

НЕЧЕПУРЕНКО Ю. В., СВИРИДОВ В. В., ГАЕВСКАЯ Т. В.,
СИДАШ Е. В.

О СВОЙСТВАХ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО СЕРЕБРЯНОГО ФИЗИЧЕСКОГО ПРОЯВИТЕЛЯ

В роли эффективного стабилизатора серебряного физического проявителя (СФП), содержащего в качестве восстановителя метал, может быть использовано поверхностно-активное вещество динатрий-2-(N-3-децилоксипропил-N-диэтилсукцината)сукцинамидосульфат. Изучено влияние концентрации стабилизатора на индукционный период разложения СФП, а также на процесс формирования серебряного изображения и достигаемую фотографическую чувствительность TiO_2 -слоев. Так как СФП имеет значительную стабильность при содержании стабилизатора ниже критической концентрации мицеллообразования, высказано предположение, что механизм стабилизации СФП связан с образованием комплексов, изменяющих каталитические свойства растущих в объеме СФП Ag-частиц.

Изучение процесса серебряного физического проявления представляет интерес в связи с разработкой новых систем регистрации информации, среди которых особое место занимают фотографические процессы с физическим проявлением. Они могут быть реализованы при использовании большого числа светочувствительных систем, среди которых перспективны фотографические материалы на основе тонких пленок TiO_2 , характеризующиеся высокими значениями фотографической чувствительности (ФЧ) и разрешающей способности. При этом существует возможность получения на TiO_2 -слоях как серебряных, так и несеребряных фотографических изображений. Второй процесс включает формирование на пленке TiO_2 изображения из небольшого количества серебра или другого благородного металла ($D=0,05-0,2$) и его усиление в медных и никелевых физических проявителях (ФП) [1].

Известно [2], что все ФП представляют собой термодинамически неустойчивые системы и склонны к саморазложению с выделением металлических частиц в объеме раствора. Один из наиболее эффективных способов стабилизации серебряных физических проявителей (СФП) — введение в их состав поверхностно-активных веществ (ПАВ) и серосодержащих соединений [2–7]. Так, введение катионных ПАВ (в частности, додециламинацетата) при концентрации, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) в СФП с редокс-парой Fe^{2+}/Fe^{3+} в качестве восстановителя, позволяет повысить стабильность проявителя до суток и более [2,5].

Механизм действия стабилизаторов почти не изучен. Предполагают [7], что серосодержащие вещества — типичные каталитические яды. Введение их в качестве стабилизаторов в ФП приводит, как правило, к уменьшению скорости осаждения металла и снижению ФЧ. Механизм действия катионных ПАВ связывают [2] с образованием положительно заряженных мицелл, предотвращающих рост спонтаннообразующихся в объеме СФП зародышей металла.

Как известно, в СФП могут использоваться различные восстановители. Однако для получения изображений на TiO_2 -слоях наибольший интерес представляют проявители, содержащие в качестве восстановителя метал, поскольку их применение позволяет получать высокие фотографические характеристики и повышенное качество проявленного изображения [8–10]. Использование описанного в [2, 5] стабильного СФП с восстановительной редокс-парой Fe^{2+}/Fe^{3+} не обеспечивает достижения на TiO_2 -слоях высокой ФЧ и оптической плотности более $D=2-3$.

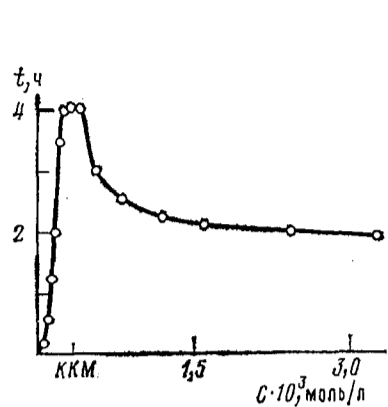


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость индукционного периода разложения СФП от концентрации стабилизатора

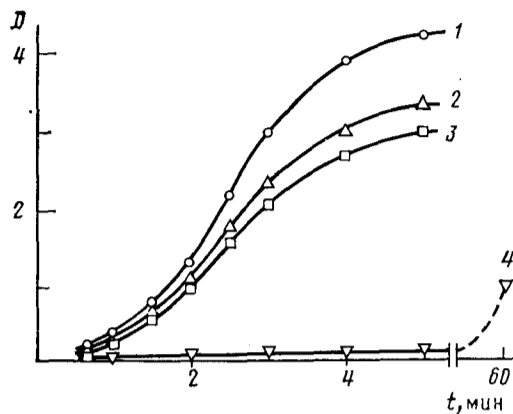


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые проявления TiO_2 -слоев в СФП, содержащем различное количество стабилизатора (моль/л): 1 — 0; 2 — $1,5 \cdot 10^{-4}$; 3 — $3,3 \cdot 10^{-4}$; 4 — $6,6 \cdot 10^{-4}$. Экспозиция $3 \cdot 10^{-3}$ Дж·см $^{-2}$

концентрации ПАВ-I $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что несколько ниже ККМ, которая найдена равной $\sim 3,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При концентрации стабилизатора выше $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдается уменьшение индукционного периода разложения СФП, а при концентрации выше $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л его стабильность изменяется незначительно.

Микроэлектрофоретическое исследование показало, что образующиеся спонтанно в объеме раствора серебряные частицы несут на себе отрицательный заряд, который не изменяется заметно в присутствии ПАВ-I независимо от его концентрации.

Поскольку введение стабилизатора в состав СФП может приводить к изменению скорости осаждения металла и достигаемых величин ФЧ TiO_2 -слоев, представляло интерес изучить влияние концентрации ПАВ-I на процесс осаждения серебра на пленки TiO_2 .

Как видно на рис. 2, кинетические кривые проявления TiO_2 -слоев имеют S-образный вид и характеризуются наличием индукционного периода, величина которого в интервале концентраций ПАВ-I $0-3 \cdot 10^{-4}$ моль/л составляет 10–30 с. После индукционного периода скорость осаждения металла вначале возрастает, а после достижения оптических плотностей $D=2-3$ замедляется. С повышением концентрации стабилизатора от $3 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдается резкое уменьшение скорости осаждения серебра, при этом кинетическая кривая проявления в пределах исследованных экспозиций ($3 \cdot 10^{-4}-10^{-1}$ Дж·см $^{-2}$) трансформируется в монотонно возрастающую почти прямую линию (слой осажденного серебра с $D=1$ достигается за 60 мин проявления).

В интервале концентраций ПАВ от $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л происходит понижение ФЧ, определяемой по критерию $D=0,2$ и $0,85$, в 4 и 25 раз соответственно (рис. 3). Для исключения влияния скорости осаждения серебра на ФЧ при различном содержании ПАВ-I проявление в каждом случае проводили, пока не прекращалось ее изменение со временем.

Электронно-микроскопическое исследование процессов формирования и роста центров проявления (ЦП) на поверхности пленок TiO_2 показало, что введение ПАВ-I в СФП приводит к изменению как концентрации ЦП, так и скорости роста Ag-частиц.

Влияние стабилизатора на концентрацию ЦП в TiO_2 -слоях СФП носит сложный характер. При малых экспозициях ($\sim 7,5 \cdot 10^{-4}$ Дж·см $^{-2}$) кон-

Рис. 3. Зависимость фотографической чувствительности $S_{0,2}$ (1) и $S_{0,85}$ (2) TiO_2 -слоев от концентрации стабилизатора

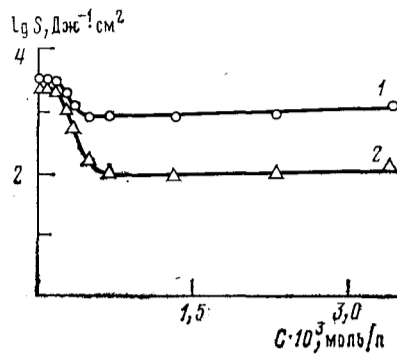


Рис. 3

Рис. 4. Кривые распределения Ag-частиц по размерам при проявлении в СФП в отсутствие (а) и в присутствии (б) стабилизатора ($6,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при различных продолжительностях проявления (мин): 1—0,05; 2—0,15; 3—0,5; 4—1; 5—5. Экспозиция $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$

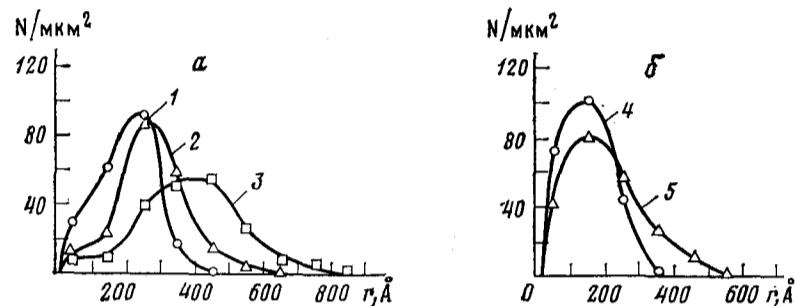


Рис. 4

центрация ЦП в присутствии ПАВ-I изменяется незначительно (уменьшается от $2,5 \cdot 10^2$ до $2 \cdot 10^2 \text{ мкм}^{-2}$). При больших экспозициях повышение концентрации ПАВ-I в интервале $0-6,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л приводит к более значительному уменьшению содержания ЦП. При экспозиции $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ концентрация ЦП снижается с $6,5 \cdot 10^2-7 \cdot 10^2$ до $4,5 \cdot 10^2-5 \cdot 10^2 \text{ мкм}^{-2}$.

Как следует из кривых распределения Ag-частиц по размерам (рис. 4), введение стабилизатора в СФП приводит к уменьшению скорости роста Ag-частиц, что выражено сдвигом максимумов на кривых в область малых размеров при больших продолжительностях проявления. Кроме этого, в присутствии ПАВ-I наблюдается частичная пассивация Ag-частиц в процессе их роста, в результате чего при недостаточно больших экспозициях ($3 \cdot 10^{-4}-10^{-2} \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$) проявленное изображение представляет собой не сплошную пленку серебра, как при использовании нестабилизированного проявителя, а состоит из отдельных Ag-частиц или их агрегатов.

На основании результатов проведенного исследования можно высказать некоторые соображения о механизме стабилизации СФП поверхностно-активным веществом ПАВ-I. Поскольку значительное увеличение индукционного периода разложения СФП в отличие от рассмотренного в работах [2, 5] наблюдается уже при концентрациях ПАВ-I меньших, чем ККМ (рис. 1), то можно предположить, что между молекулами ПАВ-I и ионами Ag^+ , адсорбированными на поверхности растущих в объеме ФП серебряных зародышей, образуются комплексы, которые изменяют каталитические свойства поверхности Ag-частиц и замедляют процесс автокаталитического осаждения серебра. Наблюдаемое уменьшение индукционного периода разложения СФП при концентрации стабилизатора, превышающей ККМ, по-видимому, связано с уменьшением количества адсорбированного на поверхности Ag-частиц ПАВ-I вследствие того, что основная часть молекул этого ПАВ-I входит в состав мицелл, одноименно за-

ряженных с серебряными зародышами и поэтому не взаимодействующих с ними.

Понижение ФЧ TiO_2 -слоев в присутствии стабилизатора в СФП связано с потерей каталитической активности Ag-частиц в процессе их роста по отношению к реакции химического осаждения серебра из раствора, о чем свидетельствует электронно-микроскопическое исследование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Браницкий Г. А., Воробьева Т. Н., Данильченко Е. М. и др. В кн.: Матер. Всес. конф. по процессам усиления в фотографических системах регистрации информации. Минск, 1981, с. 248.
2. Jonker H., Molenaar A., Dippel C. J. *Photogr. Sci. and Engng.* 1969, v. 13, № 2, p. 38.
3. Jonker H., Dippel C. J. Пат. США № 3157502, 1964.
4. Cole R. M. Пат. США № 3390998, 1968.
5. Пашлов Б. А., Уварова И. Ю., Никифорова И. Н. Тр. МПИ, 1974, № 22, с. 87.
6. Веприк Я. М., Волюнкин Н. И., Левит Н. В. А. с. № 687438 (СССР).— Оpubл. в Б. И., 1979, № 35.
7. Шалжаускас М., Ваижялис А. Химическая металлизация пластмасс. М.: Химия, 1977.
8. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Соколов В. Г. А. с. № 636579 (СССР).— Оpubл. в Б. И., 1978, № 45.
9. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Соколов В. Г. А. с. № 593179 (СССР).— Оpubл. в Б. И., 1978, № 6.
10. Соколов В. Г., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1979, т. 24, № 5, с. 334.
11. Гаевская Т. В., Нечепуренко Ю. В., Браницкий Г. А. А. с. № 962828 (СССР).— Оpubл. в Б. И., 1982, № 36.
12. Воробьева Т. Н., Свиридов В. В., Соколов В. Г., Браницкий Г. А. Деп. в ВИНТИ № 2524-81. 28 с.

Научно-исследовательский институт
физио-химических проблем
Белорусского государственного университета
им. В. И. Ленина, Минск

Поступила в редакцию
15.III.1983