواد معمولی، از رنگدانه پستارها، لایه های زمان گیر و لایه های اسبسی پلیمری استفاده می شود که انواع و نوعی عملکرد آنها نشان دهنده نقش تعیین کننده علوم پلیمر در پیدایش و پیشرفت عکاسی است.

همانطور که می دانیم امروزه کارایی فرایند عکاسی بستگی زیادی به پلیمرها دارد تا ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی خاص را برای نمکهای نقره هالید فراهم آورند. در عکسهای خیلی قدیمی، نمکهای حساس نوری جنب کاغذ شده بودند و در واقع چنین کارهایی تنها تجربیات آزمایشگاهی بودند. در هر حال یک نکته شگفت انگیز این است که نخستین عکس ثبت شده توسط نیپس (Niépce) در سال ۱۸۲۳، حاوی پلیمری به نام قیر طبیعی جودی (*bitumen of Judea*) با حساسیت نوری ضعیف بود، که بعد از قرار گرفتن در معرض نور، انحلال پذیری آن کمتر می شد. این خاصیت تشخیص بین مناطق تصویری و غیر تصویری را برای حلال امکان پذیر می سازد. پیشرفتهای ایجاد شده در زمینه کاربرد نمکهای حساس نوری، مشخصاً هالیدهای نقره، به کاربرد پوششهایی از نمکهای پاشیده شده در پلیمرهایی از قبیل آلبومین (*albumin*) یا کلودین (*collodion*) روی صفحات شیشه ای منجر گردید. البته زمانی عکاسی جنبه عمومی پیدا کرد که جرج ایستن و همکارانش یک عنصر عکاسی را ایجاد کردند که متشکل از پاشیدگی نمک نقره در زلاتین اتود شده روی یک تکیه گاه انعطاف پذیر بود. استفاده از فیلمهای انعطاف پذیر سلولوز استر به عنوان تکیه گاه یا پایه فیلم، فرقره پیچ کردن فیلمهای عکاسی را امکان پذیر و

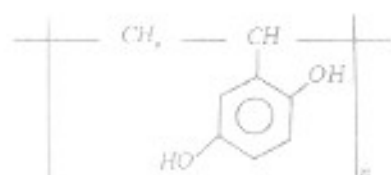
Key Words: Photography, Latent image, Instant Photography, Mordant, Timing layer, (T)

وجود دارند یا در زلاتین یا ترکیبی از زلاتین و پلیمرهای آیدوست دیگر حل شده یا در آنها پاشیده شده باشند. در فیلمهای دیگر از قبیل فیلم کداکروم اولیه پیش گفته، واسطه‌های تشکیل رنگ درون لایه معینی در مرحله‌ای از فرآورش وارد می‌شوند. در این روش کنترل انتقال مواد از میان مرزهای لایه‌های مختلف، لازم است. یکپارچگی لایه باید در حالتی با درجه‌های گوناگون تورم، حفظ شود.



شکل ۲ - فتومیکروگرافهای برشهای عرضی فیلم کداکروم نور ندیده (چپ) و فیلم کداکروم نوردیده و فرآورش شده (راست)

بعضی از واکنش دهنده‌های شیمیایی یا محصولات آنها در فیلم عکاسی به واسطه سرگردانی در بین لایه‌ها، مشکلاتی را به وجود می‌آورند. با پیدایش اشکال پوشش‌دهی پیچیده‌تر با لایه‌های متعدد، راه‌حلی برای این مشکل باید پیدا می‌شد. راه‌حل اول عبارت بود از تثبیت واکنش دهنده‌ها در یک پلیمر. راه‌حل دیگر افزودن مولکولهای رابنده بود که برای مثال محصول فرعی رنگ را به حالت بسی رنگ پسا کمرنگ اولیه‌اش کاهش می‌داد. مثلاً پلی (وبنیل هیدروکتون) سنتز می‌شد و برای کاهش لکه مویی ناخواسته مورد استفاده قرار می‌گرفت [4].

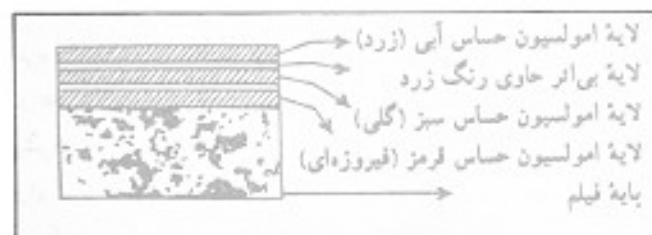


در فیلمهای اولیه پلیمرهای غیرزلاتینی به عنوان پایه فیلم، لایه‌های چسبنده یا زیر لایه‌ها وجود داشت و لایه‌های زلاتینی حاوی نمکهای نقره هالید بود. مهارتی که در زمینه‌های فرآورش، آندود کردن، سختی یا ایجاد پیوندهای عرضی کنترل شده در زلاتین به دست آمد، ساخت فیلمهای عکاسی چند لایه‌ای پیچیده را امکان‌پذیر ساخت.

تشخیص این نکته که پلیمرها نه تنها به عنوان لایه‌های سدی نیمه تراوا عمل می‌کردند، بلکه قادر به تثبیت و اکسایش دهنده‌ها در فیلمهای

این لایه‌های زلاتین یکپارچگی خود را حفظ می‌کنند، زیرا به طور مجزا آندود شده و توسط لایه‌های بی‌اثر از هم مجزا شده‌اند. علاوه بر آن، لایه‌های گوناگون به طور انتخابی می‌توانند با استفاده از عوامل ایجادکننده پیوند عرضی، از قبیل فرمالدهید که با زلاتین واکنش می‌دهد، سخت شدند. نفوذپذیری لایه‌های بی‌اثر زلاتین برای کنترل انتقال مواد به داخل لایه‌های حساس به آبی، سبز و قرمز تنظیم گردید. یک لایه زلاتین بی‌اثر دیگر حاوی یک رنگ صاف‌ی زرد بود تا به طور انتخابی از سر خوردن طول موجهای معینی از نور به لایه‌های حساس به سبز و قرمز محافظت گردد. در فیلمهای اولیه، پایه فیلم سلولوز نترات بود که بعداً توسط سایر استرهای سلولوز مانند استات یا استات بوتیرات، جایگزین شد.

فیلم سه رنگی (three-color) به فرار زیر عمل می‌کرد:



شکل ۱ - طرح برش عرضی فیلم کداکروم

نوردهی فیلم حاوی لایه‌های منطبق بر هم نقره هالیدی که به طور متفاوتی حساس شده‌اند، به تشکیل تصاویر مخفی در سه لایه در ارتباط با طول موجهای نوری که هر یک به آنها حساس شده‌اند، منجر گردید. سپس هر لایه به طور مجزا برای تبدیل تصاویر مخفی به تصاویر رنگی مطلوب مورد عمل فرار گرفت. این امر در فتومیکروگرافهای برشهای عرضی فیلم در شکل ۲ نشان داده شده است:

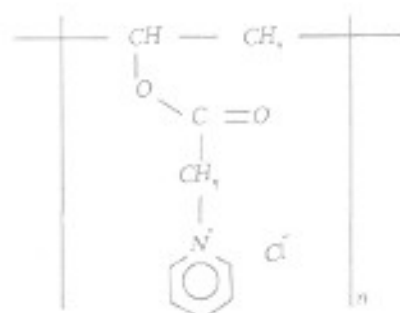
برش عرضی یک فیلم رنگی عکاسی قدیمی امروزه به طور قابل ملاحظه‌ای ساده به نظر می‌رسد. این فیلم حاوی سه لایه تشکیل رنگ روی یک پایه فیلم است. با وجود اینکه ساده به نظر می‌رسد ولی مسیبن پیشرفته‌ای قابل ملاحظه‌ای در زمینه‌های نکتولوزی امولسیون، شیمی تشکیل رنگ، کنترل نفوذ مولکولهای کوچک توسط لایه‌های پلیمر و روشهای آندود کردن است. موازنه دقیق خواص فیزیکی و شیمیایی بر هم کنش دهنده لایه‌های تشکیل رنگ، برای پیش‌بینی موازنه رنگی صحیح و وضوح تصاویر نهایی مورد نیاز بود.

بسیاری از تشریحاتی اولیه در مورد فیلمهای عکاسی رنگی بر واکنشهای تشکیل رنگ تأکید داشته‌اند، و در مورد محیط لازم برای مواد تشکیل رنگ نور شیمیایی، بحث اندکی شده است. شناسایی اولیه برهم کنشهای ویژه فیزیکی و شیمیایی بین نقره هالید حساس نوری و محیط زلاتین توسط رسوب کردن در طول تشکیل، ضمن هضم یا تشکیل مجدد بلور و در طول ظهور به دست آمد [3].

در بعضی فیلمها اجزای تشکیل رنگ که در لایه‌های عکاسی

پلیمرهای آبدوست چسبندگی خوبی را به پایه فیلمهای پلی استر جهت یابی شده دو محوری ارائه نمی‌دهند، موجد پیچیدگیهایی بود. نیاز به وضوح و تفکیک مناسب در تصویرهای نهایی سه رنگ ایجاد کرد که رنگهای تشکیل شده در محل تشکیل، غیر متحرک باقی بمانند و هیچ تمایلی برای انحراف و سرگردانی پیدا نکنند.

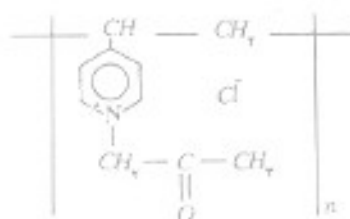
رنگهای انتخابی میل ترکیبی قطعی و مشخصی را به زلاتین ارائه نمی‌دهند، لذا کاهش احتمال سرگردانی رنگ و تضعیف کیفیت تصویر مربوط، مورد نیاز بود. این نیاز منجر به استفاده از رنگدانه بارها شد که به قصد کاهش احتمال انحراف و سرگردانی رنگ، میل ترکیبی با رنگها داشتند. چندین دسته از رنگدانه بارهای پلیمری مطرح شدند. یک نمونه از رنگدانه بارهای قابل آزاد شدن از پایه که توسط چهارتایی کردن پلی (وینیل Cl - کلرواستات) با پیریدین تهیه شده، دارای ساختار زیر است:



یک رنگدانه یار نمک نوع چهارم پلیمری

این پلیمر به عنوان یک رنگدانه یار در برابر رنگهای آکسونول پنا آبیونی عمل می‌کند [9]. رنگدانه بارها از طریق پیوند با رنگها، نمکها یا کمپلکسهای اساساً نامحلول و غیر متحرکی را می‌سازند و بدین ترتیب رنگ را در لایه مطلوب عکاسی تثبیت می‌کنند.

سایر پلیمرهای یاری‌رسان به فیلمهای عکاسی، عوامل پلیمری کنترل الکتریسته ساکن می‌باشند. در این مورد نیز از پلیمرهای حامل یون همانند پلیمرهایی که بر مبنای نمکهای نوع چهارم مشتق از پلی (۴ - وینیل پیریدین) و کلرواستون می‌باشند، استفاده می‌شود [10].



یک عامل ضد الکتریسته ساکن نمک نوع چهارم پلیمری

جوش و خروش بر رویها در زمینه پلیمرهای سنتزی، بر اساس کارهای مقدماتی در سالهای ۱۹۷۰ - ۱۹۴۰، با ظهور عکاسی فوری، به یک نقطه نظر کامل تبدیل شد. اینک مناسب است که ویژگیهای ساختاری یک فیلم چاپ فوری را مورد ملاحظه قرار دهیم. این فیلم شامل تمامی

عکاسی نیز بودند، منجر به سبلی از فعالیت در دهه ۱۹۴۰ در این زمینه گردید. در فیلمهای چند لایه‌ای عکاسی، ضرورت داشت که واکنش‌دهنده‌های عکاسی شامل ترکیبات تشکیل دهنده رنگ، از یک لایه تشکیل رنگ به لایه دیگر مهاجرت نکنند. این عقیده منجر به تهیه واکنش‌دهنده‌های تشکیل رنگ با جفت شونده‌های پلیمری ساکن و غیر سرگردان گردید [5]. سایر واکنش‌دهنده‌های غیر سرگردان از جمله ضداکسنده‌ها یا عوامل کاهنده پلیمری چون پلی (وینیل هیدروکسیون)، جاذبهای ماورای بنفش پلیمری، رنگدانه بارها (mordants)، عوامل لخته‌زدا، ضدخفه‌کننده‌ها و حساس سازهای شیمیایی، نیز ساخته شدند.

در زمینه جایگزین کردن با رقیق کردن زلاتین در امولسیونهای نقره هالید با استفاده از نافله یا پیونددهنده‌های پلیمری سنتزی دقیقاً طراحی شده، پیشرفتهای اساسی، به کندی صورت گرفت. تلاشهای اولیه برای جایگزین کردن کامل و یکسره زلاتین در فیلمهای عکاسی با پلیمرهایی از قبیل پلی (وینیل الکل) یا کولپلیمرهای آن [6]. در فراهم آوردن فیلمهای واقعی سودمند، کاملاً موفقیت آمیز نبود، اما حاصل آن پیشرفتهایی تکنولوژیکی بود که بعدها اطلاعات علمی سودمندی را نتیجه داد. فقط زمانی که مشخص شد که نافله‌های سنتزی به واسطه انجام وظایف مخصوص، به خوبی یا بهتر از آنچه زلاتین انجام می‌داد، دارای موقعیت بی نظیری می‌باشند، برای طراحان فیلمهای عکاسی و سازندگان امولسیون نقره هالید، مفید و قابل استفاده شدند [7]. پلیمرهای سنتزی سخت یا دارای پیوندهای عرضی شده انتخابی، رنگدانه بارهای زلاتینی یا نافله‌های سنتزی متنوعی را برای استفاده با کنترل خوب، عرضه کردند.

چسبندگی نمونه‌ای از مشکلاتی بود که سازندگان فیلم با آن مواجه بودند. اگر چه پوششهایی با لایه‌های پلیمری مشابه به خوبی به هم می‌چسبیدند ولی پوششهایی با پلیمرهای غیر مشابه، معمولاً به هم نمی‌چسبیدند. زلاتین روی زلاتین بخوبی عمل می‌کرد، اما چسبندگی لایه‌های زلاتین آبدوست به سطح سلولوز استات ضعیف بود. به هر حال در صورت استفاده از لایه‌های پلیمری موجد چسبندگی به نام زیر لایه‌ها، برای ایجاد چسبندگی یا سازگاری سطحی بین زلاتین و استرهای سلولوز، چسبندگی خوب به دست می‌آمد [8].

با گذار از سلولوز نترات به عنوان پایه فیلم به سوی سایر استرهای سلولوز مانند استات، استات پروپیونات یا استات بوتیرات، یعنی لازم از نظر اشتعال پذیری در مورد فیلمهای متحرک حاصل گردید. در دهه ۱۹۵۰ پلی استرهایی از قبیل پلی اتیلن ترفتالات، به دلیل خواص فیزیکی مخصوصشان، ترکیبات منتخب برای پایه فیلم بودند. پلی استرهای ترفتالات زمانی که به طور دو محوری جهت یابی شده بودند و به آرامی گرمای خود را از دست می‌دادند، پایداری ابعادی بیشتری نسبت به استرهای سلولوز داشتند. تا زمانی که جلو برنده‌های چسبندگی پلیمری مناسب ایجاد نشده بودند، استفاده از این مواد، به دلیل اینکه زلاتین و سایر

ترکیبات نور شیمیایی، شیمیایی، تشکیل رنگ، ظهور و پایداری کنند می باشد، که بین دو ورقه فیلم پلیمری که کاملاً درزبندی شده اند، قرار دارند.

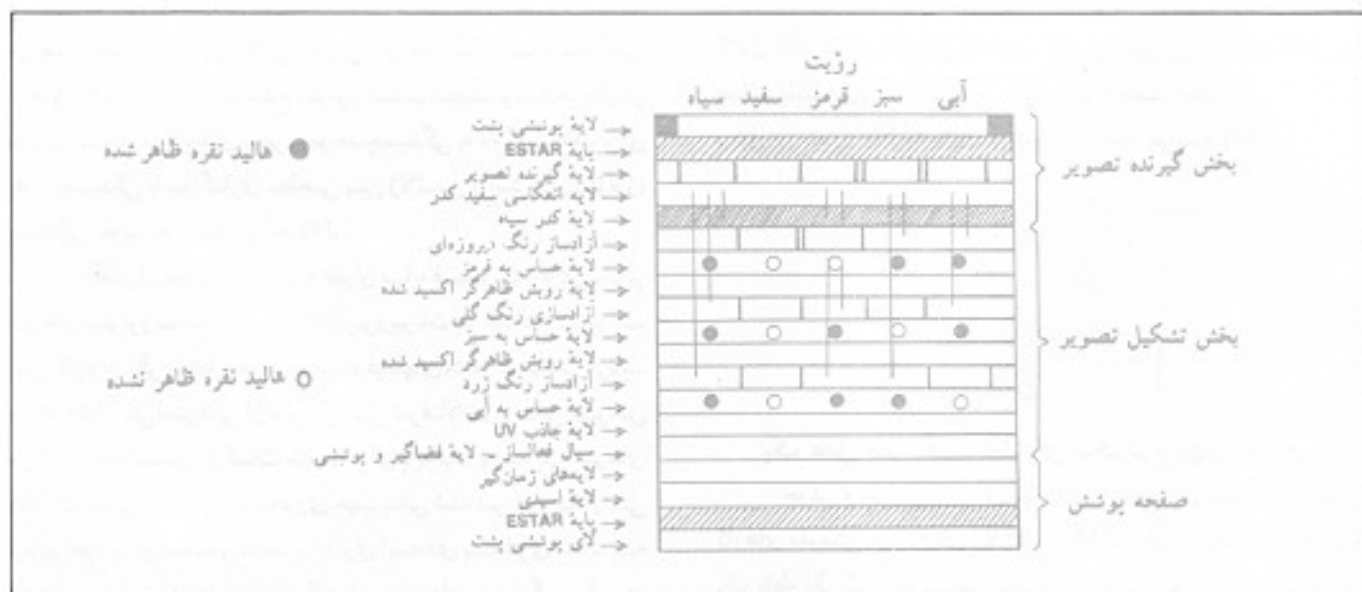
در مقایسه با ظهور در عکاسی رنگی معمولی، به ترتیبی که در بالا تشریح شد، ظهور فیلمهای چاپ رنگی فوری مستلزم پیشرفتهای مهمی در شیمی سنتز و شیمی فیزیک پلیمرها می باشد. قبل از آنکه در زمینه این تکنولوژی پلیمر بحث شود، بررسی ساختار فیلم رنگی فوری کدک (PR-10) به صورت یک مقطع عرضی ساده از ساندویچ فیلم، آموزنده خواهد بود (شکل ۳) [۱۱]. یک بسته فیلم نقره هالیدی، در واقع حاوی ۹ لایه مجزا است که نورهای قرمز، سبز و آبی را ثبت می کند و سپس به ترتیب رنگهای فیروزه ای، گلی و زرد را به صورت نایبی از آن نوردهی آزاد می سازد. اما در ساختار فیلم نهایی ۱۹ لایه وجود دارد.



شکل ۳ - شمایی از فیلم رنگی فوری کدک، PR-10

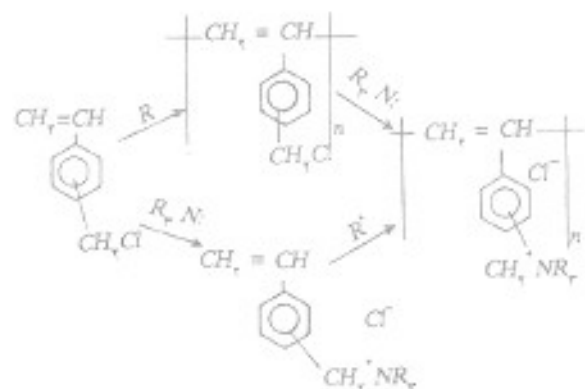
نوردهی فیلم از انتهای ساختار، یعنی از محلی که توسط یک ورقه شفاف پلی (اتیلن ترفتالات) پوشیده شده است، صورت می گیرد و در اثر بیرون آوردن فیلم از دوربین یک غلاف (post) پاره می شود و یک محلول آبی قلیایی از مواد شیمیایی فراورش، آزاد می گردد. کریل پوشیده در این محلول ظاهر گر همراه با یک لایه کریل بنی اندود شده در طرف دیگر بسته لایه تصویر، یک ساختار نوبندی شده برای ظهور نقره هالیدی ایجاد می کند. سپس رنگهای انحلال پذیر به صورت نایبی از نوردهی، آزاد می شوند و به سمت یک لایه رنگدانه یار پلیمری مهاجرت می کنند که در آنجا برای اطمینان از وضوح تصویر نهایی ساکن می گردند. سپس یک لایه زمان گیر پلیمری از طریق حمله قلیایی محلول ظاهر گر، تجزیه می شود تا یک لایه اسیدی پلیمری را در معرض قرار دهد که این pH بسته فیلم را پایین آورده و ظهور بیشتر نقره هالیدی و آزاد شدن رنگ را متوقف می کند. تصویر نهایی در مقابل یک زمینه سفید TiO_2 ، از بالای ساختار، از میان ورقه شفاف پلی (اتیلن ترفتالات) دیگر، دیده می شود (شکل ۴).

یک فتو میکروگرافی از مقطع عرضی فیلم رنگی فوری کدک نور دیده و فراورش شده، لایه های رنگی تولید شده را نشان می دهد (شکل ۵). گذشته از اغلب کاربردهای معمولی، از قبیل پلی استرها برای پایه های فیلم و زلاتین به عنوان رنگدانه یار امولسیون نقره هالیدی، آشکار شده است که نقش تکنولوژی پلیمر برای موفقیت این محصول قطعی و اساسی بوده است. دو زمینه دیگر در تأیید این نظر، رنگدانه یارهای پلیمری برای تثبیت رنگ و لایه های زمان گیر برای کنترل فراورش می باشند. در فیلم رنگی فوری کدک (PR-10)، برای تثبیت رنگ از تکنولوژی کلاسیک رنگدانه یار استفاده می شود که مستلزم اتصال رنگهای انحلال پذیر آنیونی به پلیمرهای تمک کاتیونی آمونیوم نوع چهارم

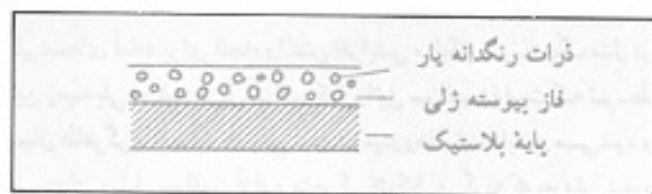


شکل ۴ - شمایی از فیلم فراورش شده رنگی فوری کدک، PR10

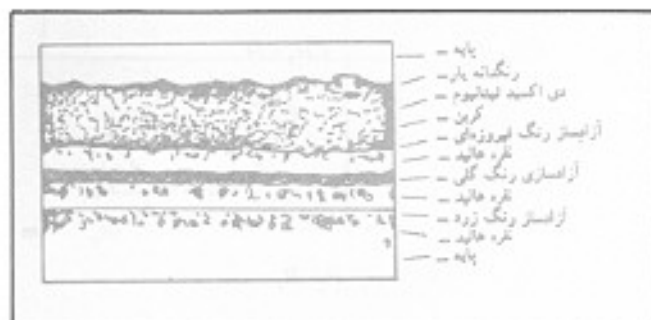
پلیمرهای نمک آمونیوم نوع چهارم مفید به عنوان رنگدانه یار در عکاسی فوری، آسانتر از همه از وینیل بنزیل کلرید، سنتز می‌شوند. این مونومر بی‌ثبات پلیمر می‌شود و یک عامل آلکیل‌دار کننده با وزن مولکولی بالا تولید می‌کند که به سادگی با انواع آمینهای نوع سوم واکنش می‌دهد. به علاوه می‌توان در ابتدا وینیل بنزیل کلرید را با یک آمین نوع سوم واکنش داد تا یک مونومر نمک آمونیوم نوع چهارم ایجاد شود که سپس با سایر مونومرهای افزایشی همو پلیمر یا کوپلیمر تشکیل می‌دهد.



یک راه معمول تهیه این رنگدانه یارها در فرم یک لاتکس میکروژل است. در این روش وینیل بنزیل کلرید با یک مونومر پیوند عرضی دهنده، مانند دی وینیل پترن در یک واکنش کوپلیمر شدن امولسیون شرکت می‌کند. سپس یک لاتکس آبی (قطر ذرات حدود ۰/۱ μm) حاصل می‌شود که به طور مستقیم با آمین نوع سوم واکنش می‌دهد. واکنش چهار استخلافی شدن، لاتکس پلیمر آگریز را به یک ماده آیدوست با خصلت یونی بالا تبدیل می‌سازد. از آنجا که ذرات از درون توسط دی وینیل بنزن، دارای پیوند عرضی شده‌اند، در محیط آبی متورم می‌شوند ولی حل نمی‌گردند. از این رو میکروژل نام گرفته‌اند. لاتکسهای میکروژلی به سرعت در یک راکتور و بدون استفاده از حلال آلی تهیه می‌شوند. زمانی که این ذرات رنگدانه یار با یک رنگپایه مثل زلاتین اندود می‌شوند، یک لایه دوفازی نتیجه می‌شود که حاوی ذرات کروی نمک آمونیوم نوع چهارم مجزایی است که در یک رنگپایه پیوسته زلاتین پاشیده شده‌اند. این شکل شناسی با فازهای مجزا (شکل ۷)، رنگدانه یار را برای ارائه ویژگیهای پیوند با رنگ، مطلوب می‌سازد و انتخاب رنگپایه را برای ارائه خواص فیزیکی از قبیل قابلیت اندود شدن و انعطاف پذیری فیلم، ممکن می‌کند.



شکل ۷ - شکل ظاهری لایه رنگدانه یار



شکل ۵ - فتومیکروگرافی از فیلم رنگی فوری کداک، PR10

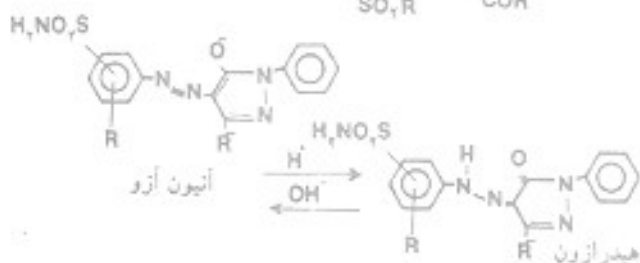
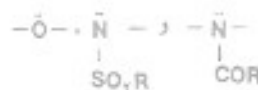
می‌باشد [12]. پیوند قوی این رنگهای انحلال‌پذیر در آب برای حفظ وضوح تصویر مهم است زیرا بسته فیلم فوری بعد از ظهور، به مدت چند هفته مرطوب باقی می‌ماند. عامل اصلی که منجر به پایداری کمپلکس رنگ - رنگدانه یار می‌شود، یک افزایش آنتروپی بزرگ می‌باشد که علت آن گسیختن حوزه آبیوشی بسیار منظم رنگهای حلال پوشیده و پلیمر است [13]. جاذبه الکتروستاتیک و تأثیرات آگریز یا وان دروالس بسین نمونه‌های برهم کنش دهنده نیز در ثابت اتصال سهیم می‌باشند.

مثالهایی از رنگهای انتقال - تصویر نوعی که در عکاسی فوری به کار برده می‌شود، در شکل ۶ نشان داده شده است:

رنگهای فیروزه‌ای و گلی از دسته ۴- آریل آزو - ۱ - نفتولها بوده و رنگ زرد یک مشتق آزو پیرازولون می‌باشد. تمام رنگها با گروههای عاملی که در pH بالا یونیزه می‌شوند، استخلاف می‌گردند تا انحلال‌پذیری لازم در آب را برای نفوذ سریع رنگ به رنگدانه یار پلیمری، بعد از آزاد شدن تصویر گونه از حاملهای ثابت ایجاد کنند.

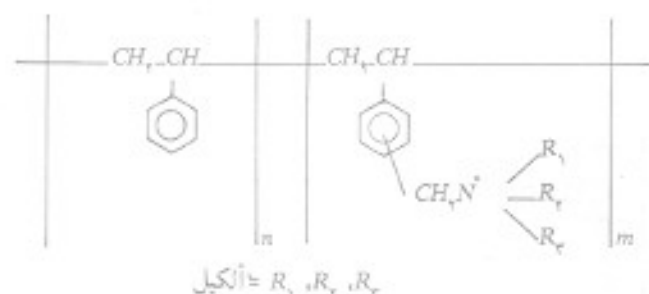


X = دهنده الکترون - مثل π

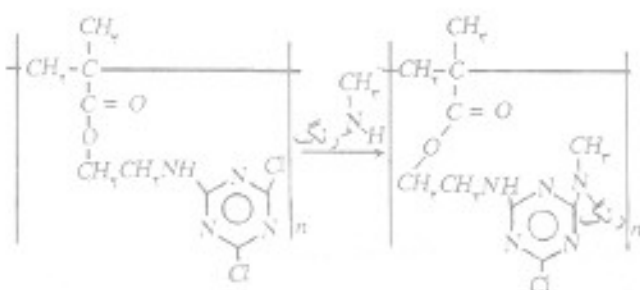


شکل ۶ - رنگهای انتقال تصویر نوعی

خصلت آبریزی پلیمر تأثیر مشخصی روی کارایی رنگدانه پار دارد. پلیمرهای نمک آمونیوم نوع چهارم در صورت کوپلیمر شدن با مونومرهای قطبی از قبیل استیرن یا توسط انتخاب آمینهای نوع سوم با استخلاف مناسب برای مرحله چهار استخلافی شدن، آبریزتر خواهند شد.



با این تکنولوژی رنگدانه پار کووالانسی، وضوح تصویر عالی خواهد بود. پلیمرهای عاملدار شده با گروه‌های تری کلروآزین نیز به خوبی به عنوان رنگدانه پارهای کووالانسی قابل استفاده هستند. در این حالت، تشکیل پیوند کووالانسی از طریق یک جابه‌جایی مستقیم یون کلر توسط یک رنگ دارای استخلاف آمین، ميسر خواهد شد. اینجا نیز واکنش سریع و کامل است و در ضمن تصاویر رنگی واضحی حاصل خواهد شد.

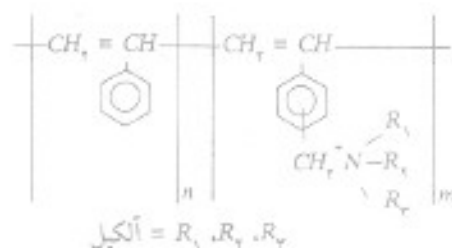


پلیمرهای لایه زمان گیر

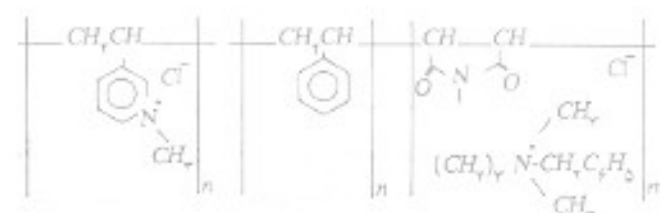
لایه زمان گیر در یک محصول عکاسی فوری دو وظیفه مهم به عهده دارد که عبارت‌اند از: تأخیر در خنثی شدن سیال قلیایی ظاهرگر توسط لایه اسید پلیمری (از نظر زمانی) و کاهش تأثیرات ناشی از تغییرات دمای ظهور روی کیفیت تصویر نهایی. تأخیر در خنثی شدن باز، وقوع ظهور نقره و آزادسازی رنگ را در یک حد مطلوب، قبل از اُفت pH و متوقف شدن واکنشهای شیمیایی، امکان پذیر می‌سازد (هر دو فرایند ظهور نقره و آزادسازی رنگ در یک محیط قلیایی صورت می‌گیرد). تنظیم مناسب pH و آزادسازی کنترل شده مواد افزودنی، اجازه می‌دهد تا تصویر در گستره وسیع دمای که مشتری به هنگام کاربرد با آن مواجه می‌شود، به خوبی ظاهر شود. این دو عامل مهم در زیر مورد بحث قرار خواهند گرفت.

الف - کنترل pH

یک نمودار pH ایده‌آل برای یک فیلم فوری انتقالی - نفوذی در شکل ۸ نشان داده شده است. یک لایه زمان گیر با عملکرد مناسب، از نفوذ یونهای هیدروکسید به لایه اسیدی برای چند دقیقه ممانعت می‌کند و سپس به سرعت تجزیه می‌شود و خنثی شدن سریع را مجاز می‌سازد. چند دسته متفاوت از پلیمرها را می‌توان به عنوان لایه‌های زمان گیر



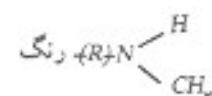
بیشتر رنگدانه پارهای آبدوست از قبیل مشتقات پلی (وینیل پیریدینها) یا پلیمرهای مالئیمید (maleimide) تمایل به تشکیل کمپلکسهای رنگ - رنگدانه پار ضعیفتری دارند.



علاوه بر اتصال رنگ توسط جذب فیزیکی، احتمال ثابت کردن رنگهای عکاسی توسط تشکیل پیوند کووالانسی با یک رنگدانه پار پلیمری واکنش پذیر، نیز وجود دارد [14]. در روش عمومی از رنگهای جاری گروههای عاملی هسته دوست و رنگدانه پارهای دارای گروههای واکنش پذیر الکترون دوست متحرک، استفاده می‌شود.

پیوند پلیمر - رنگ کووالانسی - رنگدانه پار واکنش پذیر + رنگ هسته دوست

یک طبقه مناسب از رنگها برای این مقصود، دارای گروههای عاملی آلکیل آمین نوع دوم می‌باشند. در pH بالا، این رنگهای هسته دوست به سادگی با رنگدانه پارهای پلیمری با استخلافهای مناسب، واکنش می‌دهند.



رنگدانه پارهای فعال مناسب مشتقاتی از مونومرهایی می‌باشند که گیرنده‌های آماده برای انجام واکنش افزایشی مایکل دارند. یک مثال در این زمینه پلی (وینیل پیریدین - ۲ - کلرو اتیل سولفون) است که توسط سیال ظاهرگر با خصلت قلیایی شدید، هیدروهالوژن زدایی می‌شود و گروههای وینیل سولفون آزاد و متحرکی تشکیل می‌گردد که به روش نفوذ کنترل شده، به طور کمی به رنگهای دارای استخلاف آمینی اضافه می‌شود:

پیشرفت‌های مهم در علوم پلیمر، موفقیتها و دستاوردهای غیرمنتظره‌ای را در تکنولوژی امولسیون نقره هالید و آزادسازی رنگ به همراه داشته است. نتیجه این پیشرفت‌ها یک محصول عکاسی برای مشتری است که چاپهای رنگی عالی را که دقایقی پس از نوردهی قابل رویت و بهره‌مندی است، فراهم می‌آورد.

ما از بسیاری از همکارانمان که حاصل کارشان در این مقاله مروری منعکس شده است سپاسگزاریم

این مقاله مروری درباره عکاسی در پلیمرها بر اساس مقاله‌ای با نام مشابه که اولین بار توسط مجله «پلیمرهای شل» (Shell Polymers) شماره ۱ جلد ۵ چاپ شده، می‌باشد.



- [1] J. R. Thirtle, Chem. Tech., 9, 25 (1979).
- [2] L. D. Mannes and F. Godowsky, jr., US Patent 2, 113, 329 5 Apr 1938.
- [3] T. H. James, Ed., The Theory of the Photographic Process, Macmillan, New York, 1977.
- [4] D. D. Reynolds and J. L. R. Williams, US Patent 2, 748, 160 29 May 1956.
- [5] G. A. Campbell, K. R. Hollister and R. S. Sutton, Research Disclosure, 185, 19549 (1979)
- [6] E. P. Abel and L. M. Minsk, US Patent 3, 597, 215, 3 Aug 1971.
- [7] T. K. Dykstra, US Patent 3, 411, 911; 19 Nov 1968.
- [8] G. F. Nadeau, C. B. Starck and F. J. Jacoby, US Patent 3, 271, 345; 6 Sep 1966.
- [9] J. L. R. Williams, US Patent 3,444, 138; 13 May 1969.
- [10] T. M. Laakso, J. L. R. Williams and C. S. Garber, US Patent 2,972, 535; 21 Feb 1961.
- [11] W. T. Hanson, jr., Photogr. Sci. Eng., 20, 155 (1976)
- [12] G. A. Campbell, H. L. Cohen and L. R. Hamilton, US Patent 3, 958, 995, 25 May 1976.
- [13] T. Takagishi, K. Imajo, K. Nakagami and N. Kuroki J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 15, 31 (1977); R. L. Reeves, S. A. Harkaway, H. L. Cohen and C. J. Kaiser, J. Solution Chem., 5, 709 (1976).
- [14] G. A. Campbell and L. R. Hamilton, US Patent 4, 168, 976; 25 Sep 1979.
- [15] W. Krafft, G. Matschke and E. Wolff, British Patent 1, 529, 449; 18 Oct 1978.
- [16] L. D. Taylor and L. D. Cerankowski, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 2551 (1975)
- [17] D. E. Hannie, US Patent 4, 056, 394; 1 Nov 1977.
- [18] T. Yoshida and S. Sakaguchi; US Patent 4, 054, 722; 18, Oct 1977.

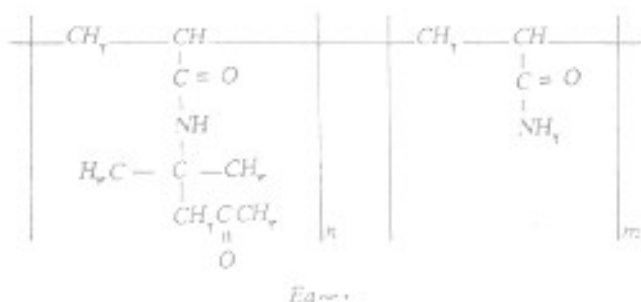
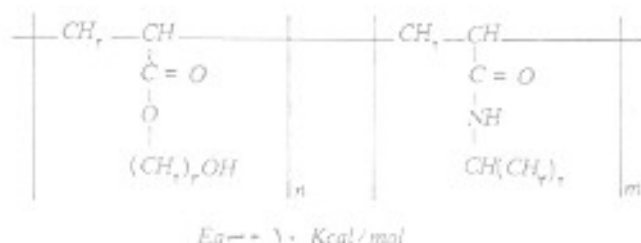
پلیمرهایی که به طور عمد از وینیلیدین کلرید تشکیل شده‌اند، Ea مثبت نسبتاً بالایی دارند و توسط محلول فراروش فلپایی در دمای بالا، به سرعت و در دمای پایین به آهستگی نفوذ می‌کنند.



مواد مشتق شده از استرهای آکریلیک یا متاکریلیک انسرژهای مثبت متوسطی دارند:



لایه‌های زمان‌گیر یا انرژی فعالساز ظاهر می‌شوند. از پلیمرهایی که دماهای محلول بحرانی پایتتری دارند، تهیه می‌شوند [15]، یعنی پلیمرهایی که در آب و در دماهای پایین، انحلال‌پذیر هستند ولی در اثر گرم کردن دارای رسوب یا فاز مجزا می‌شوند. از این رفتار توسط تنظیم دقیق توازن آبدوستی - آبگریزی، در طراحی پلیمرها بهره‌برداری شده است. چند مثال در زیر مطرح شده است:



پلیمرهایی طراحی شده‌اند که وابستگی به دمای آتشکاری برای نفوذ بازی ندارند.

خلاصه