研究简报

磁场作用对明胶中卤化银乳剂制备的影响及机理探讨

闫 军, 崔海萍, 黄鹏波, 张 胜
(军械工程学院 理化教研室, 石家庄 050003)

摘 要: 本文报道了磁处理对明胶中单注法制备卤化银乳剂的影响, SEM照片及粒径分布曲线表明, 在本实验磁场条件下, 经磁化处理的乳剂较未经处理的乳剂, 平均粒径大, 颗粒分布均匀, 晶粒分散状态良好. 机理分析认为磁场处理影响了溶液中离子的水合程度, 而且能增加溶液的有序程度, 这两方面的因素导致了磁处理和未经磁处理之间的差异. 磁处理能够影响明胶中卤化银的结晶过程, 这可能为控制制备胶体中颗粒的大小及分布提供新思路.

关 键 词: 磁处理; 单注法; 卤化银; 感光乳剂
文章编号: 1000-3231(2002)05-0358-05 中图分类号: TQ57 文献标识码: A

在感光乳剂的制备过程中, 很好地控制胶体分散体系中卤化银颗粒的大小及分布, 是制备具有不同照相性能感光乳剂的基础. 在明胶体系中合成感光乳剂受到诸多因素的影响, 许多方法、措施都可能影响颗粒的大小及分布, 但是关于磁场影响的研究却未见报道. 实际上, 磁场对化学反应的影响是最近四分之一世纪物理化学中重要的成就之一[1]. 研究表明, 磁场对溶液的微观结构、溶液平衡、结晶过程等都有显著的影响[2], 其在工业中的应用也逐渐被人们所重视. 本文利用磁场处理的方法在明胶中制备了卤化银乳剂, 即, 在乳化前用1T的磁场处理$AgNO_3$溶液和卤液, 应用单注法制备卤化银微晶. 通过对比实验, 发现经磁场处理后得到了平均粒径较大, 但分布更均匀, 而且不易团聚(分散性好)的乳剂粒子. 并对磁处理影响卤化银结晶过程的机理进行了探讨.

1 实验部分

1.1 乳化前反应液的配制及磁化处理

1) 20%的硝酸银

硝酸银 20 g

收稿日期: 2001-12-21; 修回日期: 2002-03-17
基金项目: 军械工程学院院基金资助(YJJXM010005)
作者简介: 闫军(1973-), 男, 讲师, 主要从事无机材料的制备研究, 通讯联系人.

蒸馏水　100 mL

2) 卤化物溶液

氯化钠　32 g

溴化钾　7.0 g

碘化钾　2.0 g

氯化铬　2.4 g

蒸馏水　500 mL

将上述硝酸银溶液、卤化物溶液配好后, 均分为两份, 一份以一定的液速通过 1T 的磁场磁化, 图 1 为磁化处理简图, 溶液沿箭头方向以30 mL/ min 的流速横向切割磁力线, 切割次数 12 次; 另一份作为对比. 实验还用 4 %的柠檬酸溶液作防腐剂, 在乳化时加入.

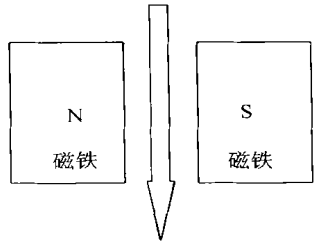


图**1**　磁化处理简图

Diagram of magnetic treatment

1.2　乳化

采用单注法乳化方式. 在装有高速搅拌装置的乳化器中, 加入预先泡好的明胶(2.5 g 明胶和 50 mL 水), 6.25 mL 卤化物溶液, 控制恒温水浴 在 42 ℃, 充分搅拌 40 min, 然后在高速搅拌下滴入硝酸银溶液 6.25 mL 进行乳化, 滴定时间为 30 s, 搅拌速度 2000 rpm. 乳化结束后继续搅拌 15 min, 立即将样品置于 2 ℃冰箱中, 备用. 磁化处理样品(sample 1) 与对比样品(sample 2) 的制备条件严格保持一致.

1.3　样品的电镜观察和粒径分布测定

该测试在乐凯胶片公司理化研究所完成, 溶去样品中的明胶, 用日本 JEM-1200EX-Ⅱ型扫描电镜(SEM) 观察颗粒状态, MARVER 激光反射粒径分布仪测定粒径分布曲线.

2　结果与讨论

图2 及图 3 分别为磁处理和未经磁处理的卤化银粒子的 SEM 照片和粒径分布曲线, 表 1 为粒径统计分析结果. 未经磁化的乳剂中晶体平均粒径为 285.3 nm, SEM 照片表明有明显团聚现象. 经磁化处理的乳剂中晶体平均粒径为 392.2 nm, SEM 照片显示出晶体均匀、分散性较好, 无明显团聚现象. 从粒径分布曲线可以看出, 本实验磁处理后粒径分布曲线峰值右移, 而分布幅度较未经磁处理的更窄, 这说明磁处理后的颗粒更加均匀. 由于在实验过程中严格控制磁化和未磁化乳剂的制备条件(浓度、温度、搅拌速度等) 一致, 因此有理由认为两者的差别是由磁处理造成的. 实际上, 国内外一直很重视磁场作用对结晶过程影响的研究, 如日本学者 Higashitani[3] 等用激光装置研究磁场对水中 CO_3^{-2} 与 Ca^{2+} 生成 $CaCO_3$ 晶体的化学反应过程的影响, 发现磁处理能有效抑制离子的活性, 降低沉淀物的数量, 磁处理后晶粒尺寸增大, 肯定了磁场对结晶过程的显著影响. 杨筠[4] 等研究了磁场对纯碱结晶过程的影响, 发现磁处理后 $NaHCO_3$ 结晶数量、粒度、晶型均受到影响, 而且磁处理能使成核速率增加 29% —160% , 尺寸增大. 本文实验结果与许多其它类似磁处理的研究结果基本一致, 由此可见磁处理同样影响明胶体系中微晶的合成过程, 下面就磁场对初期分散度、粒径分布的影响做一简要分析.

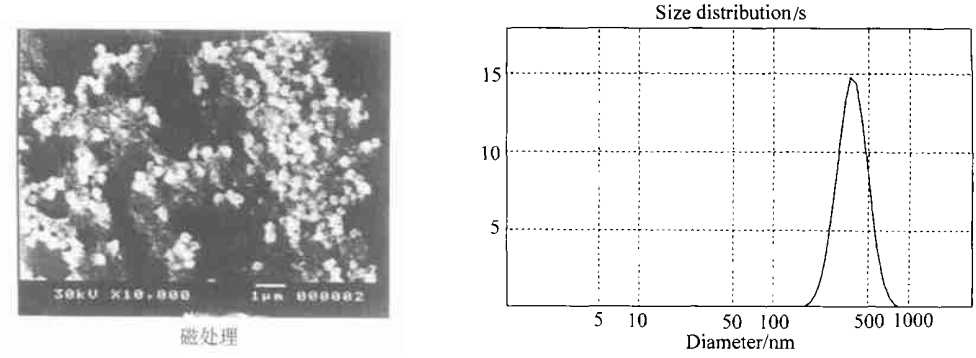


图 **2** 磁化处理样品的 SEM 照片以及粒径分布曲线

SEM images and size distribution of sample 1

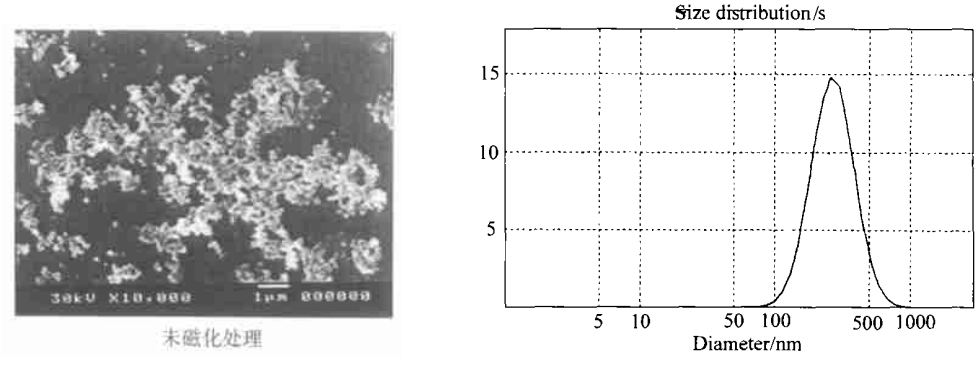


图 **3** 未磁化处理对比样品的SEM 照片以及粒径分布曲线

SEM images and size distribution of sample 2

表 **1** 粒径分析结果

Results of particle size analysis

	Peak	area	mean	width
sample 1(磁化)	1	100.0	392.2	235.0
sample 2(对比)	1	100.0	285.3	245.0

Peak analysis by intensity

2.1 磁场作用对颗粒初期分散度的影响

按照舒卡洛夫对单注法乳化过程中卤化银微晶形成的研究,在乳化过程中卤化银颗粒的形成可以分为两个阶段:一是晶核的形成,二是晶核的成长,这两个过程不是截然分开的,往往是同时进行,卤化银颗粒的初期分散度可以表示为[5]:

$$q = \frac{K'(Q-L)^m}{L^{m+1}D}\eta\delta$$

其中 q:卤化银颗粒的最初分散度

K':各物质的常数

Q:溶液的过饱和浓度

L:晶体的溶解度

D: 离子扩散速度

δ: 双电层的厚度

η: 反应介质的粒度

m 及 m': 正值常数

从磁化过程分析, 乳化前 $AgNO_3$ 溶液和卤化物溶液横向切割磁力线, 可能对离子的水合程度、扩散速度以及晶体的溶解度产生影响, 即舒卡洛夫方程式中 L、D 可能发生变化. 如果颗粒变大是因为溶解度的增大, 那么接照舒卡洛夫的研究[5], 在单注法中, 采取措施增大溶解度, 就会使分散度减小, 颗粒变大而不匀, 这就为制备高感光度、低反差系数的乳剂打下基础. 而本实验经磁处理后得到的颗粒粒径虽然较大, 但却更均匀. 由此可知粒径的增大不是由溶解度的变化引起的. 实际上, 初期分散度的增大可能是由于离子扩散速度的变化所致. 研究表明, 在乳化过程中溶液中的成晶离子必须穿越晶核表面的双电层才能到达晶体表面, 单位时间内通过双电层的离子数就是离子的扩散速度, 离子的扩散速度与晶核的生长速度成正比. 水溶液中的离子是以水合离子的形式存在, 离子的水合程度是决定其迁移率的基本因素之一, 如果离子水合程度降低, 必然使其扩散速度增大。而本实验磁场处理溶液的方法已被许多研究证实确能导致离子水合程度的降低, 如前苏联学者克拉辛[6]等人利用超声波研究磁处理水, 结论表明, 磁化导致离子水合结构疏松并使其结构有所调整; 罗漫[7]等人用核磁共振仪研究磁处理对离子水合程度的影响, 结果表明, 磁处理后质子核共振线宽减小, 离子的水合程度降低. 经磁处理后的溶液, 离子水合程度降低, 扩散速度增大, 单位时间内到达晶核表面的离子数增大, 就会导致颗粒增大, 初期分散度减小. 以上分析表明, 本实验的磁化处理可能降低离子水合程度, 从而影响了颗粒最初分散度.

2.2　磁场对颗粒粒径分布的影响

经过实验发现, 磁场确实对颗粒粒径分布有明显影响. 本实验中磁化处理后颗粒粒径分布更加均匀, 这可能是由于磁化处理增加了溶液结构的有序性. 有研究表明[8], 磁场能引起水的微观多相结构的改变, 水溶液各向异性随着磁场的增大而加强, 磁处理后水合离子作有序的取向, 溶液具有更加有序的结构. 有序程度的提高, 就可能使结晶更加均匀、一致. 从颗粒 SEM 图中可以看出, 磁处理后颗粒的大小、形状都比较均匀一致, 在乳剂中的分散状态比较好, 不易聚集. 国内外有关磁场防垢的研究很多, 磁作用下结晶不易聚集成块是公认的事实, 但是磁化处理后结晶粒更加均匀的机理研究未见报道. 我们上述的分析只是初步的探讨, 具体的机理仍需进一步研究.

3　结论

在乳化前用 1T 的磁场处理 $AgNO_3$ 溶液和卤化物溶液, 以单注法制备卤化银乳剂. 结果表明, 磁处理后的晶体颗粒粒度增大, 粒径分布均匀, 基本无聚集, 而未处理的乳剂颗粒较小, 有明显的团聚. 从微晶形成的机理分析, 磁场处理影响了溶液中离子的水合程度, 而且能增加溶液的有序程度, 这两方面的因素可能导致了磁处理和未经磁处理的差异.

磁场作用对明胶中卤化银的制备影响较大, 进一步的研究可以帮助在理论上揭示磁场作用的本质, 揭示胶体中微晶生成的机理, 同时由于磁处理简便易行, 无污染, 该方法

的应用可能为控制胶体中颗粒大小及分布提供新的思路.

参考文献:

[1] 程 华. 磁场影响化学反应[J]. 化学通报, 1989, (5): 35-38.
Chen H. The influence of magnetic field on chemical reactions[J]. *Chemistry Bulletin (in Chinese)*, 1989, (5): 35-38.

[2] 陈子瑜, 等. 磁场对共聚反应的影响研究[J]. 兰州大学学报, 1995, **31**(2): 160-162.
Chen Z Y, *et al*. The study of influence of magnetic field on copolymerization [J]. *Journal of Lanzhou University*, 1995, **31**(2): 160-162.

[3] Higashitani K, *et al*. Effect of a magnetic on formation of $CaCO_3$ particles[J]. *J. Colloid and Interface Science*, 1993, **156**: 90-95.

[4] 杨 筠, 等. 磁场对碳酸氢钠结晶动力学的影响[J]. 北京化工大学学报, 1997, **24**(2): 1-7.
Yang J, *et al*. Effect of magnetic field on crystalline dynamics of $NaHCO_3$[J]. *Journal of Beijing Chemical Technology University*, 1997, **24**(2): 1-7.

[5] 吴若薇. 制版感光材料[M], 北京: 印刷工业出版社, 1996. 96-68.
Wu R W. *Photosensitive Material for Chromatic Plate*[M], Beijing: Printing Industry Publishing House, 1996. 96-98.

[6] 克拉辛. 磁化水[M]. 毛钜凡, 刘曼琼, 王 恒译. 北京: 计量出版社, 1982.
½±°¿. Magnetic Water[M]. Translated by Mao J F, Liu M Q, Wang H. Beijing: Gauging Publishing House, 1982.

[7] 罗 漫, 陆 柱. 磁场处理水的阻垢研究[J]. 水处理技术, 2000, **26**(4): 217-221.
Luo M, Lu Z. A study of influence of magnetic field on anti-scale in water treatment[J]. *Technology of water treatment*, 2000, **26**(4): 217-221.

[8] Donaldson J D, *et al*. Control of scale in sea water applications by magnetc treatment of fluids[C]. SPEI6540/1.

EFFECTS OF MAGNETIC FIELDS ON PREPARATION OF SILVER HALIDE EMULSION IN GELATIN AND ITS MECHANISM

YAN Jun, CUI Hai-ping, HUANG Peng-bo, ZHANG Sheng
(Physics-Chemistry Section, Ordnance Engineer College, Shijiazhuang 050003, P. R. China)

Abstract: In this paper the effect of magnetic treatment on the preparation of silver halide emulsion in gelatin by single jet method was reported. SEM photographs and size distribution curves showed that silver halide grain with magnetic treatment was more sizable and better dispersed particles with bigger diameter. Mechanism analysis of crystallization processes indicates that the magnetic treatment has reduced the hydration of the ions and the disorder of the system. It is considered that the difference between silver halide emulsions obtained by method with and without magnetic treatment results from the two factors mentioned above.

Key words: magnetic treatment; single jet method; silver halide emulsion

Corresponding author: YAN Jun