



УДК 778.342 + 546.824

Г. П. ШЕВЧЕНКО, Э. М. АФАНАСЬЕВА, В. В. СВИРИДОВ

О ПРОЯВЛЕНИИ ФОТОСЛОЕВ НА ОСНОВЕ TiO_2 В МЕДНОТИТАНОВОМ ПРОЯВИТЕЛЕ

Процессы обработки, основанные на принципе несеребряного физического проявления (НФП), перспективны для получения изображений на полупроводниковых фотослоях, в частности на основе диоксида титана [1]. Так, использование физических медных проявителей, содержащих в качестве восстановителей аскорбиновую кислоту [2] или комплексные ионы Fe^{2+} [3], обеспечивает высокую фотографическую чувствительность (ФЧ) TiO_2 -слоев, сопоставимую с получаемой при их серебряном физическом проявлении. Практической реализации НФП для рассматриваемого типа слоев препятствует недостаточная стабильность указанных проявителей, а также медных изображений, формирующихся из этих растворов. Заметим, что наиболее стабильные (> 10 ч) физические медноборогидридный и медноформальдегидный проявители [1] не позволяют при одностадийном проявлении достичь высокой фотографической чувствительности TiO_2 -слоев [4, 5].

В настоящем сообщении приведены данные о фотографических свойствах (ФС) TiO_2 -слоев при использовании меднотитанового проявителя (МТП), который обеспечивает на галогеносеребряных фотослоях с уменьшенным содержанием серебра получение медного изображения, обладающего высокой коррозионной устойчивостью [6—8]. В работе использовался МТП состава (моль/л): $CuSO_4$ —0,085, Na_3Cit —0,042, трилон Б—0,075, $Ti_2(SO_4)_3$ —0,1, $TiCl_4$ —0,15, H_2SO_4 —0,25, HCl —0,66, ОП-10—0,014, который в присутствии стабилизирующих добавок устойчив 10—12 ч.

Фотослой получали диспергированием TiO_2 в водном растворе поливинилового спирта (ПВС) с последующим поливом суспензии на стеклянную подложку. Содержание TiO_2 в суспензии составляло 20 г/л. Для активирования в слои вводились ионы Ag^+ (10^{-4} г/м² подложки). Слои экспонировались ртутно-кварцевой лампой ДРТ-375 с суммарной энергией падающего потока $3 \cdot 10^{-4}$ Дж/см²·с.

В таблице представлены фотографические характеристики (ФХ) TiO_2 и $TiO_2(Ag^+)$ -слоев, проявленных в МТП, а также для сравнения характеристики тех же слоев при их серебряном и медном физическом проявлении в одну стадию. МТП при одностадийном проявлении TiO_2 -слоев обеспечивает практически те же ФХ, что и наиболее активные для этих слоев проявители — серебряный, медноаскорбиновый и медножелезный.

Медные изображения, формирующиеся из МТП, обладают высокой коррозионной устойчивостью. При обычных условиях (комнатная температура, влажность 60—70 %, без освещения) они хранятся в течение 5 лет без изменения.

Фотографические свойства слоев на основе TiO_2

Проявитель	TiO_2 -слой			$TiO_2(Ag^+)$ -слой			
	D_{max}	γ	$S_{0,2}$, Дж $^{-1}$ ·см 2	D_{max}	D_B	γ	$S_{0,2}$, Дж $^{-1}$ ·см 2
Серебряный	1,2	0,5—0,8	$5 \cdot 10^5$	1,25	0,2	0,8—1,0	$2 \cdot 10^6$
Медножелезный	0,9	0,5	$1 \cdot 10^2$	1,2	0,08	0,5—0,7	$2 \cdot 10^6$
Медноформальдегидный	1,0	0,5	$1 \cdot 10^2$	1,2	0,0	0,6	$3 \cdot 10^2$
Медноаскорбиновый	1,2	0,5	$1 \cdot 10^5$	1,2	0,15	0,6	$5 \cdot 10^6$
Меднотитановый	1,2	0,8	$1 \cdot 10^5$	1,3	0,1	1,0	$10^6—5 \cdot 10^6$

Изучение кинетики проявления показало, что осаждение меди на $TiO_2(Ag^+)$ -слоях начинается сразу, т. е. без индукционного периода, и предельные ФХ достигаются за 5—7 мин, в то время как TiO_2 -слой (без серебра) проявляются медленнее (10 мин) с индукционным периодом (5—10 с) и достигается меньшая ФЧ. Более длительное проявление сопровождается вуалированием слоев.

Установлено, что очень существенно скорость проявления зависит от концентрации в МТП трилона Б. В отсутствие трилона Б проявление протекает с малой скоростью, достигаемые значения D_{max} на TiO_2 -слоях—0,3—0,4, на $TiO_2(Ag^+)$ -слоях—0,5—0,6. Значения чувствительности и γ также соответственно уменьшаются до $10^2—10^3$ Дж $^{-1}$ ·см 2 и 0,4—0,5. Небольшое добавление трилона Б ($\sim 0,015$ моль/л) в МТП приводит к значительному увеличению скорости проявления слоев и повышению их ФХ. Оптимальная концентрация трилона Б в растворе проявителя лежит в пределах 0,015—0,035 моль/л, при более высоких его концентрациях слои начинают вуалироваться.

Скорость проявления зависит также от величины соотношения $[Ti^{3+}]/[TiO_2^{2+}]$ и кислотности раствора. При соотношении $Ti^{3+}/TiO_2^{2+} \leq 0,4$ и кислотности $[H^+] > 1,3$ г-ион/л TiO_2 -слои не проявляются.

Повышения ФЧ в 3—5 раз можно достичь за счет использования МТП, содержащего наряду с трилоном Б нитрилтриацетат натрия (НТА). Введение НТА позволяет повысить рН МТП до 1,5—2.

Рассмотренный вариант фотослоев на основе TiO_2 , содержащих ионы Ag^+ , при использовании МТП может быть предназначен и для получения изображений под действием видимого света, при этом достигается ФЧ $S_{0,2} = 10^{-3}$ лк $^{-1}$ ·с $^{-1}$.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о высокой проявляющей активности МТП по отношению к слоям на основе диоксида титана. Наряду с высокими ФХ он обеспечивает получение коррозионноустойчивых изображений из меди.

Список литературы

1. Свиридов В. В. // Несеребряные фотографические процессы. Л., 1984. С. 242.
2. Свиридов В. В., Кондратьев В. А., Ивановская М. И. и др. // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1976. Т. 21. № 3. С. 223.
3. Сердюк Г. И., Шевченко Г. П., Свиридов В. В. и др. // Медный физический проявитель с окислительно-восстановительной парой Fe^{2+}/Fe^{3+} в качестве восстановителя: Тез. докл. Всесоюз. конференц.: Процессы усиления в фотографических системах регистрации информации. Минск, 1981. С. 209.
4. Капариха А. В., Рогач Л. П., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1979. № 1. С. 23.
5. Свиридов В. В., Гаевская Т. В., Шевченко Г. П. и др. // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1975. Т. 20. № 6. С. 460.

6. Шевченко Г. П., Афанасьева З. М., Потапенко Л. Т., Свиридов В. В. // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1984. Т. 29. № 5. С. 340.

7. Свиридов В. В., Шевченко Г. П., Афанасьева З. М. Фотографические свойства галогеносеребряных слоев с уменьшенным содержанием серебра при использовании меднотитанового физического проявителя / Редкол. ж. «Весті АН БССР. Сер. хім. навук». Минск, 1986. Деп. в ВИНТИ 04.11.86. № 7563-Б86.

8. Шевченко Г. П., Афанасьева З. М., Свиридов В. В. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. Т. 4. С. 47.

УДК 771.537.62

А. А. КУЗЬМИЧЕВ, В. П. БОБРОВСКАЯ,
Л. П. РОГАЧ, Р. С. БИКТИМИРОВ

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК МЕДНОБОРОГИДРИДНОГО ФИЗИЧЕСКОГО ПРОЯВИТЕЛЯ НА КАЧЕСТВО ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

Предложенный в [1—3] способ усиления слабых фотографических изображений как на серийно выпускаемых, так и на малосеребряных фотографических материалах путем их обработки в бессеребряных физических проявителях позволяет получать фотографические изображения различного контраста и оптической плотности и изменять эти характеристики путем варьирования экспозиции и времени усиления.

Растворы, применяемые для физического проявления (усиления), представляют собой термодинамически нестабильные системы. В них самопроизвольно протекают реакции, приводящие к образованию в объеме раствора продукта восстановления в виде металлических частиц коллоидных размеров. После появления в объеме раствора зародышей металлической фазы реакция приобретает автокаталитический характер, и резко ускоряющийся процесс саморазложения раствора вызывает потерю его работоспособности.

Практическое использование физических проявителей для обработки различных фотографических материалов определяется прежде всего возможностью значительного увеличения их стабильности. Проведенное ранее [3, 4] исследование показало, что стабилизирующее действие на медные физические проявители оказывает ряд поверхностно-активных веществ, органических серосодержащих соединений, слабых окислителей и лигандов по отношению к ионам Cu^+ , а также различные комбинации указанных добавок. При этом устойчивость физических проявителей может быть увеличена от минут до часов и суток при сохранении фотографической чувствительности обрабатываемых в них фотоматериалов.

Целью настоящей работы было изучение влияния стабилизаторов, вводимых в медноборогидридный физический проявитель (МБП), на качество получаемых фотографических изображений (разрешающую способность, среднеквадратичную гранулярность). В качестве объекта исследования использовалась малосеребряная фототехническая пленка ФТ-М с содержанием серебра $0,8 \text{ г/м}^2$ (содержание серебра уменьшено в 7 раз по сравнению с полносеребряным аналогом — пленкой ФТ-41), изготовленная на ПО «ТАСМА» (Казань).

Состав исходного усиливающего нестабилизированного раствора МБП следующий: CuSO_4 — 0,09; NaЭДТА — 0,1; H_3BO_3 — 0,18; NaOH — 0,5; NaBH_4 — 0,13 (моль/л) при $\text{pH} = 11,0$ — $11,5$. Количество вводимых стабилизаторов: NaCl — 0,2; L-цистин (цистеин) — $2,5 \cdot 10^{-3}$ ($1,25 \cdot 10^{-3}$); K_2CrO_4 — $1,4 \cdot 10^{-3}$ алкилтриметиламмоний хлорид — АТМ (N-окись алкилдиметиламина) — $7,0 \cdot 10^{-3}$ ($2,0 \cdot 10^{-3}$) моль/л [4].

Разрешающую способность фотоматериала определяли по стандартной методике с использованием миры Ащеулова и резольвометра РП-2М1, регулярную оптическую плотность измеряли на микроденситометре МД-100, СК-гранулярность определяли на установке СР-31 по методике [5].

Ранее было показано [6], что тип и состав первого (химического) проявителя практически не влияют на величину разрешающей способ-