



УДК 77.023.42:772.295

В. С. ГУРИН, С. К. РАХМАНОВ

ФОТОВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ПРИРОДА ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ В ПЛЕНОЧНЫХ СЛОЯХ МЕТАЛЛ — ИОДИД СВИНЦА

Пленочные слои металл — иодид свинца с физическим проявлением (ФП) [1—7] занимают особое место среди фотографических систем на основе галогенидов благородных металлов, включая системы с химическим усилением эффекта действия света [1]. Это определяется их уникальными для бессеребряных фотографических слоев информационными свойствами в негативном процессе: высокой светочувствительностью (более 0,01 ед. ГОСТ), значительной разрешающей способностью, достаточной для записи голограмм при пространственных частотах 5000 мм^{-1} и элементов микроизображений с линейными размерами 0,4 мкм и квантовой эффективностью детектирования ($10^{-3} \%$) [1, 2, 8, 9].

Результаты исследования этого процесса, полученные с использованием фотографического метода, методов электронной микроскопии и контактной разности потенциалов [1, 2, 10—12], свидетельствуют о том, что его «движущей силой» является локализация фотоэлектронов на центрах чувствительности (ЦЧ), сформированных при участии мелкодисперсных частиц напыленного металла.

В предлагаемом сообщении рассматриваются экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что процесс формирования скрытого изображения (СИ) в пленочных слоях металл — иодид свинца не является сугубо фотоэлектрическим и представляет собой фотовосстановление мелкодисперсной фазы частично окисленного металла, составляющей ЦЧ. Эти данные получены с использованием методов буферной редокс-обработки и электрохимического в комплексе с фотографическим методом, что обеспечивало получение результатов, относящихся именно к процессу формирования СИ.

Экспериментальная часть

Методика приготовления, экспонирования и химико-фотографической обработки пленочных слоев типа металл — иодид свинца с использованием растворов серебряных ФП рассмотрена в [1, 4, 12]. Объектами нашего исследования выбраны слои на основе иодида свинца, содержащие одну из следующих добавок: Cu, Sn, In, Ag, Au, $\text{Au} + \text{Cu}_2\text{S}$.

Методика буферной редокс-обработки широко применяется в галогенсеребряной фотографии [13—15] в целях изучения энергетических характеристик формирующихся в эмульсионном слое активных центров различной природы, включая центры СИ и центры проявления (ЦП). Методика, использовавшаяся в настоящей работе, принципиально не отличалась от рассмотренной в [13—16]. Редокс-устойчивость характеризуется величиной полупотенциала окисления ($E_{1/2}$, мВ), получаемой из кривых зависимости приведенной оптической плотности (D/D_0 , где D_0 — оптическая плотность однотипного образца после обработки в во-

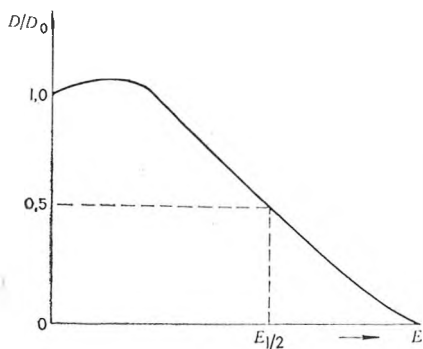


Рис. 1. Типичная кривая зависимости приведенной оптической плотности проявленных пленочных слоев металл — иодид свинца, подвергнутых после экспонирования и частичного проявления в растворе серебряного ФП буферной редокс-обработке, от редокс-потенциала буферного раствора

в растворе серебряного ФП. Измерения вели с помощью потенциостата П-5827 М. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, а вспомогательным — платиновый. Поляризация проводилась в 0,5 М растворе нитрата калия.

Результаты и их обсуждения

При контакте экспонированных пленок металл (Cu, Ag, Au, Au + Cu₂S) — PbI₂ с водой слой иодида свинца растворяется, однако это не приводит к немедленному разрушению сформированного в них негативного СИ. Зависимость относительной устойчивости «обнаженных» центров СИ от природы содержащегося в пленочном слое металла в условиях контакта с атмосферой соответствует аналогичной зависимости для центров СИ в экспонированных пленках металл — иодид свинца [16].

Редокс-устойчивость негативного СИ в рассматриваемых пленочных слоях существенно зависит от природы входящей в их состав добавки (металл). Аналогичная картина сохраняется и для сформированных в этих пленках ЦП (см. таблицу). Зависимость редокс-устойчивости сформированных в пленках СИ и ЦП от природы содержащегося в этих

Значения $E_{1/2}$ ($\Delta = \pm 5$ мВ) для сформированных при различных экспозициях в пленочных слоях типа металл — иодид свинца центров негативного СИ (а) и соответствующих ЦП, образованных при контакте экспонированных пленок с раствором серебряного ФП* в течение 2 с (б)

Н, лк·с	Sn	Ag	In	Cu	Au	Au+Cu ₂ S
а						
30000	—	260	—	305	330	470
10000	—	260	—	300	330	450
3000	—	260	—	280	325	405
1000	—	250	—	265	320	385
б						
30000	400	425	455	460	480	485
10000	390	415	455	455	480	460
3000	390	395	445	455	475	415
1000	385	360	445	430	470	385

* Восстановитель — редокс-пара Fe³⁺ / Fe²⁺.

пленках металла согласуется с соответствующей зависимостью устойчивости полученного на них СИ при хранении. Таким образом, редокс-устойчивость негативного СИ последовательно возрастает в ряду пленочных слоев, содержащих Sn, Ag, In, Cu, Au, Au+Cu₂S.

С увеличением экспозиции редокс-устойчивость формируемых в пленочных слоях центров негативного СИ закономерно возрастает (рис. 2, а), достигая наибольшего значения в области экспозиций, соответствующих насыщению характеристической кривой. Таким же образом с ростом экспозиции изменяется редокс-устойчивость ЦП, формирующихся из центров негативного СИ.

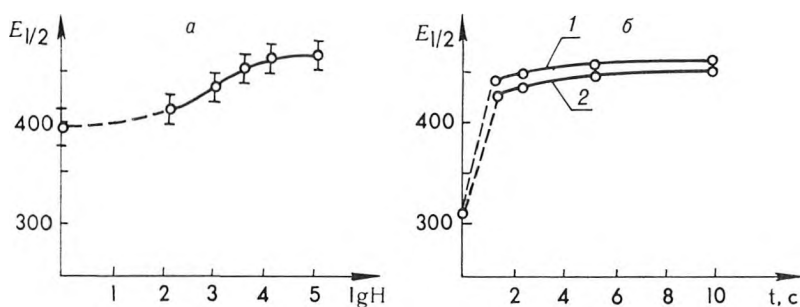


Рис. 2. Зависимость величины $E_{1/2}$ (относительно насыщенного хлор-серебряного электрода) для центров негативного СИ, формирующихся в пленочных слоях Cu—PbI₂, от величины экспозиции (H , лк·с) (а) и длительности контакта экспонированных пленок с раствором серебряного ФП (восстановитель Fe^{3+}/Fe^{2+}) (1) и с раствором $AgNO_3$ (2) (б)

Таким образом (см. таблицу, рис. 2), редокс-устойчивость ЦП, формирующихся в пленочных слоях металл — иодид свинца, существенно выше редокс-устойчивости соответствующих центров СИ. Важно отметить, что рост $E_{1/2}$ при переходе от центров СИ к ЦП в начальный момент контакта экспонированного слоя с раствором серебряного ФП носит скачкообразный характер (см. рис. 2, б). Следовательно, осаждение серебра из растворов ФП на центрах СИ происходит в данном случае без индукционного периода. Особенно существенно, что процесс формирования ЦП из центров СИ, регистрируемый по увеличению соответствующего значения $E_{1/2}$, происходит и при контакте экспонированных пленок металл — иодид свинца с раствором соли серебра, не содержащем восстановителя (см. рис. 2, б). Такая картина может быть связана с тем, что на начальном этапе процесс формирования ЦП из центров негативного СИ за счет осаждения на последних серебра из раствора является неавтокаталитическим.

В отличие от поляризационных кривых для неэкспонированных пленок металл — иодид свинца и для не содержащих напыленного металла пленок иодида свинца как экспонированных, так и не подвергавшихся экспонированию, такие кривые для экспонированных пленочных слоев Cu (Ag, Au) — PbI₂, для которых характерен эффект образования негативного СИ, содержат пики анодного окисления (рис. 3, а).

С увеличением экспозиции величина анодного тока, соответствующая пику окисления, возрастает, а сам пик смещается в область более положительных потенциалов. То же наблюдается в случае поляризационных кривых для напыленных на подложку частиц металлов при увеличении наноса металла (рис. 3, б). Следовательно, процесс электрохимического окисления центров негативного СИ в пленках металл — иодид свинца практически не отличается от такового для частиц соответствующего напыленного металла.

Экспериментально установленный факт сохранения функциональных свойств сформированных в пленках металл — иодид свинца центров негативного СИ, остающихся на подложке после удаления светочувстви-

тельного слоя иодида свинца водой и водными растворами, применяемыми для буферной редокс-обработки, делает сомнительным допущение о сугубо фотоэлектрическом характере процесса формирования в этих пленках указанных центров. Более обоснованно предположение о том, что СИ представляет собой продукт фотовосстановления ЦЧ, сформированных при участии напыленного металла, который может находиться на подложке в частично окисленной форме.

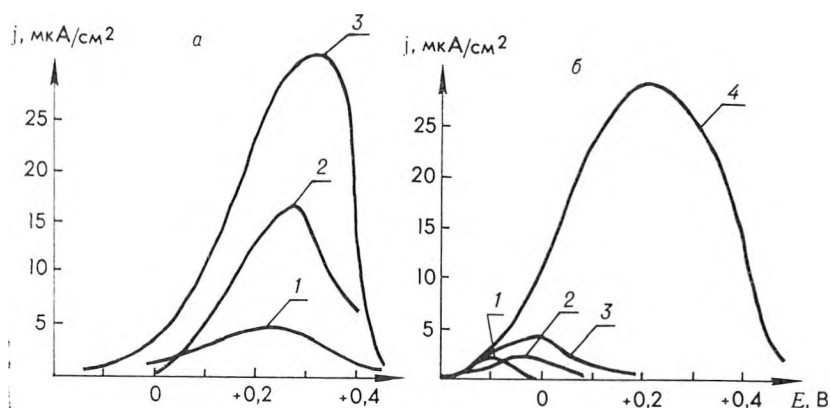


Рис. 3. Поляризационные кривые анодного окисления центров СИ, сформированных при различных экспозициях:

1 — 10^4 ; 2 — 10^5 ; 3 — $3 \cdot 10^5$ лк·с в пленках Cu-PbI_2 (а) и соответствующие кривые для частиц напыленной меди при наносах: 1 — $5 \cdot 10^{-8}$ г/см²; 2 — 10^{-7} ; 3 — $3 \cdot 10^{-7}$; 4 — 10^{-6} г/см² (б). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с

Подтверждением этого являются данные, полученные в рамках электрохимического эксперимента на модельных слоях. Из соответствия кривых анодного окисления центров отрицательного СИ в пленках металл — иодид свинца и напыленных частиц входящего в состав указанных пленок металла (см. рис. 3) следует, что рассматриваемые центры СИ по своим свойствам не отличаются от указанных частиц. В пользу сделанного предположения свидетельствуют и экспериментальные данные, полученные в работе при использовании метода буферной редокс-обработки. Действительно, из характера зависимости редокс-устойчивости центров СИ и соответствующих им ЦП от природы содержащегося в пленочном слое металла и от величины экспозиции (см. рис. 2, таблицу 1) следует, что разрушение этих центров в буферных редокс-растворах осуществляется по электрохимическому механизму, а не является результатом простого переноса локализованных на центрах СИ фотоэлектронов с уровней энергии этих центров в раствор. Резкое увеличение $E_{1/2}$ при переходе от центров СИ к ЦП, особенно в растворе, содержащем ионы серебра без соответствующего восстановителя, также свидетельствует о том, что образование ЦП не может являться результатом восстановления этих ионов на ЦЧ, локализовавших некоторое (минимальное) число фотоэлектронов, и процесс формирования ЦП должен включать осаждение значительного количества серебра из раствора проявителя.

Список литературы

1. Sviridov V. V., Branitsky G. A., Rakhmanov S. K. et al. // Journ. Inf. Record. Mater. 1985. V. 13. N 1. P. 11.
2. Sviridov V. V., Rakhmanov S. K., Khvalyuk V. N. et al. // Proc. Intern. Congr. Photogr. Sci., Cologne. 1986. P. 519.
3. Рахманов С. К., Хвалюк В. Н., Гаевская Т. В. и др. // Журн. науч. и прикладн. fotogr. и кинематогр. 1983. Т. 28. № 5. С. 321.
4. Хвалюк В. Н., Рахманов С. К., Браицкий Г. А. Там же. № 1. С. 35.

5. Рахманов С. К., Хвалюк В. Н., Браницкий Г. А. и др. Там же. С. 73.
6. Браницкий Г. А., Рахманов С. К., Рагойша Г. А. и др. Там же. 1977. Т. 22. № 6. С. 457.
7. Рахманов С. К., Рагойша Г. А., Браницкий Г. А. и др. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1977. № 3. С. 60.
8. Рахманов С. К., Михайлов В. П., Браницкий Г. А. и др. // Письма в журн. техн. физ. 1977. Т. 3. С. 599.
9. Беленков В. В., Рахманов С. К., Кузьмичев А. А. и др. // Журн. науч. и прикладн. фотогр. и кинематогр. 1987. Т. 32. № 4. С. 277.
10. Рахманов С. К., Рагойша Г. А., Браницкий Г. А. и др. // ЖФХ. 1980. Т. 54. № 10. С. 2565.
11. Корзун Г. М., Рахманов С. К., Тявловский К. Л. и др. // Журн. науч. и прикладн. фотогр. и кинематогр. 1984. Т. 29. № 5. С. 363.
12. Браницкий Г. А., Рахманов С. К., Хвалюк В. Н. и др. Там же. 1986. Т. 31. № 4. С. 257.
13. Kawasaki M., Hada H., Otani Sh. // Journ. Phot. Sci. 1985. V. 33. N 1. P. 29.
14. Tani T. // Phot. Sci. Eng. 1983. V. 27. N 2. P. 75.
15. Berg W. F., Frei E. A. Ibid. 1969. V. 13. N 2. P. 81.
16. Гурин В. С., Рахманов С. К., Хвалюк В. Н. // Журн. науч. и прикладн. фотогр. и кинематогр. 1987. Т. 32. № 5. С. 347.

УДК 615.47.03:616:61-008.1-78

В. Е. ПРАЦЕНКО, А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГЕМОДИАЛИЗНЫХ МЕМБРАН, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СИСТЕМЕ ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД — ХЛОРИД ЛИТИЯ

Пленки из регенерированной целлюлозы наиболее полно удовлетворяют требованиям, предъявляемым к гемодиализным мембранам [1]. Однако получение мембран через традиционные водосодержащие растворители связано со значительными трудностями, обусловленными многостадийностью технологического процесса, сложностью полной регенерации компонентов растворяющей смеси и осадительной ванны [2]. В то же время решение этого комплекса экономических и экологических проблем может быть осуществлено использованием для растворения целлюлозы неводных растворяющих систем [3].

В данной работе представлены результаты изучения основных функциональных характеристик мембран, полученных из растворов целлюлозы в системе диметилацетамид (ДМАА) — хлорид лития.

Экспериментальная часть

Для получения мембран использовали сульфатную целлюлозу со степенью полимеризации 560 (вискозиметрически, в кадоксене [4]), ДМАА и хлорид лития марки «ч».

Приготовление растворов целлюлозы включало предварительную активацию полимера в среде ДМАА в течение 30—40 мин при 165 °С, после чего в систему вводился хлорид лития. Смесь перемешивалась до получения прозрачного, слегка желтоватого раствора, без видимых нерастворившихся частиц полимера. Среднее время приготовления концентрированного раствора 4—6 ч. Концентрация полученных растворов 3—6 %, содержание хлорида лития 6,0—10,0 %.

Однородные по толщине пленки получали методом сухо-мокрого формования. Обезвоздушенный целлюлозный раствор наносился на полимеризованную стеклянную подложку с помощью мажущей фильеры с фиксированным зазором ножа 150 мкм. Это позволяло получать пленки толщиной в сухом виде 13—18 мкм.

Нанесенную таким образом пленку раствора вместе с подложкой погружали в осадительную ванну, в качестве которой использовалась вода, а также смесь вода — ДМАА — хлорид лития с различным содержанием компонентов.

Полученная пленка отмывалась от растворителя, пластифицировалась 5 %-ным водным раствором глицерина и высушивалась при 85 °С.