

40. Соколов В. Г., Кулак А. И., Свиридов В. В. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1978. № 2. С. 19.
41. Позняк С. К., Кулак А. И., Стрельцов Е. А., Свиридов Д. В. // Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химич. реакций в твердом теле. Алма-Ата, 1986.
42. Kulak A. I., Sviridov V. V., Poznyak S. K. et al. // Extended Abstracts. XIII Int. Conf. on Photochem. Hungary, 1987.
43. Свиридов Д. В., Кулак А. И. // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 6. С. 851.
44. Свиридов Д. В., Кулак А. И., Стрельцов Е. А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1986. № 1. С. 8.
45. Позняк С. К., Кулак А. И. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 10. С. 1393.
46. Свиридов Д. В., Кулак А. И., Аржанков С. П. // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30. № 5. С. 433.

УДК 77.023.741:771.531.27

А. В. ВРУБЛЕВСКИЙ, В. Н. ХВАЛЮК, С. К. РАХМАНОВ

УСИЛЕНИЕ СЕРЕБРЯНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ НА РАДИОГРАФИЧЕСКОЙ БУМАГЕ МЕТОДОМ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ СЕРЕБРА

Необходимость увеличения объема производства традиционных галогенсеребряных радиографических материалов в силу возрастания масштабов дефектоскопического контроля изделий и конструкций из металлов определяет актуальность проблемы частичной замены их мало-серебряными аналогами. При решении этой задачи наряду со снижением содержания серебра в рентгенотехнических пленках [1] можно идти по пути использования радиографических бумаг, содержащих в 8—10 раз меньше серебра, чем указанные пленки. Принципиальная возможность использования таких бумаг при осуществлении дефектоскопического контроля ядерных топливных элементов, газовых трубопроводов, композиционных материалов, отливок из металлов показана в работах [2, 3]. Однако естественным следствием малого содержания серебра является низкая чувствительность радиографических бумаг к действию излучения даже при использовании усиливающих флуоресцентных экранов, что затрудняет получение изображений с достаточной оптической плотностью и контрастом.

Ранее установлено [4—9], что для усиления серебряного изображения на черно-белых галогенсеребряных материалах, включая радиографические [1, 5—9], с успехом может быть применен метод диспергирования серебра (МДС), основанный на повышении кроющей способности составляющего изображение серебра за счет повышения дисперсности его частиц в результате окислительно-восстановительной обработки. В силу универсальности МДС были основания ожидать, что он окажется достаточно эффективным также применительно к радиографическим бумагам и обеспечит возможность более широкого практического использования их. В соответствии с этим цель данной работы состояла в изучении возможностей улучшения сенситометрических характеристик серийно выпускаемых радиографических бумаг за счет усиливающей обработки получаемого на них первичного изображения по МДС.

Экспериментальная часть

Объект исследования — радиографическая бумага РТБ-3, относящаяся к числу лучших материалов рассматриваемого типа по своим сенситометрическим характеристикам: чувствительности к действию излучения, максимальной оптической плотности и коэффициенту контрастности изображения.

Экспонирование образцов с использованием усиливающего экрана ЭУ-Л1 проводили на рентгеносенситометре МНИРПИ по методике, рассмотренной в [6]. После экспонирования сенситограммы подвергали стандартной химико-фотографической обработке [6] (длительность проявления в «Рентген-2» и фиксирования в БКФ-2 составляла 2 и 4 мин соответственно).

Процесс усиления полученных сенситограмм по МДС включал: 1) обработку в одном из растворов, содержащих $K_3[Fe(CN)_6]$ и один из следующих галогенидов — $NaCl$ (отбеливатель № 1), KBr (отбеливатель № 2) или KI (отбеливатель № 3); 2) промывку в проточной воде; 3) обработку в одном из усиливающих растворов, на основе хлорида олова (II), содержащем соответственно роданид калия (усилитель № 1), сульфит натрия (усилитель № 2) и иодид калия (усилитель № 3); 4) заключительную промывку в проточной воде.

Оптическую плотность отдельных полей сенситограмм измеряли на денситометре ДО-1 за фильтром видности. Результаты использовали в построении характеристических кривых и определении основных сенситометрических характеристик [6]. Для оценки эффективности усиления строились также кривые зависимости коэффициента усиления $K_y = D_y/D$, где D_y и D — оптическая плотность усиленного и исходного изображения соответственно.

Результаты и их обсуждение

Основные сенситометрические характеристики радиографической бумаги при различных вариантах усиливающей обработки представлены в таблице. Эффективность усиления серебряного изображения в данном случае, как и для рентгенотехнических пленок [6], определяется природой содержащегося в отбеливающем растворе галогенида щелочного металла и соответственно природой составляющего отбеленное изображение галогенида серебра, а также природой и концентрацией сульфит-, роданид- или иодид-ионов в усиливающем растворе, образующих с ионами Ag^+ комплексные соединения.

Максимальная величина чувствительности рассматриваемой радиографической бумаги к действию излучения при усиливающей обработке более чем в три раза превышает чувствительность бумаги, достигаемую при традиционной химико-фотографической обработке (см. таблицу). При этом наблюдается тенденция к уменьшению величины $S_{0,85+D_0}$ по мере уменьшения растворимости составляющего отбеленное изображе-

Сенситометрические характеристики радиографической бумаги РТБ-3: плотность вуали (D_0), чувствительность к действию излучения ($S_{0,85+D_0}$, P^{-1}), коэффициент контрастности (γ) при различных вариантах усиливающей обработки по МДС

Содержание KCN , Na_2SO_3 или KI в усиливающем растворе, отн. ед.	Отбеливатель								
	№ 1			№ 2			№ 3		
	D_0	$S_{0,85+D_0}$	γ	D_0	$S_{0,85+D_0}$	γ	D_0	$S_{0,85+D_0}$	γ
Усилитель № 1									
1	0,05	320	2,8	0,12	250	1,7	0,06	360	2,3
7	0,01	580	5,0	0,15	540	2,6	0,03	430	2,6
15	0,00	500	4,6	0,05	540	4,2	0,02	510	3,1
Усилитель № 2									
3	0,08	280	2,0	0,11	200	1,3	0,06	300	2,4
10	0,03	380	5,0	0,11	200	1,3	0,06	300	2,4
13	0,02	520	5,1	0,11	200	1,3	0,06	300	2,4
Усилитель № 3									
1	0,00	290	1,7	0,09	240	1,6	0,10	290	2,2
10	0,00	400	2,7	0,03	380	1,9	0,02	310	2,6
30	0,00	200	3,2	0,00	330	3,0	0,00	310	2,8

Примечание. Сенситометрические характеристики указанной бумаги при обычной химико-фотографической обработке: $D_0 = 0,10$; $S_{0,85+D_0} = 180 P^{-1}$; $\gamma = 1,3$.

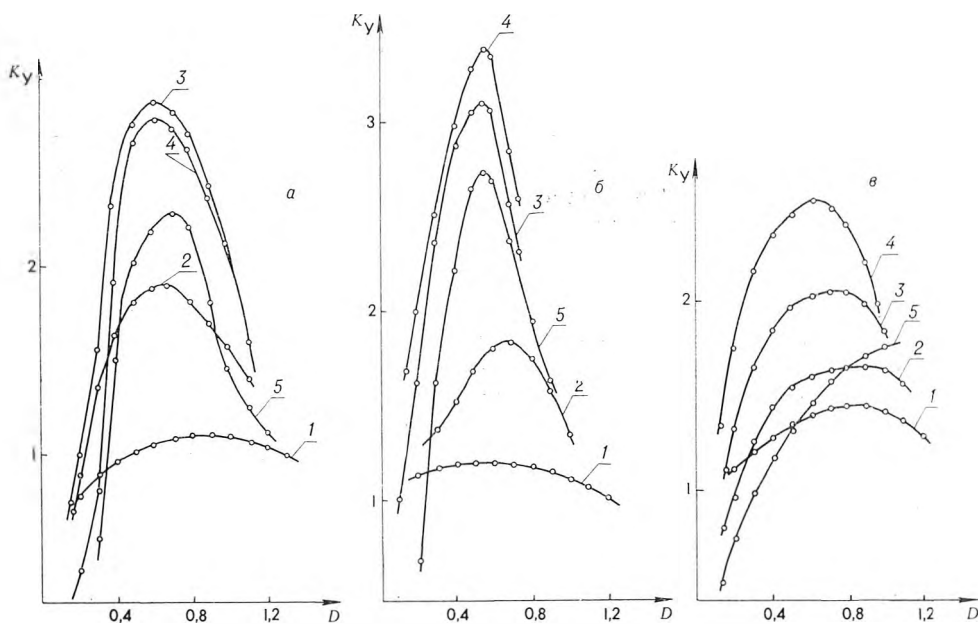
ние галогенида серебра. Среди усиливающих растворов наибольший прирост величины $S_{0,85+D_0}$ обеспечивает усилитель № 1.

С возрастанием концентрации роданид-, сульфит- и иодид-ионов в усиливающем растворе величина эффективности усиления, определяемая величиной K_y , проходит через максимум (см. рисунок), что характерно для всех вариантов усиливающей обработки по МДС. Указанные закономерности в основном согласуются с представлениями о природе процессов, ответственных за повышение степени дисперсности составляющих радиографическое изображение частиц серебра в результате рассматриваемой усиливающей обработки [5, 6], в соответствии с которыми в основе процесса усиления лежит перевод составляющего химически проявленное изображение серебра в растворимое состояние в виде комплексных соединений. Что касается уменьшения эффективности усиления изображения на радиографической бумаге при значительной концентрации роданид-, сульфит- и иодид-ионов в усиливающем растворе (см. таблицу и рисунок), то оно может быть связано с уносом части составляющего изображение серебра из объема эмульсионного слоя в процессе усиливающей обработки.

Из приведенных в таблице данных видно, что повышение величины $S_{0,85+D_0}$ в процессе усиливающей обработки в основном коррелирует с увеличением коэффициента контрастности радиографической бумаги. Такая корреляция вполне закономерна с учетом характера зависимости $K_y = f(D)$ (см. рисунок), которая является суперпропорциональной (с ростом D величина K_y возрастает) в области значений D до 0,5—0,7.

Особенностью процесса усиления радиографической бумаги, отличающей ее от рентгенотехнических пленок [6], является закономерное уменьшение уровня вуали по мере повышения эффективности усиления (см. таблицу). Это явление может быть связано с частичным переводом составляющего вуаль серебра в растворимое состояние и уносом из эмульсионного слоя с обрабатываемым раствором.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что, несмотря на резкое отличие радиографической бумаги от рентгенотехнических пленок содержанием серебра в эмульсионном слое и типом основы, общие закономерности процесса усиливающей обработки по МДС в обоих случаях



Зависимость $K_y = f(D)$ для радиографической бумаги РТБ-3 при усиливающей обработке по МДС с использованием отбеливающих растворов № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в) и усиливающего раствора № 1, концентрация роданида калия в котором увеличивается от 1 к 5

носят качественно одинаковый характер, за исключением процесса усиления вуали. Хотя величина K_{γ} в случае радиографической бумаги и не достигает столь высоких значений, как для безэкранных рентгенотехнических пленок (10 и более), она тем не менее весьма значительна и обеспечивает трехкратное повышение чувствительности бумаги к действию излучения. Это повышение при одновременном росте контраста изображения и уменьшении уровня вуали обеспечивает благоприятные условия для практического использования радиографических бумаг в варианте с усиливающей обработкой по МДС.

Список литературы

1. Корзун Г. М., Беленков В. В., Рахманов С. К. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 2. С. 19.
2. Avon D. A. // Industrial and Commercial Photographer. 1972. V. 12. N. 10. P. 111.
3. Domanus J. C., Ruauulf P. A. // Materialpruf. 1980. V. 22. N 3. P. 111.
4. Браницкий Г. А., Капариха А. В., Лапшина В. В. и др. // Вестн. АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 6. С. 37.
5. Branitsky G. A., Korzun G. M., Rakhmanov S. K. et al. // Proc. Intern. Congr. of Photogr. Sci. Köln (Cologne). 1986. P. 481
6. Браницкий Г. А., Корзун Г. М., Рахманов С. К. и др. // Вестн. АН БССР. Сер. хім. навук. 1986. № 1. С. 102.
7. Браницкий Г. А., Сташенок В. Д., Рогач Л. П. и др. Принципы усиления серебряного изображения, основанные на диспергировании частиц серебра и его осаждении из проявляюще-фиксирующих растворов / Редкол. журн. «Вестн. АН БССР. Сер. хім. навук». Минск, 1987. 26 с. Деп. в ВИНИТИ 16.10.87. № 8944-В87.
8. Биктимиров Р. С., Капустин В. И., Корзун Г. М. и др. // Дефектоскопия. 1987. № 8. С. 11.
9. Беленков В. В., Маркварде М. М., Кушнеров А. И. и др. // Здравоохранение Белоруссии. 1987. № 3. С. 27.

УДК 536.7 : 541.11 : 541.113

М. Л. ФРЕНКЕЛЬ, А. А. КОЗЫРО, В. В. СИМИРСКИЙ,
А. П. КРАСУЛИН, Г. Я. КАБО

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНИЛКАРБАМИДА И 1,3-ДИФЕНИЛКАРБАМИДА

Фенилзамещенные карбамида используются в производстве лекарств, в качестве антиоксидантов каучуков, пластмасс, масел, бензинов, как добавки, придающие синтетическим тканям огнестойкость [1], и др. Однако термодинамические свойства соединений этого класса исследованы недостаточно. В работе [2] определена зависимость давления пара над кристаллическим 1, 1-диметил-3-(п-хлорфенил) карбамидом в интервале температур 303—379 К, а в [3, 4] измерена теплоемкость фенилкарбамида при 13—330 К и определена его энтальпия образования методом бомбовой калориметрии сгорания: $\Delta_f H^0$ (298,15 К; кр) = $-231,5 \pm \pm 2,2$ кДж · моль⁻¹. Приведенные в [4] результаты по энтальпии сгорания не сопровождаются подробным описанием способа очистки образца фенилкарбамида. Кроме того, авторы [4] в качестве поджигающего вещества использовали бензойную кислоту, большое содержание которой в сжигаемой смеси (около 50 %) могло понизить точность результатов для энтальпии сгорания фенилкарбамида.

Цель настоящей работы — определение термодинамических характеристик фенил- и 1,3-дифенилкарбамида в кристаллическом и газообразном состояниях.

Образцы получены при нагревании солянокислого анилина с карбамидом в воде по методике [5]. Фенилкарбамид вначале очищали перекристаллизацией из воды, а затем из осушенного этанола. Для последующей очистки использовали сублимацию в вакууме при 388 К. Синтезированный 1,3-дифенилкарбамид нагревали до 373 К в воде для удаления следов фенилкарбамида, а затем перекристаллизовывали из этилового эфира уксусной кислоты. Для окончательной очистки образец сублимировали в вакууме при 428 К. Содержание углерода в фенил- и