



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۹۶۳۲

چاپ اول

۱۳۹۳

INSO

19632

1st.Edition

2015

مواد تصویربرداری -

پیش بینی های نوع آرنیوس - روش آزمون

**Imaging materials —
type predictions – Arrhenius Test method**

ICS:37.040.20

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است. تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف کنندگان، صادرکنندگان و وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان های دولتی و غیر دولتی حاصل می شود. پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال می شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می شود. پیش نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان های علاقه مند و ذی صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی های خاص کشور، از آخرین پیشرفت های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین المللی بهره گیری می شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه سازمان ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن ها اعطا و بر عملکرد آن ها نظارت می کند. ترویج دستگاه بین المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2 - International Electrotechnical Commission

3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد
« مواد تصویربرداری - پیش‌بینی‌های نوع آرنیوس - روش آزمون »

رئیس :

رحمانیان، رضا
(فوق لیسانس شیمی)

سمت و / یا نمایندگی
سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

دبیران :

شاهین‌زاده، قدرت‌اله
(لیسانس مهندسی شیمی)

اداره استاندارد شهرستان گناوه

کشاوری، مصدق
(دکترای شیمی آلی)

عضو هیات علمی دانشگاه یاسوج

اعضاء : (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

تاجیک، مهلا
(لیسانس میکروبیولوژی)

اداره کل استاندارد استان سمنان

توکلیان، زهرا
(فوق لیسانس شیمی)

اداره کل استاندارد استان یزد

خدام عباسی، روح‌اله
(مدرک تحصیلی)

اداره کل استاندارد استان سمنان

سالاروند، زهره
(فوق لیسانس شیمی)

پژوهشگاه استاندارد

دیلمی، مرضیه
(فوق لیسانس مهندسی شیمی)

اداره استاندارد شهرستان گناوه

اداره کل استاندارد استان سمنان

عباسی، خدام
(لیسانس فیزیک)

اداره استاندارد شهرستان گناوه

علیرضائزاد، زهرا
(لیسانس شیمی)

اداره کل استاندارد استان بوشهر

مواجی، فریده
(لیسانس مهندسی کشاورزی)

شرکت نوآوران وحدت پندار جنوب

ولی زاده، فرحناز
(لیسانس شیمی)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
و	پیش‌گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ اصطلاحات و تعاریف
۲	۳ پیش‌زمینه و تئوری
۴	۴ روش‌های تجربی
۶	۵ محاسبات
۷	۶ گزارش آزمون
۹	پیوست الف (اطلاعاتی) مزایا و معایب گرمخانه‌گذاری‌های sealed-bag و free-hanging
۱۰	پیوست ب (اطلاعاتی) محدودیت‌های روش آرنیوس
۱۲	پیوست ث (اطلاعاتی) مثال‌هایی از روابط آرنیوس

پیش‌گفتار

استاندارد "مواد تصویربرداری- پیش‌بینی‌های نوع آرنیوس- روش آزمون" که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط سازمان ملی استاندارد ایران تهیه و تدوین شده و در دویست و بیست و نهمین اجلاس کمیته ملی استاندارد خدمات مورخ ۱۳۹۳/۱۱/۲۹ مورد تصویب قرار گرفت، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات سازمان ملی استاندارد ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

منبع و مأخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ISO 18924:2013، Imaging materials — Arrhenius type predictions- Test method

مواد تصویربرداری-پیش‌بینی‌های نوع آرنیوس-روش آزمون

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روش آزمون برای پیش‌بینی تغییرات برخی خصوصیات فیزیکی یا شیمیایی مواد تصویربرداری است.

این استاندارد ملی برای بخش آزمون آرنیوس استاندارد های ISO 18901, ISO 18905, ISO 18909, ISO 18912 و ISO 18919 کاربرد دارد.

این استاندارد برای پیش‌بینی کاهش یا افزایش چگالی نوری (D) مواد تصویربرداری کاربرد دارد. تصاویر رنگی ممکن است از فرآیند ظهور رنگی، تشکیل رنگ‌های ثابت شده^۱ یا روش‌های غیر رنگ‌زا مانند نفوذ رنگ و فرآیند رنگ‌بری نقره تولید شوند.

این استاندارد، تغییرات چگالی ناشی از عوامل زیر را در بر می‌گیرد:

- تغییرات رسوب اتصال‌دهنده در تصاویر رنگی
- مواد واکنش‌دهنده رسوبی اضافی در مواد سیاه و سفید نقره اندود
- اثرات دما بر روی تصاویر نقره‌ای که توسط فرآیندهای ظهور در گرما تولید شده‌اند.

این استاندارد ملی برای پیش‌بینی تخریب پایه کاربرد دارد. یکی از این نمونه‌ها، تولید اسید استیک از طریق تخریب پایه پوسته استات سلولز می‌باشد. مثال دیگر، تغییر در جذب انرژی کششی پایه کاغذ سیاه و سفید است.

۲ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، اصطلاحات و تعاریف زیر به کار می‌رود.

۱-۲

نمودار آرنیوس

نمودار لگاریتم زمان برای یک تغییر معین در یک مشخصه متناسب با سرعت واکنش (کاهش رنگ، تغییر استحکام کششی، زردشدگی D_{min} و غیره) نسبت به معکوس دما برحسب کلوین، است.

یادآوری- نمودار آرنیوس ممکن است برای پیش‌بینی رفتار در دمای پایین‌تر از دماهایی که آزمون‌ها انجام می‌شود، به کار گرفته شود.

۲-۲

تبدیل شیشه ای

تغییر برگشت‌پذیر یک پلیمر بی‌شکل از، یا به، حالت ویسکوز و لاستیک مانند به، یا از، حالتی سخت و نسبتاً شکننده است.

1-diazo

۳-۲

دمای تبدیل شیشه ای

T_g

نقطه میانی تخمین زده شده از گستره دمایی که تبدیل شیشه‌ای در آن رخ می‌دهد.

یادآوری ۱- T_g تنها با مشاهده دمایی که در آن تغییر قابل توجه‌ای در یک ویژگی مشخص الکتریکی، مکانیکی و یا سایر ویژگی‌های فیزیکی رخ می‌دهد، به سهولت تعیین می‌شود.

یادآوری ۲- T_g همچنین می‌تواند به مقدار رطوبت پلیمر حساس باشد (برای اطلاعات بیشتر بند ۴-۴، پیوست الف وب. ۳ از پیوست ب مراجعه کنید).

یادآوری ۳- برای مواد تصویربرداری حاوی ژلاتین، T_g به رطوبت بسیار وابسته است.

۴-۲

واکنش‌های فیزیکی و شیمیایی غیر مرتبط

واکنش‌های فیزیکی و شیمیایی که تنها در دما و یا رطوبت بالا رخ می‌دهند و در دمایی که پیش‌بینی‌های آرنیوس مطرح شده است، رخ نمی‌دهند.

یادآوری- این واکنش‌ها ممکن است هرگز بر کیفیت تصویر، رنگپایه و پایه تاثیر نگذارند.

۵-۲

تغییرات ریخت شناسی

تغییرات در ساختار فیزیکی ناشی از تجمع مولکول‌ها است.

۶-۲

دمای ترمودینامیکی

دمای اندازه‌گیری شده در مقیاس مطلق که مبتنی بر صفر مطلق ($-273,15^\circ\text{C}$) بوده و درجه بندی معادل درجات سلسیوس دارد.

یادآوری- واحد دما در مقیاس مطلق، کلوین است.

۳ پیش‌زمینه و تئوری

۱-۳ پیش‌زمینه

در سال ۱۸۹۰، سوانت آرنیوس پی برد که لگاریتم سرعت بعضی واکنش‌های شیمیایی با منفی معکوس دمای مطلق متناسب است. این رابطه در پدیده‌های مرتبط با تغییر شیمیایی، مانند از دست دادن یک ویژگی فیزیکی خاص یا تغییر در چگالی نوری یک فیلم، به کار گرفته شده است. چنانچه رابطه خطی بین لگاریتم زمان برای یک تغییر ویژگی خاص و معکوس دما وجود داشته باشد، این نمودار می‌تواند به دماهای پایین‌تر از دماهای به کار گرفته شده در مطالعات آزمون تعمیم داده شود. این نمودار امکان پیش‌بینی زمان مورد نیاز برای وقوع تغییر در دمای اتاق یا کمتر را فراهم می‌کند.

این رابطه نخست برای سرعت واکنش‌های شیمیایی استفاده شد (بند ۲) و پس از آن برای مواد کاغذی به کار برده شد. (بند ۳ و ۴). این نظریه مبنای استاندارد TAPPI 453 شد (بند ۵). این رویکرد همچنین برای منسوجات (بند ۶) و ویژگی‌های فیزیکی و پایه‌های فیلم عکاسی کاربرد دارد (بند ۷ و ۸). اخیراً در پیش‌بینی بی‌رنگ شدن رنگ‌های عکاسی رنگ‌زا و غیر رنگ‌زا کار برده شود (بند ۹-۱۱).

پیش‌ها بر پایه رابطه آرنیوس ملزم به‌هایی است که تحت‌ای از دماها، هم در رطوبت نسبی ثابت (-free hanging) و هم در مقدار رطوبت ثابت در داخل محفظه اجرا شوند. محقق باید تعیین کند کدام یک از شرایط فوق مربوط به سیستم در حال آزمون است.

همچنین ممکن است مواردی وجود داشته باشد که در آن دمای بالا منجر به مسیرهای واکنشی متفاوت از آن چه در شرایط محیطی یا زیر محیطی رخ می‌دهد، شود. در این موارد، نمودار لگاریتم زمان بر معکوس دمای مطلق غیر خطی خواهد بود و باید در ترسیم نتایج توجه زیادی صورت گیرد. تنها قسمت خطی و دمای تر نمودار می‌تواند به شرایط محیطی و یا زیر محیطی تعمیم داده شود.

مشکلی که با حذف داده‌های دماهای بالاتر ایجاد می‌شود این است که آزمون به دلیل سرعت واکنش‌های کند در دماهای پایین‌تر بیشتر طول می‌کشد.

بردباری برای حصول پاسخ درست زمانی که این اتفاق می‌افتد تنها راه حل است. وقتی گرمخانه‌گذاری شده به تعداد محدودی از دماهای بالاتر محدود شده است، می‌تواند به نتایج نادرست و یا گمراه کننده منجر شود و باید با نهایت احتیاط انجام گیرد.

اطمینان به روش آرنیوس هنگامی حاصل می‌شود که پیش‌بینی‌ها برای پدیده‌هایی با طول عمر کوتاه قابل قبول با نتایج زمان واقعی مطابقت داشته باشد، چنین داده‌هایی برای بی‌رنگ شدن رنگ‌های عکاسی (بند ۱۲ و ۱۳) و ثبات پایه پوسته استات سلولز وجود دارند (بند ۸ و ۱۴).

۲-۳ تئوری

رابطه بنیادین در بررسی سرعت واکنش‌های شیمیایی معادله آرنیوس است:
رابطه (۱)

$$\log k = \frac{-E}{2.30 RT} + C$$

که در آن:

- k سرعت واکنش (تغییر در واحد زمان)؛
- E انرژی فعالسازی یک واکنش خاص است؛
- R ثابت گازها است؛
- T دما (برحسب کلوین)؛
- C مقدار ثابت برای یک واکنش خاص است.

با ترکیب همه مقادیر ثابت (E/2,30R) جایگزینی آن با یک مقدار ثابت "a" اندازه‌گیری زمان یک تغییر داده شده، این معادله می‌تواند به صورت زیر بازنویسی شود:

رابطه (۲)

$$\log(\text{time}) = \frac{a}{T} + C$$

از این رو، وقتی نمودار لگاریتم زمان نسبت به معکوس دمای مطلق ترسیم می‌شود، یک مسیر مستقیم ایجاد می‌شود. این رابطه می‌تواند در پیش‌بینی زمان لازم برای وقوع یک تغییر معین در دماهای پایین، جایی که ممکن است واکنش به صدها سال زمان نیاز داشته باشد، به کار رود. این کار به طور تجربی با تعیین زمان مورد نیاز برای یک تغییر معین در تعدادی از دماهای بالا (که در آن زمان‌های لازم معقول می‌باشند)، رسم این نقاط و امتداد نمودار خط مستقیم به دماهای پایین تر مطلوب، انجام می‌شود. روش آرنیوس در بسیاری از موارد توسط کارشناسان صنعت عکاسی برای پیش‌بینی بلند مدت رفتار کهنگی به کار گرفته و پذیرفته شده است.

منابع موجود در زمینه شیمی، این معادله به طور گسترده ای در واکنش‌های شیمیایی نسبتاً ساده که واکنش دهنده‌ها و فرآورده‌ها مشخص هستند، به کار برده می‌شود. هرچند، شرایطی ممکن است وجود داشته باشد که در آن تناسب خط پیش‌بینی آرنیوس کامل نباشد. در این موارد ممکن است بیش از یک واکنش اتفاق بیفتد و منجر به رفتار غیر خطی یا دو بخش خطی مجزا نسبت به پیش‌بینی خط شود. در سایر حالات ویژگی‌های فیزیکی اندازه‌گیری می‌شوند اگرچه تغییرات نتیجه واکنش‌های شیمیایی هستند. جزئیات بیشتر این پدیده‌ها برای اطلاعات بیشتر در پیوست ب ارائه شده است.

به هر حال با توجه به واکنش‌های پیچیده مورد بحث، این معادله به خوبی در بسیاری از واکنش‌های پیچیده که با مواد عکاسی به وقوع می‌پیوندند، صدق می‌کند.

۳-۳ اثرات رطوبت نسبی

روش آرنیوس هم در رطوبت نسبی ثابت و هم مقدار رطوبت ثابت در محفظه اجرا می‌شود. باید توجه شود که بسیاری از پاسخ‌های ارزیابی شده با روش آرنیوس به رطوبت وابسته هستند و سرعت‌ها می‌توانند به عنوان تابعی از رطوبت نسبی به شدت تغییر کنند (بند ۱۵).

اثر رطوبت می‌تواند با طراحی چند آزمون مجزا در دماهای متعدد، که هر آزمون در رطوبت نسبی یا مقدار رطوبت ثابت انجام می‌گیرد، تعیین شود.

۴ روش‌های تجربی

۱-۴ طرح کلی آزمون آرنیوس

آزمون آرنیوس باید مراحل زیر را که با جزئیات بیشتر در کتابنامه بند ۱۶ و ۱۷ شرح داده شده است، دارا باشد:

الف) آماده‌سازی آزمون‌ها؛ آماده‌سازی نمونه‌ها می‌تواند شامل نوردهی، ظهور، برش، حذف زائده‌ها باشد؛

ب) مقادیر اولیه ویژگی‌های مورد نظر نمونه‌های گرمخانه‌گذاری نشده را ثبت کنید،

پ) آزمون‌ها را حداقل در چهار دما هم با استفاده از تکنیک free-hanging و هم sealed-bag گرمخانه گذاری کنید، (بند ۳-۴)؛

ت) ویژگی‌های مورد نظر آزمون‌های گرمخانه‌گذاری شده را پس از زمان‌های مختلف گرمخانه‌گذاری، اندازه گیری کنید؛

ث) تا رسیدن به سطح از پیش تعیین شده، زمان گرمخانه‌گذاری در هر دما را برای ویژگی مورد نظر تعیین کنید؛

ج) نمودار لگاریتم زمان گرمخانه‌گذاری تعیین شده در (بندث) را نسبت به معکوس دمای ترمودینامیکی برای بدست آوردن نمودار آرنیوس را رسم کنید؛

چ) زمان لازم برای ویژگی مورد نظر تا مقدار مطلوب را در دمای خواسته شده به وسیله برون یابی نمودار آرنیوس پیش بینی کنید؛

خ) مثال‌های نمودار آرنیوس در (پیوست پ) ارائه شده‌اند.

۲-۴ الزامات آزمون معنادار آرنیوس

هرچند یک خط مستقیم را می‌توان بین دو نقطه رسم کرد و پیش‌بینی آرنیوس می‌تواند با ترسیم نتایج در دو دمای گرمخانه‌گذاری شده متفاوت ایجاد شود، هیچ ارزیابی از اهمیت آماری این آزمون نمی‌تواند وجود داشته باشد مگر این که از سه دما یا بیشتر استفاده شود. از آنجا که داده‌های محدود به پیش‌بینی به شدت مغرضانه می‌انجامد، حداقل چهار دما برای هر پیش‌بینی باید انجام شود.

اگر نیاز باشد که اثر رطوبت نسبی در نظر گرفته شود، آزمون‌ها در رطوبت‌های نسبی متفاوت باید مورد مطالعه قرار گیرند. رطوبت نسبی باید حداقل ۱۰٪ و ترجیحاً باید ۲۰٪ رطوبت نسبی مجزا باشد. این آزمون‌ها باید در رطوبت نسبی که شاخصی از شرایط ذخیره‌سازی مواد است، انجام شود.

۳-۴ آزمون sealed-bag در برابر آزمون free-hanging

دو روش آزمون sealed-bag و free-hanging برای آزمون پایداری تسریع شده در دسترس هستند. این دو نوع شرایط آزمون تمایل به ارائه نتایج تاحدی متفاوت هستند.

در روش sealed-bag ماده عکاسی در یک ظرف sealed-bag با هوای بسیار کم ذخیره می‌شود. تعادل آزمون‌ها به رطوبت نسبی ثابت پیش از آن که مهر و موم شوند، لازم است. این آزمون شبیه به شرایط ذخیره سازی گرمخانه‌گذاری شده واقعی است که در آن مواد آزاد شده از ماده عکاسی، درون ظرف به دام افتاده و می‌توانند با تصویر یا لایه‌های پایه تداخل کنند. برای مثال، فیلم‌های عکس متحرک با پایه استات-سلولز ذخیره شده در sealed-bag قوطی‌های فلزی یا پلاستیکی بسته، ممکن است به دلیل وجود استیک اسید تولید شده از تخریب پایه پوخته استات محو کردن تصاویر رنگی تسریع داده شود.

در روش free-hanging، نمونه‌ها در محفظه آزمون نسبتاً بزرگ با رطوبت کنترل شده، در فاصله کافی از یکدیگر برای اطمینان از گردش آزاد هوا به تمام سطوح معلق می‌شوند.

این آزمون می‌تواند برای شبیه سازی شرایط ذخیره سازی مناسب باشد که در آن مواد عکاسی در ظروف منفذ دار انباشته می‌شوند و گردش هوا برای حذف هر گونه ماده آزاد شده استفاده می‌شود. مزایا و معایب هر روش در پیوست اطلاعاتی (الف) ارائه شده است.

۴-۴ اثر گرمایش بر کیسه‌های sealed-bag حاوی فیلم یا کاغذ عکاسی

اگر فیلم یا کاغذ عکاسی حاوی میزان قابل توجهی ژلاتین، در یک کیسه فویل مهر و موم شده گرمخانه گذاری شود، رطوبت نسبی محیط با افزایش دما زیاد می‌شود، اگرچه، مقدار رطوبت کل سیستم ثابت بماند. در برخی سیستم‌ها، این افزایش رطوبت همچنین می‌تواند به تغییرات فیزیکی مثل تبدیل صورت بندی ژلاتین به بالاتر از حالت دمای تبدیل شیشه‌ای بیانجامد (بند ۳-۲).

شواهد تجربی نشان داده که این افزایش رطوبت نسبی منجر به رنگ‌زدایی بیشتر کاغذ و در برخی موارد، محو شدن بیشتر رنگ در عکس رنگی می‌شود.

برای مثال، چنانچه یک کاغذ سیاه سفید فرآوری شده به حالت free-hanging گرمخانه‌گذاری شود، زردشدگی حرارتی به مقدار قابل ملاحظه‌ای کمتر از حالتی است که در sealed-bag گرمخانه‌گذاری شود. بنابراین به منظور ایجاد شرایط محیطی یکسان برای هر دو روش sealed-bag و free-hanging، یکی باید سطوح پیش موازنه رطوبت نسبی را برای نمونه‌های بسته‌بندی شده انتخاب کند که افزایش رطوبت نسبی را که در دمای بالای واکنش رخ می‌دهد جبران کند.

مقدار مورد نیاز جبران رطوبت نسبی ممکن است وابسته به نمونه باشد، زیرا مواد متفاوت می‌توانند خواص جذب رطوبت متفاوت داشته باشند (بند ۱۵). از نقطه نظر عملی، از دیدگاه کاربردی، تعیین مقادیر صحیح RH برای گرمخانه‌گذاری شده در sealed-bag ممکن است نیازمند تعداد کمی آزمون باشد در جایی که اندازه گیری RH در داخل کیسه‌هایی حاوی مواد نمونه، قبل از آغاز آزمون اصلی انجام می‌شود.

۴-۵ تعیین پیشرفت‌های آزمون

اگر از روش free-hanging استفاده شود، پیشرفت‌های زمانی واکنش می‌تواند بر روی نمونه‌های مشابه جمع شود و تا وقتی که به نقطه شکست برسند، می‌توانند به آن بازگردانده شوند. هر چند، آزمون sealed-bag نیاز به این دارد که در ابتدا پیشرفت‌ها تعیین شوند، زیرا تمامی کیف‌ها همزمان پیش موازنه و آماده می‌شوند. شدیداً توصیه می‌شود که پیشرفت‌های اولیه برای آزمون sealed-bag، تا حدی محافظه کارانه باشد به طوری که از نقطه شکست فراتر نرود و درست هنگامی که اطلاعاتی راجع به چند پیشرفت اولیه بدست می‌آید، پیشرفت‌های بعدی تنظیم می‌شوند. تنظیم زمان بندی به این صورت، احتمال این که نقطه شکست نه در دسترس و نه دور از دسترس باشد را افزایش می‌دهد.

۵ محاسبات

طبق شکل (۱) افت چگالی رنگی یک نوع رنگ زرد در چگالی نوری اولیه $1/0$ که در رطوبت نسبی $40\% RH$ گرمخانه‌گذاری شده است را نشان می‌دهد. نمودار بالایی شکل ۱، سرعت نمودارهای محو را برای هر دمای گرمخانه‌گذاری شده را نمایش می‌دهد. زمانی که در آن 10% افت چگالی اتفاق می‌افتد به سمت نمودار پایینی

حرکت می‌کند، جایی که لگاریتم این زمان در مقابل معکوس دما برای آن گرمخانه‌گذاری شده خاص رسم می‌شود.

خط پیش‌بینی که این نقاط اطلاعاتی اخیر را به هم وصل می‌کند، سپس از دمای نگهداری مطلوب برون یابی می‌شود تا مدت زمان مورد نیاز برای اینکه ۱۰٪ افت چگالی رنگ آبی اتفاق بیفتد را تعیین کند. در این مثال، تقریباً ۳۰ سال در دمای 24°C می‌باشد (بند ۹).

۶ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید دارای اطلاعات زیر باشد:

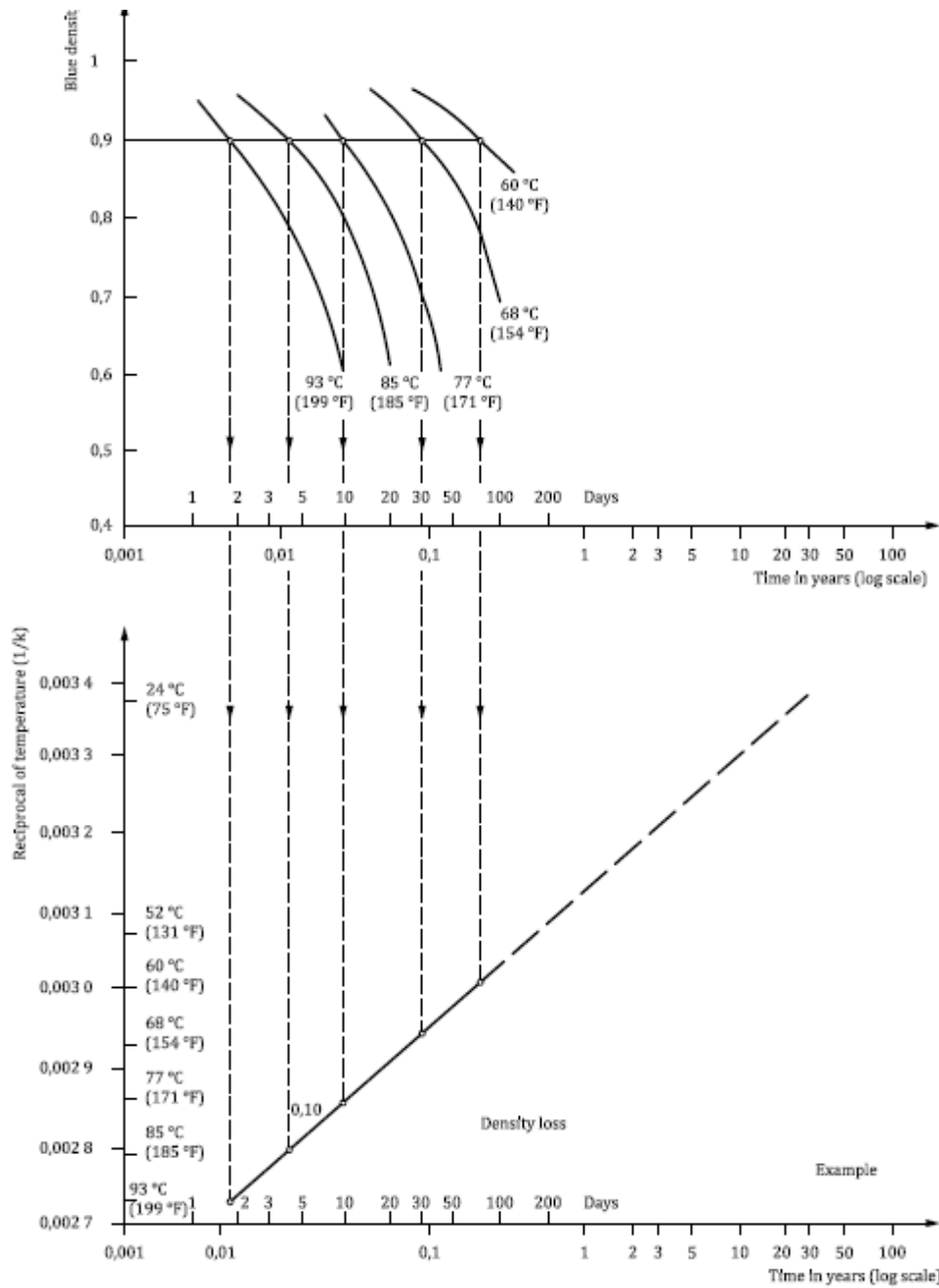
۶-۱ ویژگی که اندازه‌گیری می‌شود به همراه مقدار اولیه آن (مانند رنگ بسته، افت چگالی رنگ، چگالی ۱/۰ بالای D_{\min} و غیره)؛

۶-۲ درصد تغییر ویژگی که نقطه پایانی را تعیین می‌کند؛

۶-۳ نوع روش بکار رفته پیشرفت free-hanging باشد یا در یک محفظه sealed-bag (کیف فلزی، قوطی فیلم و غیره)؛

۶-۴ گستره دماها و RH های مخصوص که آزمون در آن انجام می‌شود؛

۶-۵ زمان برون یابی شده برای اینکه نقطه پایانی در دما و رطوبت نسبی خاص اتفاق بیفتد.



X زمان ، بر حسب سال (مقیاس لگاریتم)

Y چگالی رنگ آبی

Y' روابط متقابل با دما (l/k)

شکل ۱ - تصویر سازی از یک روش پیش بینی (تغییر چگالی رنگ آبی برای ۱/۰ رنگ زرد)

پیوست الف

(اطلاعاتی)

مزایا و معایب گرمخانه‌گذاری‌های **free-hanging** و **sealed-bag**

انتخاب روش باید مبتنی بر ویژگی‌های شناخته شده مواد عکاسی در حال ارزیابی و شرایط ذخیره‌سازی مورد انتظار این مواد باشد.

برای مثال، فیلم‌های سینما معمولاً در قوطی‌های فلزی یا پلاستیکی ذخیره می‌شوند و بنابر این، باید باروش **sealed-bag** ارزیابی شوند. این روش همچنین همانندسازی بهتری از محیط ذخیره‌سازی فیلم‌های رنگی دوربین قرار داده شده در جلدهای پلاستیکی به شکل نوار یارول، فراهم می‌کند. اگرچه، روش **free-hanging** بیشتر معرف شرایط ذخیره‌سازی اسلاید‌های نصب شده ۳۵mm رنگی و چاپ‌های انعکاسی است.

روش **free-hanging** یک گرمخانه‌گذاری در رطوبت نسبی ثابت است. این روش در اصل یک منبع نامحدود از اکسیژن و رطوبت مورد نیاز تغذیه واکنش‌های شیمیایی را فراهم می‌کند. فواصل زمانی متعدد می‌توانند در همان نمونه‌ها در حالت **free-hanging** مشروط بر این که هیچ تغییر فیزیکی بر روی نتایج اثر گذار نباشد، انباشته شوند. حالت **free-hanging** میزان ماده‌ی مورد نظر برای واکنش را کاهش می‌دهد. اگرچه، محفظه‌های محیطی مورد نیاز برای گرخانه‌گذاری‌های **free-hanging** به واسطه‌ی نیاز به کنترل دقیق هم‌دما و هم‌رطوبت نسبی گران است.

روش **sealed-bag** شده برای مقدار رطوبت ثابت سیستم استفاده می‌شود، اما رطوبت نسبی داخل کیسه ممکن است در دماهای گرمخانه‌گذاری مختلف، متفاوت باشد. اکسیژن و رطوبت ممکن است اجزای مصرف شده این برگرمخانه باشند. از آن‌جا که رطوبت نسبی داخل کیسه ممکن است با افزایش حرارت برگرمخانه‌گذاری افزایش یابد، روش **sealed-bag** به احتمال قوی علت برخی گرمخانه‌گذاری‌های بالای دمای تبدیل شیشه‌ای (به خصوص در مورد ژلاتین) هست، حال آن‌که سایر گرمخانه‌گذارها زیر این دما هستند (بند ۱۵). این می‌تواند خطوط آرنیوس با تغییرپذیری بیشتر یا خط پیش‌بینی آرنیوس با شکست‌های واضح اجاد کند. به نمونه‌های بیشتری با روش **sealed-bag** نیاز است، اما محفظه‌های گرمخانه‌گذارها تنها به کنترل دمایی نیاز دارند و بنابر این ارزان‌ترند.

پیوست ب
(اطلاعاتی)
محدودیت‌های روش آرنیوس

یادآوری- به مرجع ۱۶ مراجعه کنید.

ب-۱ تغییرات فیزیکی

روش آزمایش شتاب داده شده می‌تواند به تغییرات فیزیکی یا شیمیایی بیانجامد که درجه تغییری که در دمای متوسط رخ می‌دهد را بد جلوه دهند. مثالی از این دست می‌تواند واکنش محوکردن رنگ باشد که با تغییرات ریخت‌شناسی در ابرهای رنگی پیچیده می‌شود (به عنوان مثال پخش خوشه‌های رنگ که در خلال گسترش عکس شکل گرفته اند). از این رو با افزایش قدرت پوشش همراه می‌شود. یکی از نشانه‌های این رفتار، برای دفعات اول افزایش چگالی رنگ، به دنبال آن کاهش چگالی به طوری که رنگ، شروع به محوشدن می‌کند [۱۷]. مشکل این جاست از آنجایی که دو پدیده مخالف یکدیگر عمل می‌کنند، نتیجه نهایی در مراحل اولیه گرمخانه‌گذاری ممکن است افزایش چگالی نباشد. در این موارد یک راه برای تعیین این که تغییرات قدرت پوشش اتفاق نمی‌افتند از طریق استفاده از آزمایش میکروسکوپی قبل و بعد از گرمخانه‌گذاری برای مشاهده چگونگی گسترش ابرهای رنگی است. یک روش دیگر برای اندازه‌گیری غلظت رنگ باقیمانده به کمک روش‌های شیمی تجزیه (مانند کروماتوگرافی مایع) پس از گرمخانه‌گذاری است. نمودار چگالی نسبت به غلظت رنگ چنانچه تغییرات ریخت‌شناسی رخ ندهد، باید خطی باشد.

بیان آخر به طور صریح برای چگالی انعکاسی صحیح نیست، اما یک تقریب به اندازه ی کافی نزدیک است که البته بهتر است برای بررسی تغییرات قدرت پوشش استفاده شود.

ب-۲ واکنش‌های فیزیکی یا شیمیایی نامربوط

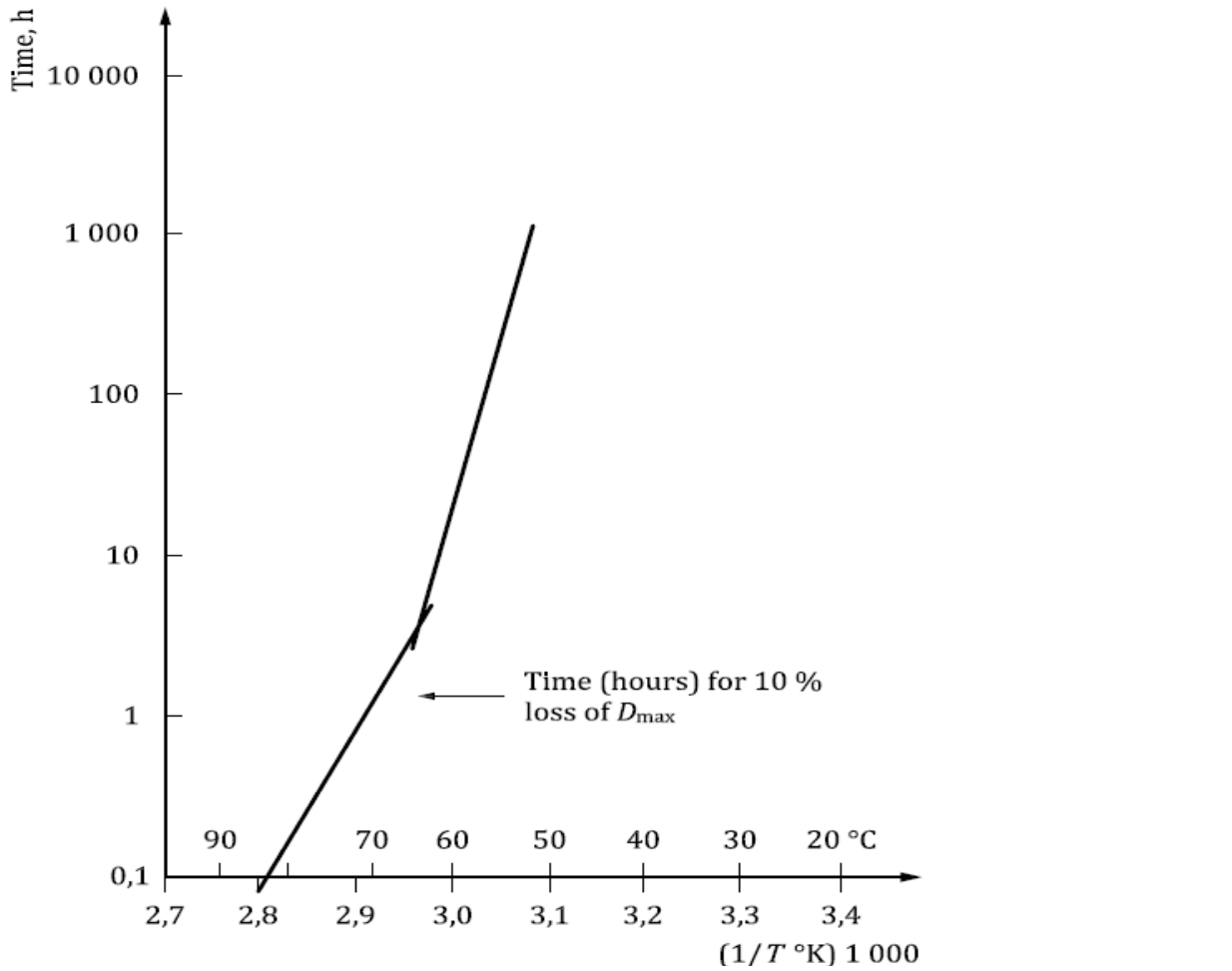
آزمون آرنیوس برای اندازه‌گیری محصول یک واکنش شیمیایی مجزا در نظر گرفته شده است. اگر که واکنش‌های شیمیایی در دما و رطوبت بالا اتفاق می‌افتند، نمودار آرنیوس ممکن است یا انتهای دمای بالای غیرخطی داشته باشد یا ناپیوستگی شیب با دو خط آرنیوس مجزا خواهد داشت که در جایی واکنش دمای بالا و در جای دیگر واکنش دمای پایین غالب است (شکل ب ۱).

در موارد شدید واکنش‌های محو شدن رنگ، کمترین چگالی یک فیلم حاوی متصل‌کننده‌های پوشش رنگی^۱ می‌تواند فقدان چگالی را در برخی دماها و افزایش چگالی را در سایر دماها نشان دهد. پدیده ای مشابه زمانی که گرمخانه‌گذاری‌های اولیه فقدان چگالی به دنبال پیدایش تدریجی لکه^۲ را نشان می‌دهد، رخ می‌دهد.

1- masking couplers
2-stain

ب-۳ فراتر رفتن دمای تبدیل شیشه ای رنگپایه (بند ۲-۳) را ببینید.

شکل ب ۱ فقدان چگالی فیلم حفره دار را نشان می دهد [۲۰]. در این نگاره دماهای بالاتر خط آرنیوس متفاوتی از آن چه برای دماهای پایین وجود دارد، نشان می دهد. سرعت واکنش های مختلف وقتی که T_g رنگپایه فراتر می رود، رخ می دهد. به کار بردن این دماهای بالاتر در تجزیه و تحلیل آرنیوس به نتایج نادرست منجر خواهد شد. مطالعات بر روی ویژگی های امولسیون به کار رفته در روش sealed-bag می تواند حالتی را خلق کند که در آن دمای تبدیل شیشه ای رنگپایه ژلاتین در دماهای بالاتر، می تواند فراتر برود. مشاهده شده است که موازنه رطوبت نسبی در sealed-bag با بالا رفتن دما، افزایش می یابد [۱۵]. در دماهای بالا، T_g ژلاتین فراتر خواهد رفت.



(1/TK) 1000 X

Y زمان (ساعت)

A زمان (ساعت) برای ۱۰٪ کاهش D_{max}

یادآوری- به مرجع (۲۰) کتابنامه مراجعه کنید.

شکل ب ۱- نمودار طرح آرنیوس D_{max} فقدان چگالی فیلم حفره دار

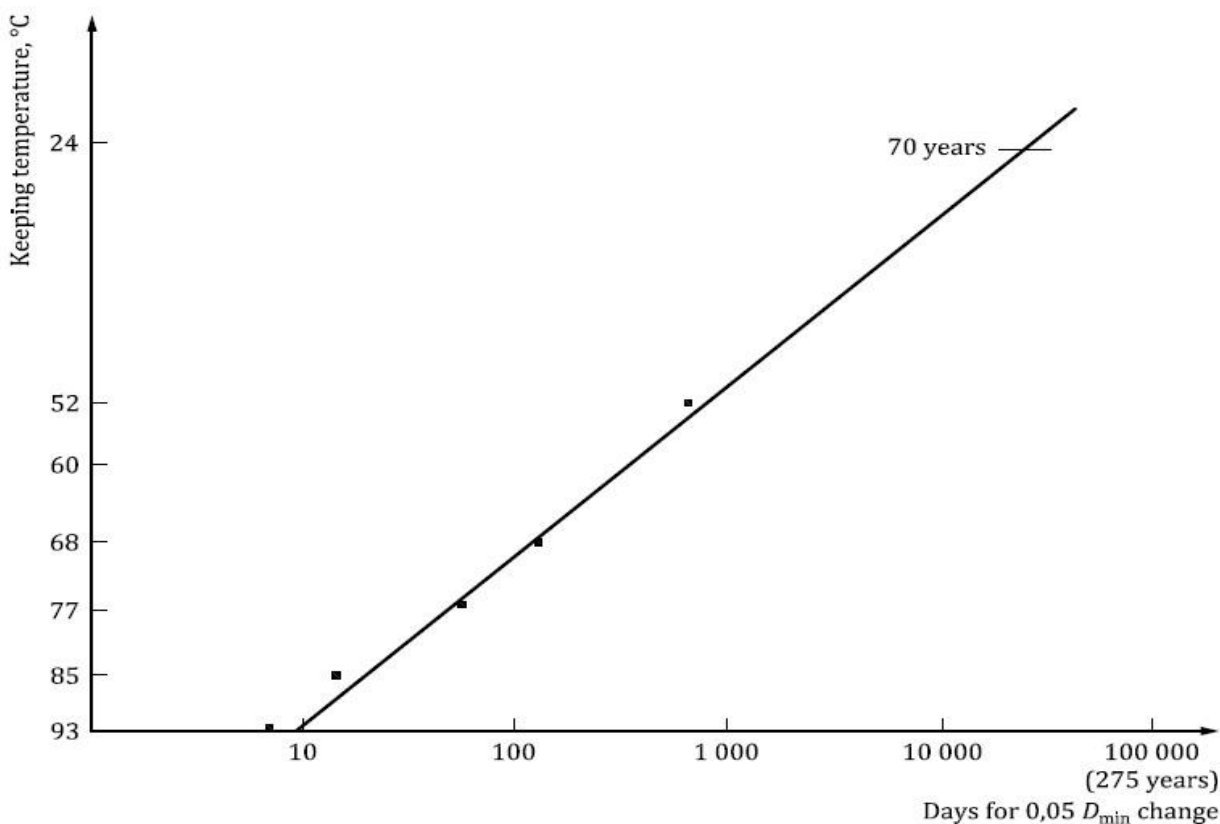
پیوست ث

(اطلاعاتی)

مثال‌هایی از روابط آرنیوس

شکل ث-۱ خط پیش‌بینی آرنیوس را برای یون‌های پسماند تیوسولفات و زمان لازم برای افزایش 0.05 واحد چگالی یک فیلم رادیوگرافی توسط D_{min} رنگ آبی نشان می‌دهد.

شکل ث-۲ خط پیش‌بینی را برای اتلاف 20% از ویسکوزیته حقیقی فیلم با پایه پلی‌استر و تری‌استات سلولز نشان می‌دهد. در این حالت است که داده‌های مربوط به دماهای بالاتر، این دو پایه را در مقابل داده‌های پیش‌بینی شده از خطوط آرنیوس در دمای اتاق قرار دهند زیرا خطوط از دمای حدود 80°C عبور می‌کنند.



راهنما:

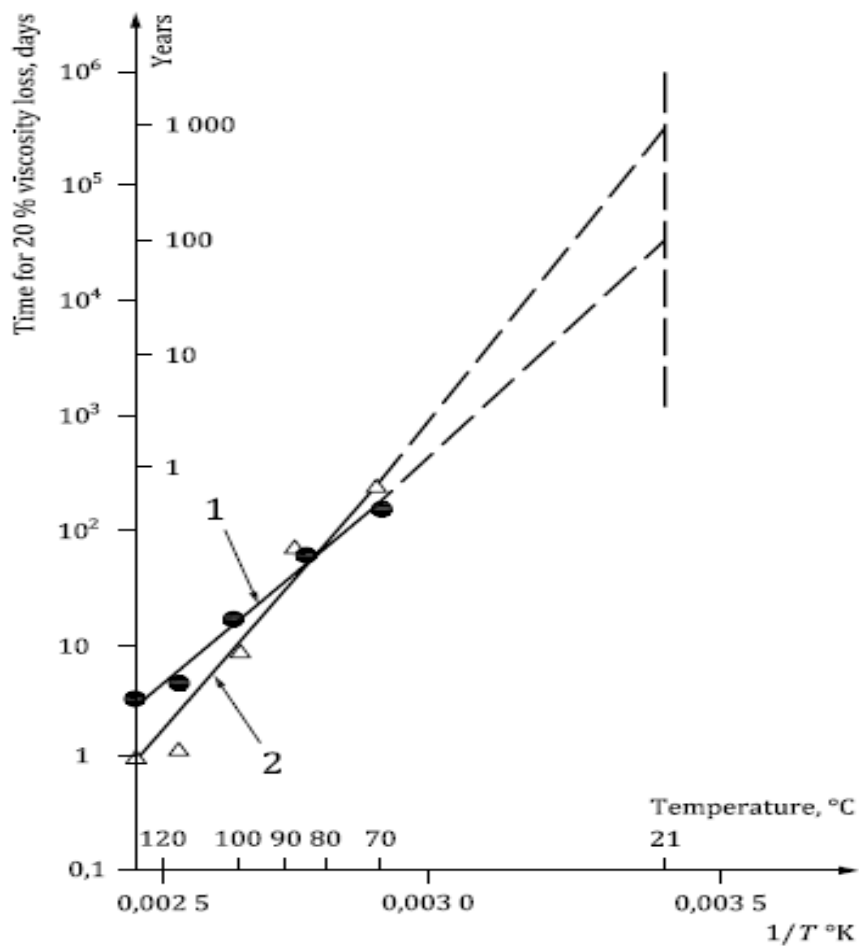
X تعداد روز لازم برای تغییرات $0.05 D_{min}$

Y دمای نگهداری ($^\circ\text{C}$)

a 70 سال

یادآوری- به مرجع (۱۸) کتابنامه مراجعه کنید.

شکل ث-۱- تعداد روزها برای تغییرات $0.05 D_{min}$ در مقابل دما برای فیلم گرافیکی



راهنما:

1/T k	X
زمان لازم برای ۲۰٪ کاهش گرانیوی (تعداد روز)	Y
فیلم با پایه تری استات سلولز	1
فیلم با پایه پلی استر	2

یادآوری- به مرجع (۱۹) کتابنامه مراجعه کنید.

شکل ۲- نمودار آرنیوس زمان مورد نیاز برای ۲۰٪ کاهش گرانیوی حقیقی دو پایه فیلم

پیوست پ

(اطلاعاتی)

کتابنامه

- [1] ANSI/ASTM D 883:1995, Terminology relating to plastics
- [2] Arrhenius S. Uber die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Sauren. Z. Phys. Chem. 1889, 4 p. 226
- [3] Hall G. Permanence of Paper. Paper Trade Journal. 1926, 82 (14) p. 185
- [4] Rasch R.H. A study of purified wood fibers as a papermaking material. J. Res. Natl. Bur. Stand. 1929, 3 p. 469
- [5] Gray G.G. An accelerated-aging study comparing kinetic rates vs. TAPPI Standard 453. TAPPI Journal. 1969, 52 (2) pp. 325–334
- [6] Steiger F.H. The Arrhenius equations in accelerated aging. Am. Dyest. Report. 1 958, 46 (9) pp. 287–290
- [7] Ram A.T. Archival preservation of photographic films — A perspective. Polym. Degrad. Stabil. 1990, 29 pp. 3–29
- [8] Adelstein P.Z., & McCrea J.L. Permanence of processed estar polyester base photographic films. Photographic Science and Engineering. 1965 Sept-Oct, 9 pp. 305–313
- [9] Bard C.C., Larson G.W., Hammond H., Packard C. Predicting long-term dark storage dye stability characteristics of color photographic products from short-term tests. J. Appl. Photogr. Eng. 1980 April, 6 pp. 42–45
- [10] Adelstein P.Z., & McCrea J.L. Dark image stability of diazo films. J. Appl. Photogr. Eng. 1977, 3 pp. 173–178
- [11] Meyer A., & Bermane D. Stability and permanence of Cibachrome images. J. Appl. Photogr. Eng. 1983, 9 pp. 121–125
- [12] Anderson S.I., & Ellison R. Natural aging of photographs. Journal of the American Institute for Conservation. 1992, 31 pp. 213–223
- [13] Anderson S.I. The history and natural aging of Kodak Ektachrome film, The Imperfect Image: Photographs, Their Past, Present and Future, Windermere, UK, Conference Proceedings (April 1992)
- [14] Adelstein, P.Z., et al, Stability of cellulose ester base photographic film: Part II — Practical storage considerations, SMPTE Journal, pp. 347-353 (May 1992)
- [15] McCormick-Goodhart M.H. Moisture content isolines of photographic gelatin; and the implications for accelerated aging tests and long-term storage of photographic materials. J. Imaging Sci. Technol. 1995 March/April, 39 (2) pp. 157–162

- [16] Anderson S.I., & Kopperl D.F. Limitations of accelerated image stability testing. *J. Imaging Sci. Technol.* 1993 July/Aug, 37 (4) pp. 363–373
- [17] Reilly J.M. Accelerated aging tests, *Research Techniques in Photographic Conservation, An International Workshop*, Copenhagen, Denmark, May 1995
- [18] Kopperl D.F., Larson G.W. Prediction of the effect of residual thiosulfate content on the image stability of radiographic films, *SPIE Vol. 347, Application of Optical Instrumentation in Medicine X* (1982)
- [19] Adelstein P.Z., & McCrea J.L. Stability of processed polyester base photographic films. *J. Appl. Photogr. Eng.* 1981, 7 pp. 160–167
- [20] Ram A.T. Vesicular technology — In perspective. *J. Appl. Photogr. Eng.* 1982 October, 8 pp. 204–209
- [21] ISO 18901, Imaging materials — Processed silver-gelatin-type black-and-white films — Specifications for stability
- [22] ISO 18905, Imaging materials — Ammonia-processed diazo photographic film — Specifications for stability
- [23] ISO 18909, Photography — Processed photographic colour films and paper prints — Methods for measuring image stability
- [24] ISO 18912, Imaging materials — Processed vesicular photographic film — Specifications for stability
- [25] ISO 18919, Imaging materials — Thermally processed silver microfilm — Specifications for stability