

تخریب و پایداری فیلمهای سینماتوگراف سلولز تری استات

Degradation and Stability of Cellulose Triacetate Cinematograph Films

محمد حسین رفیعی فنود، فرشید ضیایی

دانشکده علوم، دانشگاه تهران، مرکز تحقیقات پلیمر

چکیده

یکی از کاربردهای ویژه سلولز تری استات، تهیه فیلمهای سینماتوگراف است که در دهه اخیر، با وجود پایداری درازمدت این پلیمر، مسئله تخریب برخی از این فیلمها در آرشوهای مدارک علمی، تاریخی و هنری به طور جدی مطرح شده است. عواملی مانند جنس ظروف نگهداری فیلم، میزان رطوبت، میزان آزاد شدن استیک اسید، باز یا بسته بودن ظروف حاوی فیلم، مواد ظهور و ثبوت عکاسی و نوع مواد پایدارکننده نقش عمده‌ای در تخریب فیلمهای سلولز تری استات دارند که مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

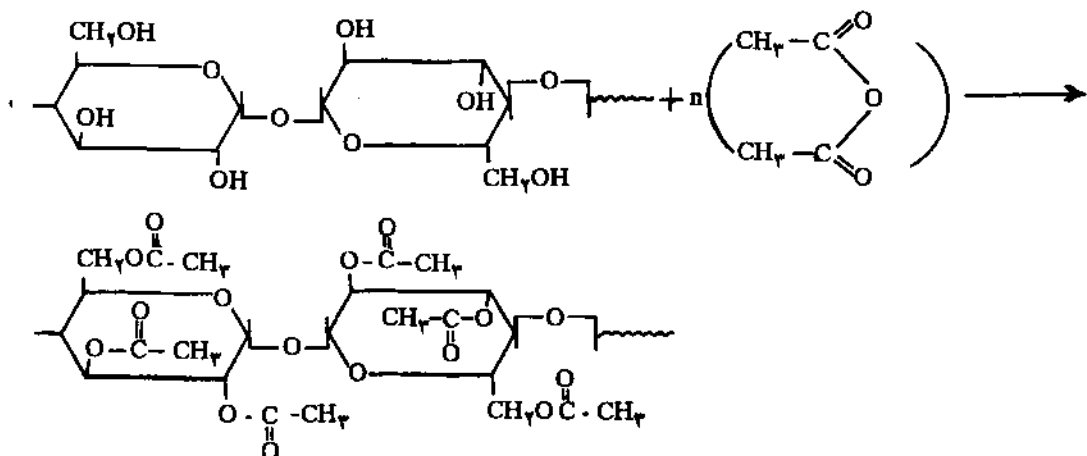
واژه‌های کلیدی: سلولز تری استات، تخریب، پایداری، فیلمهای سینماتوگراف، مواد ضد تخریب

Key Words: cellulose triacetate, degradation, stability, cinematograph films, anti-degradation materials

مقدمه

بر خلاف سلولز که غیر قابل حل و ذوب است، سلولز تری استات جزء دسته مواد گرمانرم به شمار می‌رود که انحلال پذیری است. میزان انحلال پذیری بستگی به درجه استخلاف گروه استات روی سلولز دارد. هر چه تعداد گروههای استات جایگزین شده بیشتر باشد، خواص گرمانرمی جسم حاصل افزایش می‌یابد. معمولاً درجه استخلاف کوچکتر از سه می‌باشد. در جدول ۱ مشخصات انحلال پذیری این ماده بر حسب درصد استات استخلاف شده، آمده است [۶].

اصولاً برای بررسی پدیده تخریب و نحوه پایداری سازی یک پلیمر، شناخت کامل ساختار، خواص شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی و همچنین روش سنتز آن مورد نیاز است. سلولز تری استات جزء دسته استرهای سلولز به شمار می‌رود. در صنعت برای تهیه این ترکیب از واکنش سلولز و استیک انیدرید در دمای حدود ۱۸۰°C و در مجاورت سولفوریک اسید استفاده می‌کنند:



جدول ۱- مشخصات انحلال پذیری سلولز استات در حلالهای مختلف

درصد استات	انحلال ناپذیر	انحلال پذیر
۲۳-۴۴/۸	دی کلرومتان	استون
۳۷-۴۲	استون	دی کلرومتان
۲۴-۳۲	۲- فنوکسی متانول	استون
۱۵-۲۰	آب	۲- فنوکسی متانول
کمتر از ۱۳	هیچکدام از موارد بالا	تمامی موارد بالا

جدول ۲- نتایج بررسی فیلمهای سلولز تری استات که در شرایط عادی در آرشو نگه داری شده اند

نمونه	عمر فیلم (سال)	عدد گرانروی	درصد رطوبت جذب شده	pH	درصد پلیمر انحلال ناپذیر
۱	۱۹	۱۱۱/۹	۲/۶۱	۳/۸	۱۲/۲
۲	۱۲	۱۱۴/۸	۲/۳۰	۳/۸	۱۱/۳
۳	۱۰	۱۱۳/۰	۱/۶۹	۳/۹	۱۰/۷
۴	۶	۱۲۲/۱	۱/۴۴	۴/۱	۱۰/۱
۵	۲	۱۲۷/۲	۱/۲۴	۴/۷	۷/۷

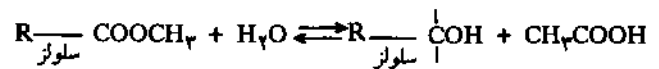
فیلمهای سلولز تری استات به مرور زمان مقداری استیک اسید طی واکنش و استری شدن (deesterification) آزاد می کنند. بنابراین، خواص فیزیکی و شیمیایی و انحلال پذیری آنها به سمت سلولز میل می کند و درصد پلیمر انحلال ناپذیر افزایش می یابد که خود نشانه تخریب است.

اصولاً یکی از خصوصیات سلولز تری استات در فیلمهای سینماتوگراف، پایداری دراز مدت این پلیمر است، ولی تخریب برخی از فیلمهای قدیمی، به ویژه آثار و اسناد با ارزش هنری و تاریخی در آرشو، سبب شده است که گروههای مختلف در ارتباط با عوامل مؤثر بر تخریب، نحوه پایدارسازی و پیشگویی عمر فیلمها تحقیقات دامنه داری انجام دهند و علل و عوامل مؤثر بر تخریب را شناسایی کنند.

نتایج و بحث

سندرم سرکه

از عواملی که باعث تخریب فیلمهای سلولز تری استات می شود آزاد شدن تدریجی استیک اسید است که به سندرم سرکه (vinegar syndrome) شهرت دارد:



آزاد شدن استیک اسید مستقیماً به دما، pH، رطوبت نسبی محیط، نوع ظروف حاوی فیلم و باز یا بسته بودن ظروف، بستگی دارد و در مرحله بعد شتاب دهنده فرایند تخریب است.

در جدول ۲ نتایج حاصل از بررسی فیلمهایی آمده است که در شرایط عادی (دمای ۵°C و رطوبت نسبی ۱۵ تا ۴۰%) در آرشو نگه داری می شوند.

برای تعیین pH نمونه فیلمها در مقدار مشخصی آب مقطر خیسانده و پس از مدت زمان معینی به وسیله pH سنج الکتریکی اندازه گیری می شوند. هر چه pH کمتر باشد میزان اسید آزاد شده بیشتر است [۱].

برای اندازه گیری عدد گرانروی ابتدا فیلمهای سلولز تری استات در محلول سدیم هیپو کلریت غوطه ور می شوند. در مرحله بعد پس از شستشوی فیلمها با آب نرم کننده موجود در آنها به کمک دستگاه سوکسله و در حلال به مدت دو ساعت استخراج می گردد. در مرحله آخر پس از انحلال نمونه ها در مخلوط متیلن کلرید-متانول (به نسبت ۹/۱) عدد گرانروی به وسیله ویسکومتر (Ubbelohde) به دست می آید [۱].

درصد پلیمر انحلال ناپذیر ارتباط مستقیم با درجه استخلاف روی سلولز دارد. هر چه اسید آزاد شده بیشتر باشد، خواص فیلم به سمت سلولز میل خواهد کرد و انحلال پذیری آن کاهش خواهد یافت. همان طور که از جدول ۲ پیداست با افزایش عمر فیلم میزان اسید آزاد شده بیشتر و عدد گرانروی آن کمتر می شود. بدیهی است که هر چه عدد گرانروی کمتر باشد، درصد پلیمر انحلال ناپذیر بیشتر است. نتایج بالا را می توان طی آزمایشهای مفصلتری مشاهده کرد. بدین ترتیب که فیلمهای ۳۵ میلیمتری سلولز تری استات را در سه شرایط محیطی: خشک، رطوبت نسبی ۱۰۰% و استیک اسید، یک مولار و در سه دمای ۵۰، ۷۰، ۹۰°C قرار داده اند و با گذشت زمان درصد گرانروی باقیمانده، درصد پلیمر انحلال ناپذیر، میزان رطوبت باقیمانده و pH را اندازه گیری کرده اند. نتایج این آزمایشها در شکلهای ۱ تا ۴ نشان داده شده است.

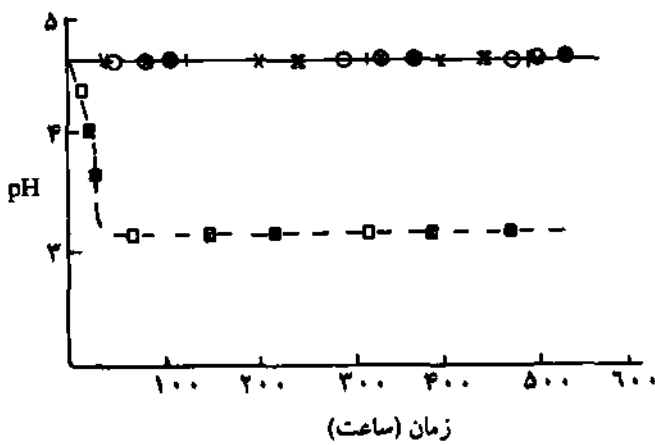
با توجه به شکلهای ۱ تا ۴ می توان نتیجه گرفت که در حالت خشک میزان تخریب به دما بستگی ندارد و کلیه داده ها در سه دمای ۵۰، ۷۰ و ۹۰°C به هم نزدیک هستند. میزان تخریب پلیمر در حالت



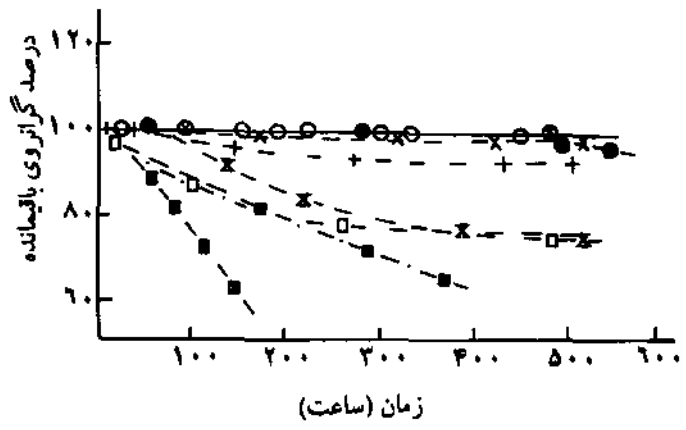
شکل ۳- درصد رطوبت جذب شده بر حسب مدت زمانی که فیلم پلیمری در آن بوده است:
 (—) خشک، (----) رطوبت ۱۰۰% و (.....) استیک اسید یک مولار و در دماهای ۵۰ (O, X, O) و ۷۰ (●, +, ●) و ۹۰°C (●, X, ●)

فیلمها و وجود استیک اسید آزاد شده بیشترین تأثیر را در تخریب خواهد داشت.

پیش‌بینی عمر فیلمها با استفاده از روابط سینتیکی و اندازه‌گیری زمان مورد نیاز برای تخریب

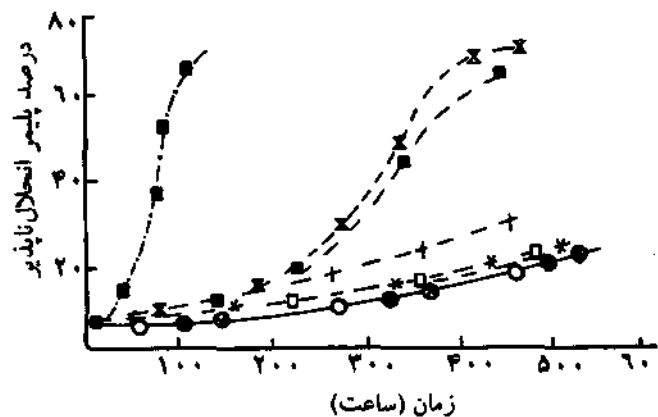


شکل ۴- مقدار pH بر حسب زمانی که فیلم پلیمری در آن بوده است:
 (—) خشک، (----) رطوبت ۱۰۰% و (.....) استیک اسید یک مولار در دماهای ۵۰ (O, X, O) و ۷۰ (●, +, ●) و ۹۰°C (● و X و ●)



شکل ۱- درصد گرانروی باقیمانده بر حسب مدت زمانی که فیلم پلیمری در آن بوده است:
 (—) خشک، (----) رطوبت ۱۰۰% و (.....) استیک اسید یک مولار و در دماهای ۵۰ (O, X, O) و ۷۰ (●, +, ●) و ۹۰°C (●, X, ●)

استیک اسید یک مولار، رطوبت نسبی ۱۰۰% و محیط خشک ترتیبی نزولی دارد و اگر شرایط غیر از محیط خشک باشد، میزان تخریب با بالا رفتن دما افزایش می‌یابد. بنابراین، اثر رطوبت جو مهمتر از اثر دماست. تغییرات pH، همان طور که دیده می‌شود، در هیچ حالتی به دما وابسته نیست. در کل می‌توان نتیجه گرفت که وجود رطوبت در محیط



شکل ۲- درصد پلیمر انحلال‌ناپذیر بر حسب مدت زمانی که فیلم پلیمری در آن بوده است:
 (—) خشک، (----) رطوبت ۱۰۰% و (.....) استیک اسید یک مولار در دماهای ۵۰ (O, X, O) و ۷۰ (●, +, ●) و ۹۰°C (● و X و ●)

فیلمها می توان عمر مفید هر فیلم را پیش بینی کرد. برای انجام آزمایش حلقه فیلمها را در دو رطوبت نسبی ۵۰٪ و ۱۰۰٪ در ظروفی از جنس شیشه، پلی اتیلن یا چگالی بالا، آلومینیم و حلبی قرار می دهند. طبق گزارشهای منتشر شده [۲]، وقتی ۱۰٪ کاهش در مقدار گرانشی مشاهده شد، فیلمها خراب به حساب می آیند. برای انجام آزمایش باید از معادله آرنیوس که یک رابطه سینتیکی درجه اول است استفاده کرد. طبق این معادله ثابت سرعت واکنش به ترتیب زیر به دست می آید:

$$K = \frac{1}{t} \log \left(\frac{a}{a-x} \right)$$

که a غلظت ماده در شروع و x مقدار کاهش غلظت ماده بعد از زمان t است. همان طور که اشاره شد در اینجا واکنش درجه اول فرض می شود و نتایج نیز این فرض را تایید می کند. در واقع a یک خاصیت اولیه فیزیکی فیلم مانند گرانشی باقیمانده و $a-x$ همین خاصیت بعد از زمان t است.

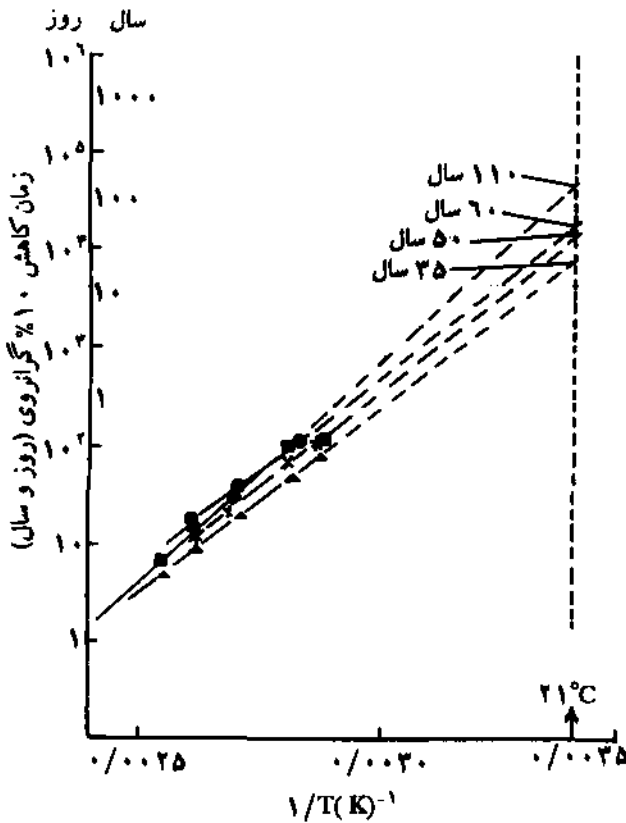
$$K = K_0 e^{-E_a/RT} \quad (\text{معادله آرنیوس})$$

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

در این معادله E_a انرژی فعالسازی، R ثابت عمومی گازها و T دمای مطلق است. با رسم $\ln K$ (تا زمان کاهش گرانشی ماده به مقدار ۱۰٪) بر حسب عکس دمای مطلق و برون یابی داده ها به روش حداقل مربعات می توان زمان تخریب را تا دمای ۲۱°C با همان شرایط محیطی به دست آورد. شکلهای ۵ و ۶ زمان تخریب این فیلمها را نشان می دهد. دونکته مهم از این نمودارها استنباط می شود. اول اینکه ترتیب پایداری فیلمها درون ظروفی که نگهداری می شوند به قرار زیر است: شیشه << پلی اتیلن یا چگالی بالا << آلومینیم << حلبی و دوم اینکه هر چه درصد رطوبت محیط بیشتر باشد، تخریب سریعتر به وقوع می پیوندد.

همان طور که از شکل ۵ پیداست، عمر فیلمها درون ظروف شیشه ای، پلی اتیلنی یا چگالی بالا، آلومینیمی و حلبی به ترتیب ۱۱۰، ۶۰، ۵۰، ۳۵ سال پیش بینی می شود. اصولاً اکثر ظروف برای نگهداری فیلمها از جنس حلبی است و یونهای فلزی تولید شده مهمترین عامل تخریب فیلمها به شمار می رود که عمر فیلمها را کوتاه می کند. به همین دلیل باید جنس ظروف مورد استفاده را تغییر داد. در شکلهای ۷ و ۸ اثر وجود لایه امولسیون



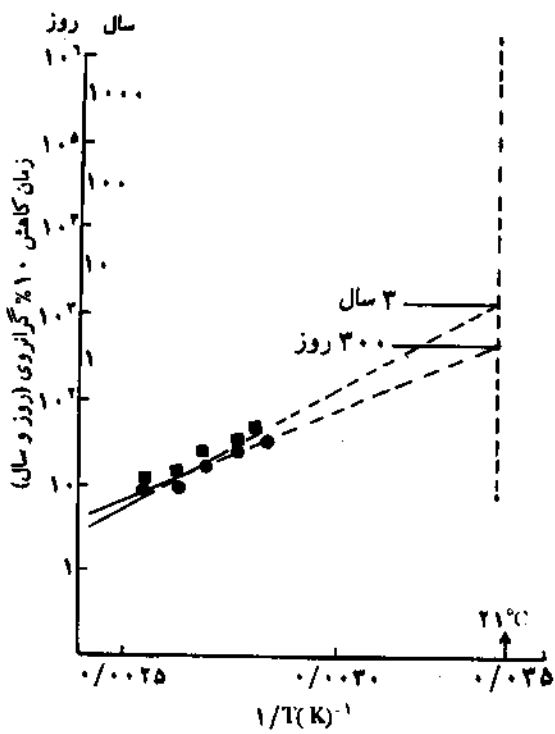
شکل ۵- زمان کاهش ۱۰٪ گرانشی فیلمهای پلیمری (روز و سال) بر حسب عکس دمای مطلق (K) در ظروف: ● شیشه ای، ● پلی اتیلنی، ● حلبی، و x آلومینیمی و در رطوبت نسبی ۵۰٪

(emulsion layer) و نرم کننده (plasticizer) در میزان تخریب فیلمها درون ظروف حلبی را می توان مشاهده کرد.

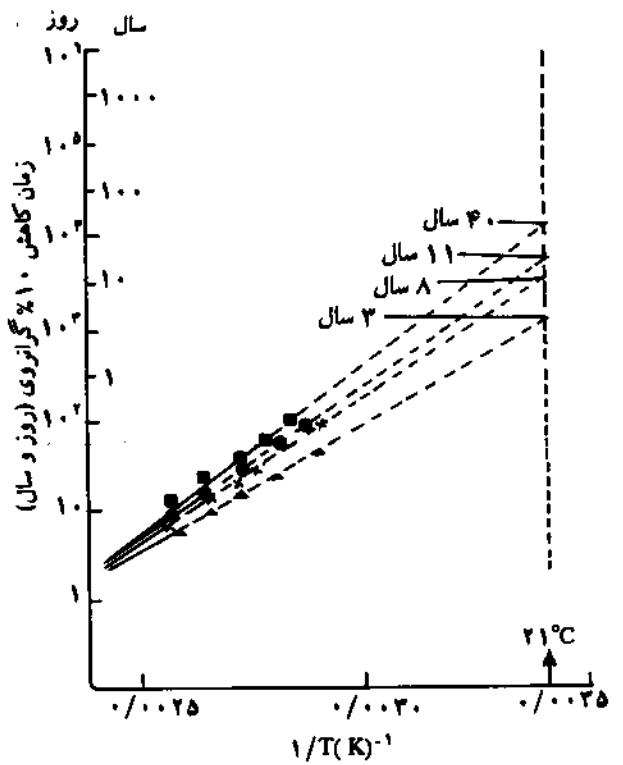
در این آزمایشها از نرم کننده نوع تری فنیل فسفات که نقش ضد اکسنده دارد و لایه امولسینی نوع ژلاتینی که نقش جاروب کننده (Scavenger) اسید تولید شده را دارد، استفاده شده است. در نهایت، این دو ماده سبب افزایش عمر فیلمها می شود که در شکلها نیز دیده می شود.

اثر مواد ظهور و ثبوت عکاسی بر فیلمها

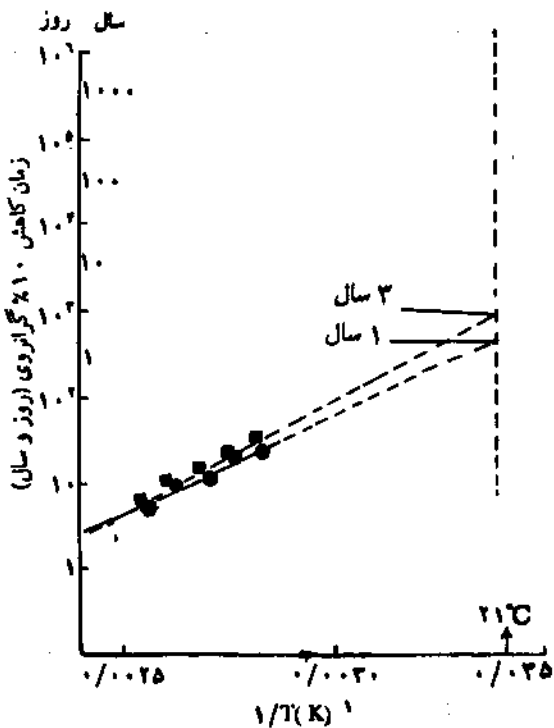
از مسائل مهم دیگر اثر داروهای ظهور (developer) و ثبوت (fixer) عکاسی بر فیلمهای سینماتوگراف سلولز تری استات است. فیلمها برای ظهور و ثبوت، از ظروف دارای این مواد عبور می کنند و pH، دما و زمان تماس این مواد با فیلم، از عوامل مؤثر در پایداری پلیمر است. کل این مسیر فرآورش عکاسی (photographic processing) نامیده می شود. در جدول ۳ دو دسته از مواد ظهور عکاسی و پنج گروه از



شکل ۷- زمان کاهش ۱۰٪ گرانی فیلمهای پلیمری (روز و سال) بر حسب عکس دمای مطلق (K) در ظروف حلبی و رطوبت نسبی ۱۰۰ درصد: ■ با لایه آمولسیون و ● بدون لایه آمولسیون



شکل ۶- زمان کاهش ۱۰٪ گرانی فیلمهای پلیمری (روز و سال) بر حسب عکس دمای مطلق (K) از ظروف ■ شیشه‌ای، ● پلی اتیلنی، x حلبی و آلمینیومی و در رطوبت نسبی ۱۰۰٪



شکل ۸- زمان کاهش ۱۰٪ گرانی فیلمهای پلیمری (روز و سال) بر حسب عکس دمای مطلق (K) در ظروف حلبی و رطوبت نسبی ۱۰۰ درصد: ■ با نرم کننده و ● بدون نرم کننده

فرمولبندیهای مواد ثبوت عکاسی مشاهده می شود. در آزمایشهای انجام شده فیلمها در دمای ۹۰°C، رطوبت نسبی ۱۰۰٪ و به مدت ۱۴۴ ساعت در معرض این مواد قرار داده اند. نتایج حاصل در مورد pH، درصد رطوبت باقیمانده و درصد گرانی باقیمانده در جدول ۴ ارائه شده است.

طبق نتایج به دست آمده مواد ظهور عکاسی نوع اول نسبت به نوع دوم در سندرم تخریب فیلمها مؤثرتر است. با توجه به اینکه در فرایند عکاسی می توان از مواد مختلفی استفاده کرد، رابطه مفید زیر در مورد میزان تخریب فیلمها ارائه می شود:

> هیدروکینون > پتاسیم سولفات کرومیک > سولفوریک اسید
> سدیم سولفیت > سدیم بورات > سدیم متابورات > بوریک اسید
> فنول > سدیم سولفات

الراز یا بسته بودن ظروف فیلمها
تاثیر باز یا بسته بودن ظروف حاوی فیلم بر تخریب آن در دراز مدت

علوم تکنولوژی سال هفتم، شماره اول

جدول ۳- دو دسته از مواد ظهور و پنج گروه از مواد ثبوت فیلمهای سینماتوگراف سلولز تری استات

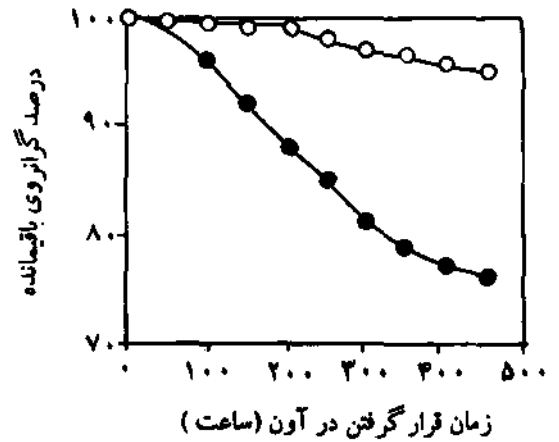
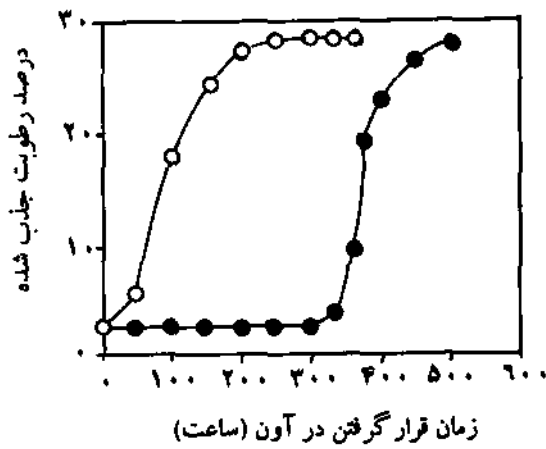
داروی ظهور I (D- ۷۶)		داروی ظهور II (D- ۱۶۳)				
۲/۰	فنول	۰/۵۴	فنول			
۵/۰	هیدروکینون	۴/۲۴	هیدروکینون			
۱۰۰/۰	سدیم سولفیت	۱۸/۸۰	سدیم سولفیت			
۲/۰	سدیم بورات	۱۶/۰۰	سدیم کربنات			
		۰/۷۰	پتاسیم برمید			
pH= ۸/۵ - ۸/۹		pH= ۱۰ - ۱۰/۵				
شستشو						
آب		۱۰۰۰ cm ^۲				
استیک اسید		۳۲ cm ^۲				
سدیم سولفات		۴۵ gr				
داروی ثبوت						
مواد ثبوت	فرمولبندی	۱	۲	۳	۴	۵
سدیم تیو سولفات	(gr)	۲۵۰	۲۵۰	۲۵۰	۲۳۰	۲۶
آب	(cm ^۲)	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰
استیک اسید	(cm ^۲)	-	۵	-	۷۲	۴۷
بوریک اسید	(gr)	-	-	۲۵	-	۷/۵
سدیم متابورات	(gr)	-	-	-	۳۰	-
سدیم سولفیت	(gr)	-	۵	-	۷/۵	۱۵
آلوم کروم	(gr)	-	-	-	۲۲/۵	۱۵
آمونیم کلرید	(gr)	-	-	-	-	۵۰

قابل توجه است. در شکل ۹ تغییرات درصد گرانروی باقیمانده در برابر مدت زمان قرار گرفتن فیلمها در دمای ۹۰°C و رطوبت نسبی ۱۰۰٪ و در دو حالت باز و بسته در ظروف شیشه‌ای نشان داده شده است. نتایج آزمایش در واقع گویای واکنش و استری شدن است و اسید تولید شده فرایند تخریب را تشدید می‌کند. در حالت محیط بسته کاهش درصد گرانروی باقیمانده در شرایط رطوبت نسبی ۱۰۰٪ سریعتر است و تخریب زودتر به وقوع می‌پیوندد [۵]. شکل ۱۰ نیز درصد رطوبت جذب شده و در برابر زمان قرار گرفتن

فیلمها در همان شرایط نشان می‌دهد. همان طور که از شکل پیداست، رطوبت در محیط باز سریعتر از محیط بسته جذب می‌شود. به علاوه در محیط بسته یک دوره تعادلی اولیه مشاهده می‌شود. در شرایط محیطی خشک، باز یا بسته بودن ظروف فیلمها اثر چندانی بر میزان تخریب ندارد ولی، تخریب به نوع ظروف بسیار حساس است، به طوری که ظروف فلزی، نسبت به ظروف شیشه‌ای، گروههای هیدروپروکسید (ROOH) آغازگر واکنش تخریب را به طور

جدول ۴- نتایج تجربی اثر مواد ظهور و ثبوت عکاسی بر فیلمهای سلولز تری استات در شرایط رطوبت نسبی ۱۰۰٪، دمای ۹۰°C به مدت ۱۴۴ ساعت

pH	درصد رطوبت جذب شده	درصد گرانروی باقیمانده	شاهد
۶/۳	۵/۳	۸۲	داروی ظهور I:
۶/۰	۵/۴	۷۸	
۵/۳	۳/۶	۸۰	
۵/۸	۲۵/۵	۷۶	
۷/۳	۲۶/۱	۷۲	
۸/۰	۲۶/۰	۷۰	داروی ظهور II:
۴/۹	۴/۷	۸۰	
۴/۹	۴/۶	۸۲	
۶/۷	۲۵/۹	۷۶	
۵/۰	۵/۱	۷۹	
۷۰	۵/۳	۷۸	ثبوت ۵



شکل ۱۰- درصد رطوبت جذب شده بر حسب زمان قرار گرفتن فیلمهای سلولز تری استات در آون در شرایط ۹۰°C و رطوبت نسبی ۱۰۰٪ و در دو حالت محیطی ○ باز و ● بسته .

شکل ۹- درصد گرانروی باقیمانده بر حسب زمان قرار گرفتن فیلمهای سلولز تری استات در آون، در شرایط ۹۰°C و رطوبت نسبی ۱۰۰٪ و در دو حالت محیطی ○ آون باز و ● بسته

کننده‌ها و مواد ضد تخریب است. در جدول ۵ برخی از مواد ضد تخریب که در فیلمهای ۳۵ میلیمتری مورد استفاده قرار می‌گیرند، ارائه شده است.

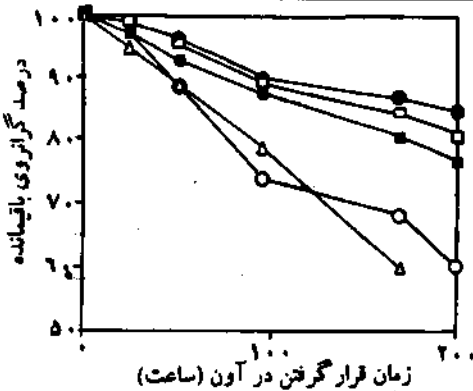
برای پایدار کردن فیلمها می‌توان از یک یا چند ماده ضد تخریب استفاده کرد. در برخی موارد، استفاده از مخلوط مواد ضد تخریب اثر به مراتب بیشتری در پایداری خواهد داشت. به طور مثال، در

قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. در حالت مرطوب، باز بودن ظروف فلزی و غیره، باعث افزایش سریعتر غلظت گروههای هیدروپروکسید مخرب می‌شود [۵].

اثر مواد ضد تخریب در پایداری سازی فیلمها یکی از راههای پایداری سازی فیلمهای سلولز تری استات، افزودن پایدار

جدول ۵- اسامی تجارتي، فرمولهای شیمیایی و تهیه کنندگان مواد پایدار کننده فیلمهای ۳۵ میلیمتری سلولز تری استات

نام تجاری	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده
ایرگانوکس ۱۰۱۰	پنتاآریتربیل تریایس (۵،۳) - دی - ترسیو - بوتیل - ۴ - هیدروکسی فنیل) پروپیونات	سیباگایگی، انگلستان
اتانوکس ۳۳۰	۵،۳،۱ - تریس (۵،۳) - دی - ترسیو - بوتیل - ۴ - هیدروکسی - بتزیل (۶،۲) تری متیل بتزن	ایتیل، آمریکا
سیانوکس ۱۷۹۰	۵،۳،۱ - تریس (۴) - ترسیو - بوتیل - ۳ - هیدروکسی بتزیل (۶،۲) - دی متیل بتزیل) ایزوسیانات	سیانامید آمریکا
گودریت ۳۱۱۴	۵،۳،۱ - تریس (۵،۳) - دی - ترسیو - بوتیل - ۴ - هیدروکسی - بتزیل) ایزوسیانات	B. F. گودریچ، آمریکا
تینوین ۷۷۰	بیس (۶،۶،۲،۲) - ترامتیل - ۴ - پی پیریدینیل سباکیت	سیباگایگی
ایرگافوس ۱۶۸	تریس (۴،۲) - دی - ترسیو بوتیل فنیل) فسفات	سیباگایگی
DLTDP	دی لوریل - قلع - دی توکاربامات	سیانامید آمریکا
نوگارد XL۱	۲،۲ - اکسامیدو بیس (ایتیل ۵،۳) - دی - ترسیو - بوتیل - ۴ - هیدروکسی فنیل) پروپیونات	مواد شیمیایی یونی رویال، آمریکا
ایرگانوکس MD ۱۰۲۴	N, N - بیس (بتا - ۵،۳) - دی - ترسیو - بوتیل - ۴ - هیدروکسی فنیل) پروپیونات هیدرازید	سیباگایگی
—	نیکل و روی دی - ایزو - نونیل - دی توکارباماتها	رایسنون، انگلستان
لانکرومارک LZ ۴۴۰	—	هارکولس لانکرو، انگلستان
لانکرومارک LC ۶۸	—	—
لانکروفلکس ED ۶	—	—
—	سدیم فنیل فسفینات	ICI ویلتون انگلستان

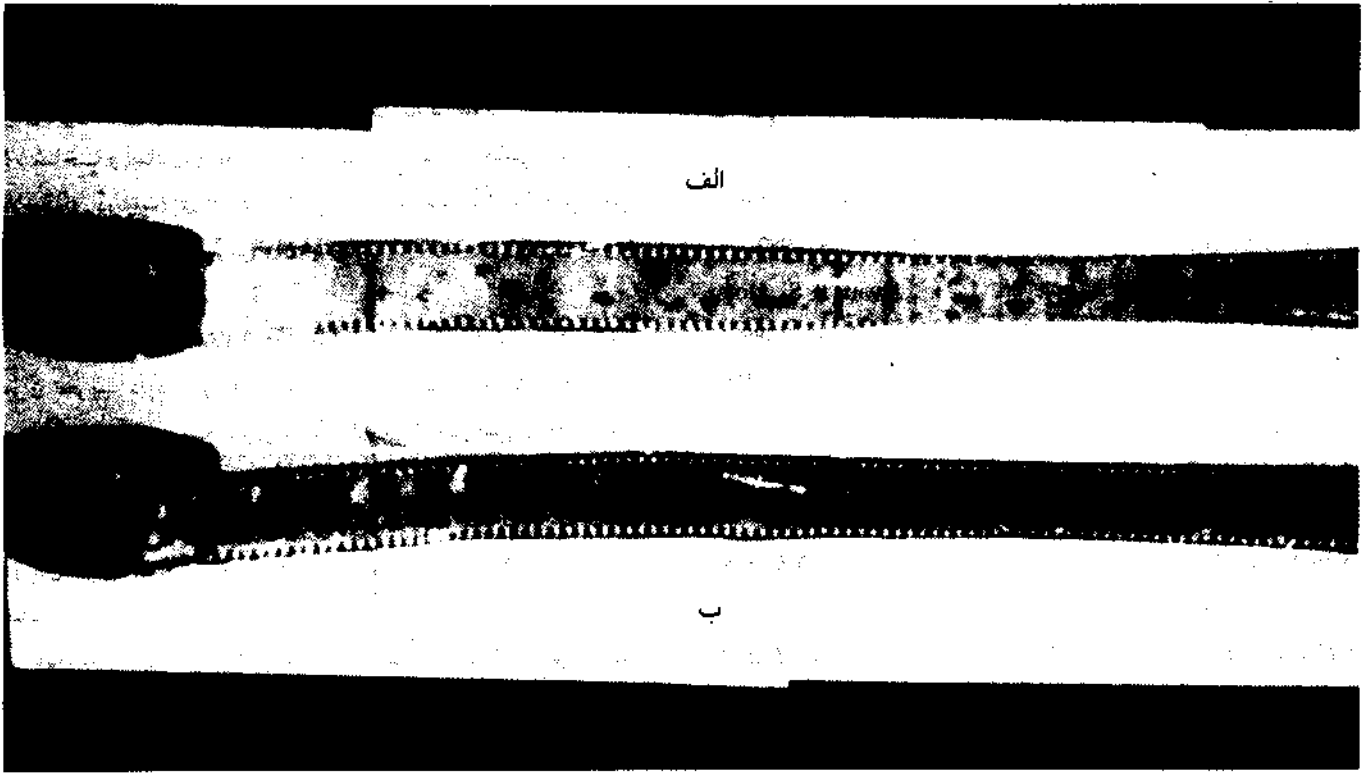


شکل ۱۱ - درصد گرانروی باقیمانده بر حسب زمان قرار گرفتن فیلمهای سلولز تری استات در آون در شرایط ۹۰°C و رطوبت نسبی ۱۰۰٪ شامل: ○ ایرگانوکس ۱۰۱۰، ● ایرگانوکس ۱۰۱۰، ■ ایرگانوکس DLTDP، □ ایرگانوکس ۱۰۱۰ + تینوین ۷۷۰، ■ ایرگانوکس ۱۰۱۰ + ایرگافوس ۱۶۸، △ کنترل ۵

شکل ۱۱ اثر ماده ضد تخریب ایرگانوکس به تنهایی یا به صورت مخلوط با سایر مواد نشان داده شده است. همان طور که از شکل پیداست می توان با استفاده از مخلوط ایرگانوکس + DLTDP کمترین تخریب را مشاهده کرد.

شکل ۱۲ تصویر دو فیلم را نشان می دهد که یکی بدون ماده پایدار کننده (الف) و دیگری همراه با مواد پایدار کننده مخلوط ایرگانوکس MD ۱۰۲۴ (۲۵ w/w / %)، تینوین ۷۷۰ (۵ w/w / %) و سدیم فنیل فسفینات (۲۵ w/w / %) است که اثر آن را به روشنی می توان مشاهده کرد.

با افزودن مواد پایدار کننده و در نظر گرفتن تاثیر آنها، می توان از روابط سینتیکی آرنیوس، عمر فیلمها رانیز پیش بینی کرد. در اثر مخلوط پایدار کننده های ایرگانوکس، تینوین ۷۷۰ و سدیم فنیل فسفینات، در



شکل ۱۲- فیلمهای سلولز تری استات که به مدت ۵۰ ساعت در شرایط 90°C و رطوبت نسبی ۱۰۰٪ قرار گرفته اند: الف- بدون ماده پایدارکننده و ب- دارای مخلوط یاد شده در متن.

شرایط رطوبت نسبی ۵۰٪ و در ظروف حلبی، عمر فیلم از ۳۵ سال به ۲۱۵ سال افزایش می یابد که تاییدن بر اثر فوق العاده این مواد است (شکل ۱۳).

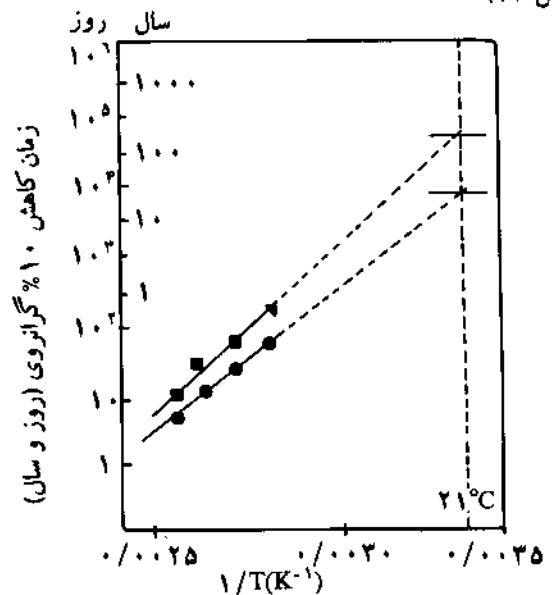
نتیجه گیری

با توجه به مطالب بحث شده برای جلوگیری از تخریب فیلمهای سلولز تری استات، می توان تدابیر زیر را در نظر گرفت:

۱- در اکثر آرشیوها، ظروف نگهداری فیلم از جنس حلبی است و با توجه به اینکه این ظروف به مرور زمان یونهای فلزی تولید می کنند، بنابراین میزان استیک اسید تولیدی نیز در فیلمها افزایش می یابد و عمر فیلمها را کاهش می دهد. پس با جایگزینی برخی ظروف پلیمری (مانند پلی اتیلن با چگالی بالا) به جای ظروف حلبی می توان عمر این فیلمها را تا چند برابر افزایش داد.

۲- هر چه میزان رطوبت محیط کمتر باشد، تخریب کندتر صورت می گیرد، بنابراین در محیط خشک بهترین شرایط محیطی برای انبارداری فیلمها فراهم می شود. در این شرایط تغییرات دما نیز در تخریب فیلمها نقشی نخواهد داشت.

۳- برای جلوگیری از تشکیل استیک اسید در فیلمهای تازه، باید آنها را در دمای زیر صفر قرار داد و برای فیلمهای قدیمی موجود در آرشیو که مقداری استیک اسید در آنها تولید شده است دمای 18°C مناسب است. از آنجا که نقطه ذوب استیک اسید 17°C است، در این دما استیک اسید کاملاً بی تاثیر خواهد بود.



شکل ۱۳- زمان کاهش ۱۰٪ گرانروی فیلمهای سلولز تری استات (روز و سال) بر حسب عکس دمای مطلق در ظرف حلبی و رطوبت نسبی ۵۰٪ بدون پایدارکننده همراه با مخلوطی از ایرگانوکس MD ۱۰۲۴، تینوین ۷۷۰ و سدیم فنیل فسفینات

۴- اصولاً در محیط خشک، باز یا بسته بودن ظروف فیلمها الزامی ندارد و از نظر پایداری، اسناد و مدارک ارزنده و مهم جلوگیری کرد. فرایند تخریب ندارد، ولی در محیطی که درصد رطوبت بالاست، باید در ظروف فیلمها باعث افزایش میزان تخریب می شود.

مراجع

- 1 Allen N. S., Edge, M., Appleyard J. H., Jewitt T.S., Horie C. V. & Francis D., *Poly. Deg. & Stab.*, **19**, 379- 88, 1987.
- 2 Allen N. S., Edge M., Appleyard J. H., Jewitt T. S., Hone C. V. & Francis D., *Poly. Deg. & Stab.*, **23**, 43- 50, 1988.
- 3 Edge M., Allen N. S., Jewitt T. S. & Horie C. V., *Poly. Deg. & Stab.*, **25**, 345- 362, 1989.
- 4 Allen N. S., Edge M., Appleyard J. H., Jewitt T.S. Horie C. V. & Francis D., *Europ. Polym. J.*, **24**, 702- 12, 1988.
- 5 Edge M., Allen N.S., Jewitt T. S. & Horie C. V., *Poly. Deg. & Stab.*, **29**, 31- 48, 1990.
- 6 *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, **3**, 229- 265, 1985.

۵- شناخت و استفاده صحیح از مواد ظهور و ثبوت عکاسی نقش قابل ملاحظه‌ای در پایداری فیلمها ایفا می‌کند. به عبارت دیگر، با تغییر برخی از مواد و فرمولبندی آنها می‌توان فیلمهایی با مقاومت و پایداری بهتر به دست آورد.

۶- عموماً استفاده از مخلوط مواد ضد تخریب اثر شایانی در کند شدن میزان تخریب دارد، زیرا هر یک از مواد ضد تخریب نقش خاصی در جلوگیری از تخریب پلیمر دارد. برای مثال، برخی از آنها ضد اکسیدانند، پاره‌ای تجزیه‌کننده پروکسیدند و تعدادی نیز کاهنده فعالیت یون فلزی (metal ion deactivator) می‌باشند. بنابراین برای به دست آوردن مجموعه این خواص استفاده از مخلوط مواد ضد تخریب مؤثرتر است.

در پایان، با رعایت هر یک از نکات (بعضاً ساده) بالا می‌توان عمر فیلمهای سینماتوگراف سلولز تری استات را در آرشیوها تا دهها سال از پاورقی صفحه ۱۲

کنل در مؤسسه پلی تکنیک بروکلین و دانشگاههای روتجرز و نیویورک به عنوان استاد میهمان در زمینه‌های رزین، پلاستیک و پلیمر تدریس می‌کرد. اگر چه وقوع جنگ جهانی دوم و فشار نیازهای علمی آن وی را از ترک صنعت به قصد تدریس در دانشگاه بازداشت، ولی بزرگترین آرزوی همیشگی وی تدریس در دوران بازنشستگی و لذت بردن از پژوهش بود.

در ۱۹۴۷، براساس یک رأی گیری از خوانندگان که توسط Chemical Bulletin از انتشارات بخش شیکاگوی انجمن شیمی آمریکا برگزار شده بود، کنل افتخار یافت که جزء ۱۰ شیمیدان یا مهندسان شیمی برجسته انتخابی باشد که در زمینه رنگ، جلا و پلاستیک در آمریکا کاز می‌کنند. در ۱۹۴۹ کنل به عنوان نخستین مدرس ماتلو (به یاد ژوزف ماتلو) انتخاب شد که برجسته ترین افتخار عملی در صنعت پوششهای محافظ است و نام خود را از دوست وی که یکی از پدران علم شیمی در زمینه رنگ و جلاست گرفته است.

انتخاب کنل به عنوان مدرس ماتلو آن قدر برای انجمن شیمی آمریکا اهمیت داشت که تصویر وی را روی جلد هفته نامه Chemical and Engineering News مورخ ۱۹ دسامبر ۱۹۴۹ چاپ کرد.

کنل در ۵ مه ۱۹۵۵ جایزه PaVaC را به دلیل کمک چشمگیرش به پیشرفت صنعت پوششهای محافظ و کلوب تولید رنگ و جلای نیویورک دریافت کرد.

در ۷ آوریل ۱۹۶۰ انجمن تکنولوژی رنگ نیویورک، نخستین جایزه ری کنل را به منظور بزرگداشت یک دانشمند برجسته در نظر گرفت که کارها و دستاوردهایش موجب تشخیص اهمیت نقش تحقیقات و تکنیک در صنعت رنگ شد. نخستین جایزه بعد از مرگ کنل به وی تعلق گرفت و بیه وی که میهمان افتخاری گردهمایی بود، آن را دریافت کرد.

در یک گزارش ثبت شده در صورتجلسه کلوب تولید رنگ و جلای نیویورک چنین آمده است:

کارهای بزرگ علمی کنل، شهرت جهانی وی به عنوان یکی از ممتازترین دانشمندان در زمینه پوششهای محافظ و رنگدانه‌ها، ابداع نخستین جلای الکیدی که در پی آن لقب پدر "الکیدا" را به دست آورد و کشفی که صنعت را اساساً از یک هنر به یک علم تغییر داد، اعتبار و ارزش والای این شخصیت علمی را نشان می‌دهد.

Polymer News, 1992, Vol.17, No.10