

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-

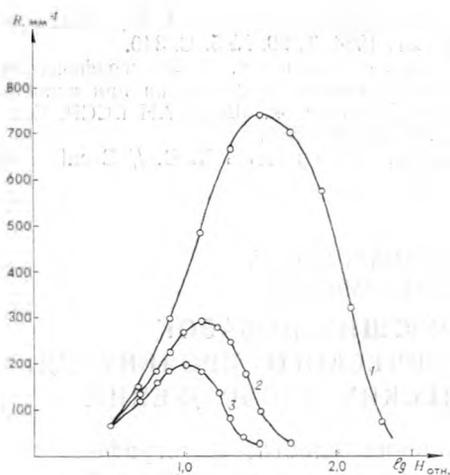


Рис. 1. Зависимость R от $\lg H$ для пленки ФТ-М при проявлении ее в УП-2 (1) и усилении в растворе нестабилизированного МБП в течение 4 (2) и 7 (3) мин

ности пленки ФТ-М (после первого проявления — более 750 мм^{-1}). Как и следовало ожидать, усиление слабых серебряных изображений в растворе стабилизированного МБП за счет осаждения на них слоя металлической меди неизбежно приводит к потере разрешающей способности, причем в большей степени тогда, когда увеличиваются экспозиция и время усиления в МБП. Следует, однако, отметить, что и в этом случае разрешающая способность пленки ФТ-М остается достаточно высокой (более 550 мм^{-1}), что значительно превышает разрешающую способность серийно выпускаемых пленок-аналогов ($150\text{—}200 \text{ мм}^{-1}$). Исследования показали, что на разрешающую способность пленки ФТ-М заметное влияние оказывают стабилизирующие добавки, вводи-

мые в раствор МБП. Усиление первичных серебряных изображений в нестабилизированном МБП приводит к значительному снижению разрешающей способности (с 750 до $200\text{—}250 \text{ мм}^{-1}$) в зависимости от времени усиления (рис. 1). Введение стабилизирующих добавок, представляющих катионные ПАВ, лиганды ионов Cu^+ и серосодержащие органические соединения, также вызывает заметное снижение разрешающей способности усиленного изображения, которая, в зависимости от типа стабилизатора, составляет от 100 до 250 мм^{-1} при времени усиления от 4 до 7 мин (рис. 2а, б), достигаемая при этом оптическая плотность имеет величину более 2,5. Введение добавки, имеющей окислительную природу (K_2CrO_4), способствует получению на пленке ФТ-М усиленных изображений с высокой разрешающей способностью ($500\text{—}550 \text{ мм}^{-1}$) (рис. 3), причем максимальная величина ее сохраняется независимо от того, введена ли в состав МБП только добавка K_2CrO_4 , это вещество в паре с каким-либо другим стабилизатором или со всеми стабилизирующими добавками вместе. При этом наблюдается заметное смещение

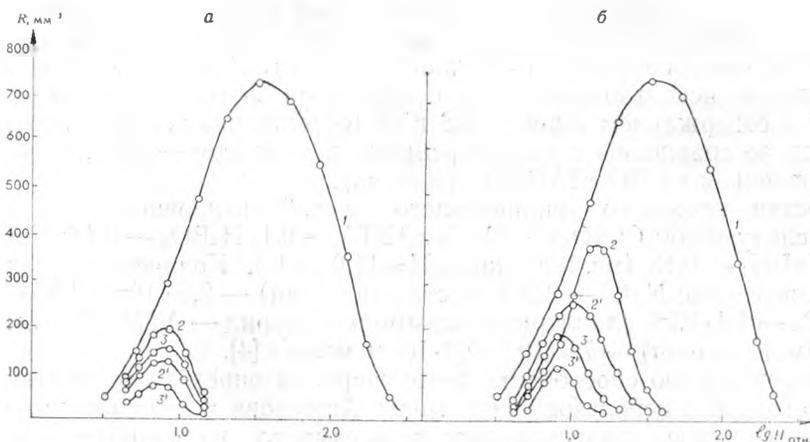


Рис. 2. Зависимость R от $\lg H$ для пленки ФТ-М при проявлении ее в УП-2 (1) и усилении в растворе МБП с добавками на АТМ (2 и 2') и N-окси алкилдиметиламина (3 и 3') (а), цистинна (2 и 2') и NaCl (3 и 3') (б) в течение 4 и 7 мин соответственно

резольвометрических кривых в область больших экспозиций (ср. рис. 1, 2 с рис. 3).

Причиной зависимости разрешающей способности от природы стабилизирующих добавок является, по-видимому, то, что их наличие в усиливающем растворе влияет на закономерности роста в фотографическом материале частиц металла, формирующего изображение. Как показало электронно-микроскопическое исследование [7], при использовании МБП, содержащего АТМ (либо N-окись), цистеин (либо цистин) и NaCl при указанных концентрациях, почти все частицы серебра, наблюдаемые в электронном микроскопе, выполняют функцию центров проявления.

Введение хромат-ионов в состав усиливающего раствора приводит к уменьшению устойчивости мельчайших частиц серебра в МБП, в результате многие из них растворяются и концентрация частиц уменьшается. Кроме того, введение в состав МБП хромат-ионов приводит к образованию более плотного и компактного осадка металлической меди, что также может существенно повлиять на величину разрешающей способности усиленного изображения.

Как можно полагать, растворение мельчайших частиц серебра приводит к уменьшению оптической плотности образующейся при экспонировании слоя фотографической вуали рассеяния настолько, что при усилении ее в растворе МБП не происходит «заплывания» штрихов резольвометрической миры на достаточно высоких пространственных частотах (до 550 мм^{-1}). Следствием этого является значительное увеличение разрешающей способности, а также смещение резольвометрической кривой в область больших экспозиций.

Проведенное в работе измерение среднеквадратичной гранулярности ($\sigma_D \times 1000$) показало, что зависимость $\sigma_D \times 100 / \sqrt{D}$ практически линейна как для изображений, сформированных на пленке ФТ-М только за счет химического проявления, так и за счет усиления в растворах МБП со стабилизирующими добавками и без них. Рост гранулярности с увеличением оптической плотности при усилении соответствует зависимостям, наблюдаемым для полносеребряных материалов, и, следовательно, физическое проявление не приводит к аномальному росту гранулярности изображения.

Таким образом, введение стабилизирующих добавок в состав МБП не только значительно повышает его сохранность и увеличивает время активной работы, но и способствует значительному улучшению качества фотографических изображений, получаемых при его использовании на стадии усиления.

Список литературы

1. Браницкий Г. А., Евтухович И. Н., Рогач Л. П. // Всесоюз. конференц. по процессам усиления в фотографич. системах: Тез. докл. Минск, 1982. С. 279.
2. Биктимиров Р. С., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1980. Т. 25. № 5. С. 282.
3. Бобровская В. П., Гаевская Т. В. Там же. 1983. Т. 28. № 5. С. 354.
4. Бобровская В. П., Гаевская Т. В. Там же. 1984. Т. 29. № 1. С. 5.
5. Вендровский К. В., Вейцман А. И. Фотографическая структурометрия. М., 1982.
6. Кузьмичев А. А., Браницкий Г. А. // Всесоюз. конференц. по фотографич. процессам на основе галогенидов серебра: Тез. докл. Черногоровка, 1983.

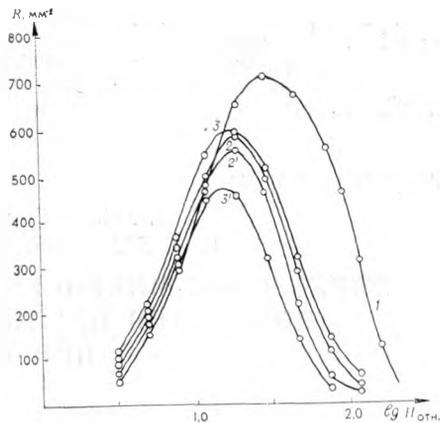


Рис. 3. Зависимость R от $\lg H$ для пленки ФТ-М при проявлении ее в УП-2 (1) и усилении в растворе МБП с добавкой хромат-ионов (2 и 2') и при одновременном введении всех стабилизаторов (3 и 3') в течение 4 и 7 мин соответственно

7. Бобровская В. П., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Свиридов В. В. Электронно-микроскопическое исследование закономерностей осаждения меди на серебряных центрах в медноборогидридном проявителе / Редкол. ж. «Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр.». Минск, 1983. 25 с. Деп. в БелНИИНТИ. 12.03.84. № 861. Бе-Д284.

УДК 541.128(539.25)

С. Н. МАЛЬЧЕНКО, Г. А. БРАНИЦКИЙ,
В. И. ЕРМОЛЕНКО, Ю. Н. ЛЫЧКОВСКИЙ

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР TiO_2 -Pt ПРИ ПРОГРЕВЕ

Поиск путей регулирования дисперсности и термической стабильности катализаторов на носителях — задача большой научной и практической важности. Ранее выполненные исследования [1—6] показали, что процессы агрегации мелкодисперсных частиц палладия и серебра можно в значительной мере замедлить, если такие частицы формировать на поверхности носителей одновременно с пленкой термостойкого оксида, например, при пиролизе в кислородсодержащей атмосфере осажденных на носитель солей труднокристаллизующихся органических кислот, в частности резинатов, с добавками соединений благородных металлов. При использовании ряда термостойких носителей таким образом получены высокостабильные в процессе работы катализаторы реакций окисления и гидрирования [1, 2]. Для изучения структуры и некоторых свойств частиц в пленках металл-оксид их можно наносить на плоские подложки различной химической природы.

В данной работе сопоставляются результаты электронно-микроскопического (ЭМ) исследования поведения при прогреве частиц платины, сформированных на поверхности пленок диоксида титана двумя способами.

Подложками для пленок служили пластинки из стекла, кварца, а также сколы монокристаллов NaCl.

Формирование пленок способом 1 включало нанесение поливом на подложку расчетного количества смеси растворов резината титана и H_2PtCl_6 в третичном бутиловом спирте (ТБС), сушку (80 °С, 1 ч) и прокаливание образцов на воздухе. Для получения пленок способом 2 на подложках вначале формировалась пленка TiO_2 в результате пиролиза осажденного на нее резината титана. Затем на ее поверхность наносился раствор H_2PtCl_6 в ТБС, после чего образцы сушились и прокаливались, как описано выше. Количество TiO_2 на подложке составляло $2 \cdot 10^{-5}$ г/см², что соответствовало толщине пленок около 100 нм, а содержание платины варьировалось в интервале 10^{-7} — $5 \cdot 10^{-6}$ г/см². Часть образцов прогревалась в токе осушенного электролитического водорода, поступавшего из генератора СГС-1.

Препарирование образцов для ЭМ исследования осуществлялось методом углеродных реплик с извлечением поверхностных частиц платины, которые в случае стеклянных и кварцевых подложек отделялись в 18 %-ном растворе HF, а в случае монокристаллов NaCl — в воде. ЭМ снимки и электронограммы получены на приборе ЭМВ-100ЛМ. Средний размер частиц (d_{cp}) и их поверхностная концентрация (ПК) рассчитывались по методике [3].

Электронографическое исследование показало, что пленки TiO_2 и TiO_2 -Pt, прогретые при 450 °С менее 1 ч, не дают дифракционной картины. Прогрев на воздухе 1 ч и более при этой температуре приводит к кристаллизации пленок с образованием анатаза. На электронограммах, полученных с пленок, прогретых при 500 °С (время прогрева 1 ч), видны линии рутила, который становится основным компонентом в пленках, прогретых при 600 °С 1 ч.