

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА СУПЕРАДДИТИВНОГО ДЕЙСТВИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ МОДИФИЦИРУЮЩИЕ КОМПОНЕНТЫ

By means of electrochemical methods the influence of modifying additives, introduced into the chemical developer for X-ray films upon the superadditivity affect of phenidon, hidroquinon developing agents was investigated. It was shown, that two reactions play the decisive part in the superadditivity effect: reduction of silver by adsorbed phenidon in the presence of modifying additives and reduction of oxidized form of phenidon by hidroquinon.

Необходимым условием достижения реальной возможности значительного увеличения фотографической чувствительности галогенсеребряных рентгеновских фотоматериалов в процессе модифицированного проявления за счет вовлечения в процесс химического восстановления на экспонированных участках эмульсионного слоя дополнительного числа эмульсионных микрокристаллов галогенида серебра является наличие супераддитивного эффекта действия проявляющих веществ (ПВ) [1,2].

Цель данной работы заключалась в изучении влияния модифицирующих добавок, входящих в состав разработанных в нашей лаборатории проявляющих растворов [1], на эффект супераддитивного действия смеси проявляющих веществ: фенидона и гидрохинона. В соответствии с этим представляло интерес исследовать возможность протекания сопряженных ионных стадий окисления-восстановления проявляющих веществ (фенидона и гидрохинона) на серебряном электроде, моделирующем центры проявления реальной фотографической эмульсии.

Методика работы заключалась в следующем: массивный серебряный электрод готовили путем запрессовывания серебряного стержня с содержанием основного компонента 99,99 % в полимерный материал, инертный в условиях фотографического проявления. Для исследования использовали торцевую часть образца, площадь которой была равна 0,14 см². Поверхность торцевого электрода шлифовали на мелкодисперсном абразиве и затем полировали крокусом (Fe₃O₄, получен прокаливанием FeSO₄ при 800°C). Полированный серебряный электрод обрабатывали 2–3 с в царской водке (HNO₃ + HCl, 3:1) и затем 2–3 мин промывали в концентрированном растворе аммиака. Затем электрод помещали в электрохимическую ячейку с 0,1 н раствором КВг.

Измерение электрохимических параметров процесса проявления производили на установке СВА-1БМ. Регистрацию кривых осуществляли с помощью двухкоординатного самописца Н-307. В опытах применяли герметичную электрохимическую ячейку с разделенными электродными пространствами.

Потенциалы окисления проявляющих веществ (ПВ) измеряли по отношению к насыщенному хлорсеребряному электроду сравнения ЭВЛ-1М (х.с.э.), соединенному с электрохимической ячейкой через солевой мостик с капилляром Лuggина. В качестве вспомогательного использовали платиновый проволочный электрод. Опыты проводили при температуре рабочего раствора 20±5°C.

В работе использовались составы восстанавливающих растворов, содержащие 48 г/л Na₂CO₃, 4 г/л КВг, 60 г/л Na₂S₂O₃, а также проявляющие вещества: фенидон (с концентрацией 1 г/л) и гидрохинон (8,8 г/л), как по отдельности, так и вместе. Добавки с различным функциональным действием вводили в следующих количествах (г/л): полиэтиленгидроксид (ПЭГ) – 1, 2, 4, 8, NaOH – 1, 2, 4, 10, (NH₂)₂CO – 25, 50, 100, бензотриазол (БТА) – 1.

Полагая, что в процессе проявления потеря электронов проявляющим веществом и перестройка его молекулярной структуры происходит на поверхности серебряных зародышей, акцептирующих эти электроны, пред-

стояло выяснить, на какую именно стадию оказывают наибольшее влияние вводимые добавки (БТА, NaOH, (NH₂)₂CO, ПЭГ) – на стадию окисления фенидона или гидрохинона.

В процессе работы снимались поляризационные потенциодинамические кривые анодного окисления проявляющих веществ: фенидона, гидрохинона и смеси фенидона-гидрохинона при различных концентрациях вводимых добавок. Приведенные значения коэффициента (K), характеризующего отношение значений токов окисления проявляющих веществ в восстанавливающем растворе с добавками различной концентрации к значениям токов окисления проявляющих веществ в восстанавливающем растворе без добавок при определенных значениях потенциала окисления (табл.1), свидетельствуют о том, что вводимые добавки приводят к увеличению токов окисления фенидона. С увеличением концентрации ПЭГ в составе восстанавливающего раствора наблюдается уменьшение токов окисления фенидона.

Таблица 1

Отношение токов окисления проявляющих веществ в восстанавливающих растворах с добавками к токам окисления проявляющих веществ в растворах без добавок при определенном значении потенциала

Модифицирующая добавка, г/л	Потенциал окисления, мВ								
	-200			-150			-100		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
ПЭГ									
1	1,05	0,99	0,98	2,16	0,98	0,93	4,50	0,96	0,89
2	1,02	0,99	0,94	2,12	0,98	0,93	4,21	0,96	0,88
4	0,91	0,75	0,90	2,02	0,70	0,88	3,92	0,68	0,86
8	0,83	0,27	0,85	1,70	0,31	0,80	3,27	0,29	0,80
NaOH									
1	1,15	0,69	1,19	2,46	0,76	1,20	4,67	0,83	1,23
2	1,25	0,69	1,19	2,62	0,76	1,22	5,07	0,82	1,25
4	1,35	0,69	1,30	2,78	0,73	1,28	5,43	0,81	1,27
Мочевина									
25	1,35	0,37	1,10	2,29	0,48	1,20	4,48	0,58	1,21
50	1,38	1,10	1,17	2,32	1,13	1,20	4,60	1,40	1,21
100	1,31	0,63	1,17	2,25	0,75	1,20	4,65	0,81	1,21
БТА									
1	1,56	0,91	0,14	1,41	0,89	0,45	1,19	0,93	0,70
Все добавки	1,42	0,15	1,20	2,08	0,17	1,50	3,52	0,29	1,60

Примечание: 1 – фенидон, 2 – гидрохинон, 3 – фенидон и гидрохинон

В случае введения щелочи в состав восстанавливающего раствора концентрационная зависимость носит обратный характер – с увеличением в растворе концентрации щелочи токи окисления растут.

Зависимость токов окисления ПВ от концентрации в проявляющем растворе с мочевиной проходит через максимум. Это связано с наличием диффузионных затруднений.

Увеличение потенциала окисления ПВ сопровождается увеличением токов окисления вследствие уменьшения отрицательного заряда поверхности электрода, что способствует адсорбции ПВ на поверхности.

В случае применения гидрохинона в составе восстанавливающего раствора раздельное введение всех функциональных добавок приводит к падению токов окисления ПВ, т.е. функциональные добавки существенно снижают каталитическую активность серебра при окислении гидрохинона. Исключение составляет мочевина, введение которой приводит к увеличению токов окисления гидрохинона. Наличие максимума на кривой зависимости тока окисления от концентрации мочевины свидетельствует о том, что, начиная с некоторой концентрации, значительное возрастание скорости окисления ПВ вызывает существенное уменьшение его количества в приповерхностном слое электрода, тогда как количество вещества, диффундирующего к поверхности электрода, недостаточно для обеспечения таких скоростей его окисления, в результате чего ток уменьшается.



Установлено, что в случае совместного использования суперрадикативной смеси фенион-гидрохинон в составе восстанавливающего раствора рост токов окисления ПВ наблюдается в присутствии щелочи, мочевины, а также совместном присутствии добавок. Этот рост значений токов окисления увеличивается по мере повышения потенциала окисления.

Указанные зависимости токов окисления ПВ от концентрации вводимых добавок и потенциала окисления коррелируют с величинами коэффициентов суперрадикативности (K_{ca}), оцениваемых

$$K_{ca} = 100 \frac{i(\phi-r)}{i(r) + i(\phi)},$$

где $i(\phi)$, $i(r)$, $i(\phi-r)$ – токи окисления фенидонового, гидрохинонового и фенидон-гидрохинонового проявляющих растворов соответственно. Очевидно, эффект суперрадикативного действия (САД) имеет место при $K_{ca} > 100$, аддитивное действие проявляющих веществ – при $K_{ca} = 100$ и субаддитивное действие – при $K_{ca} < 100$.

Вводимые добавки, за исключением БТА, приводят в значительной степени к увеличению эффекта САД (табл.2). С увеличением концентрации добавок наблюдается рост K_{ca} , достигающий наибольших значений в случае использования ПЭГ в составе проявляющего раствора.

Таблица 2
Величины коэффициентов суперрадикативности проявляющих веществ (фенидон, гидрохинон) при различных потенциалах окисления

Модифицирующая добавка, г/л	Потенциал окисления, мВ		
	-200	-150	-100
Раствор без добавок	110	120	140
ПЭГ			
1	415	419	316
2	426	430	326
4	440	544	417
8	1636	1600	1024
NaOH			
1	128	140	153
2	130	145	160
4	141	153	170
Мочевина			
25	160	185	200
50	120	135	150
100	105	120	135
БТА			
1	11	50	96
Все добавки	382	512	600

Характерно, что действие добавок в любом случае не сопровождается эффектом суперрадикативности, что обусловлено, по-видимому, особенностями адсорбции этих веществ и механизмом их влияния на состояние поверхности серебра.

Рост чувствительности фотоматериала при использовании процесса модифицированного проявления можно связать с эффективностью протекающих электродных реакций. Скорость процесса в этом случае определяется скоростью переноса электронов к центрам скрытого изображения (ЦСИ) и восстанавливаемым ионам Ag^+ , в свою очередь зависящей от эффективности образования активной структуры Ag^+Ag/PV . Образованию активной структуры препятствует отрицательный заряд поверхности $AgNaI$ и ионов проявляющих веществ.

Вводимые добавки могут уменьшить эффективные отрицательные заряды $AgNaI$ и проявляющих веществ, что будет влиять на эффективность процесса восстановления галоидного серебра.

Указанное действие функциональных добавок может быть обусловлено следующим. Проявляющая активность гидрохинона зависит от симметрии молекулы его активной формы [3]. Характер молекулярной симметрии указанной молекулы способствует переносу электронов на ЦСИ (благодаря особенностям структуры образующегося при этом радикала), но не способствует ее адсорбции [3]. Это согласуется со структурой поверхностно-активного вещества (ПАВ), определяющей сильную адсорбцию ПАВ за счет нуклеофильных групп в его молекуле. Гидрохинон, входящий в состав стандартного и модифицированного восстанавливающих растворов, имеет величину окислительно-восстановительного потенциала, достаточную для восстановления ЦП, однако перенос электронов к зародышу проявления из радикала – промежуточного продукта реакции – кинетически заторможен [4]. Торможение указанного переноса электронов в случае аниона гидрохи-

нона определяется электростатическим зарядным барьером на зародыше проявления [5]. В отличие от гидрохинона [6] фенидон, входящий в состав модифицированного восстанавливающего раствора, может отдавать электроны на зерно серебра без затруднений, но его окислительно-восстановительный потенциал не настолько отрицателен, чтобы обеспечить высокую скорость восстановления. В присутствии гидрохинона и фенидона продукт окисления последнего, по данным [7], может акцептировать электроны от гидрохинона. Таким образом, фенидон в составе суперрадикальной смеси, функционируя как обратимый переносчик электронов, облегчает их перенос от гидрохинона к зерну AgHal и ускоряет процесс восстановления галогенида серебра [8].

Можно предположить, что функциональные добавки, адсорбируясь на микрокристаллах галогенида серебра, снижают потенциальный барьер, созданный избытком ионов Vg^- , способствуя тем самым контакту фенидона, ответственного за непосредственное восстановление МК AgHal, с поверхностью МК. Согласно изложенным результатам, для эффекта САД решающее значение имеют две реакции: восстановление серебра адсорбированным фенидоном в присутствии добавок и восстановление окисленной формы фенидона гидрохиноном в присутствии добавок.

Таким образом, для процесса фотографического проявления, протекающего на поверхности ЦП, большое значение имеет эффективность адсорбции фенидона в присутствии добавок на поверхности серебра. Причем этот параметр зависит от характера и величины адсорбции вводимых функциональных добавок, так как адсорбируемые вещества могут экранировать поверхность электрода и изменять потенциал приэлектродного пространства, что приводит к существенному изменению скорости указанной реакции.

1. Коктыш Д.С., Беленков В.В., Рахманов С.К., Мамедов А.А. Модифицированное химическое проявление рентгеновских медицинских пленок. // Вестн. АН РБ. Сер. хим. наук. 1995. № 2. С.94.

2. Коктыш Д.С., Рогач А.Л., Руткевич Д.Л. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 1994. № 2. С.11.

3. Umberger J. Q. // Phot. Sci. Eng. 1970. Vol. 14. N 2. P. 131.

4. Фаерман Г.П. // Усл. научн. фотограф. 1955. Т. 4. С. 127.

5. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л., 1980.

6. Поддымов В.П. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1979. Т. 25. N 4. С.251.

7. Fumio Karasawa, Akira Fujishima, Kenichi Honda // Phot. Sci. Eng. 1983. Vol. 27. N 3. P. 109.

8. Кобаяси Х., Оно Т., Мидзусава С. // Нихон сясин гаккайси. 1983. Т. 46. № 6. С. 491.

Поступила в редакцию 16.06.99

УДК 621.357.7

Л.С. ЦЫБУЛЬСКАЯ, Т.В. ГАЕВСКАЯ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ БЛЕСТЯЩЕГО ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ

The weak-acid electrolyte has been developed for the electrodeposition of bright functionally Zn-Co coating. The character of solution composition and electrodeposition conditions effect upon the cobalt content was revealed. It was shown that in dependence on cobalt quantity, coprecipitated with zinc, the crystalline zinc (< 1 wt.% Co) as well as solid solution of cobalt in zinc ($\geq 2,5$ wt.% Co) can be obtained. Alloying of zinc with cobalt was shown to increase the coating's microhardness, wear and corrosion resistance.

Электроосаждение цинковых покрытий, легированных другими металлами, является одним из способов улучшения их эксплуатационных характеристик. В качестве легирующих добавок наиболее широко используются металлы подгруппы железа–никель [1–6], кобальт [6–9], железо [6, 10, 11], а также другие металлы– марганец [12], молибден [13], свинец [14], олово [14]. В результате

9



This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.

To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm