

чести и относительное удлинение при разрыве полученных композиций по ГОСТ 11262-80.

Полученные данные свидетельствуют о том, что хлортитантриацилаты позволяют значительно увеличить эластичность наполненных полиэтиленовых композиций при относительно небольшом снижении предела текучести (см. таблицу).

Таким образом, легкодоступные хлортитантриацилаты могут с успехом использоваться вместо алкоксититантриацилатов в качестве аппретирующих агентов для наполненных полиэтиленовых композиций.

Список литературы

1. Михальский А. И. // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. ВИНТИ. 1984. № 19. С. 151.
2. Патент США № 4098758.
3. Ятлух Ю. Г., Суворов А. Л. Способ получения алкилортотитанатов: А. с. 941375. СССР // БИ. 1982. № 25. С. 112.
4. Janga K. L., Banga H. S., Kaushik R. L. // J. Indian Chem. Soc. 1962. V. 39. № 8. P. 531.
5. Семернева Г. А., Суворов А. Л., Самарина Л. А., Алексеева И. Л., Спасский С. С. // ЖПС. 1965. Т. 3. № 6. С. 555.
6. Leger A. F., Haines R. L., Hubleg C. E., Hyde J. C., Sheffer H. // Can. J. Chem. 1957. V. 35. № 8. P. 799.

УДК 771.531.37:778.33

Г. М. КОРЗУН, С. К. РАХМАНОВ, В. И. ГРИГОРЕНКО

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УСИЛЕНИЯ РАДИОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ МЕТОДОМ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ СЕРЕБРА

Для целей совершенствования фотографического процесса на черно-белых галогенсеребряных материалах большой интерес представляет разработанный в последние годы метод некаталитического усиления серебряного изображения, основанный на повышении кроющей способности (КС) серебра, так называемый метод диспергирования серебра (МДС) [1—5].

МДС достаточно универсален и применим для обработки галогенсеребряных материалов самого различного назначения. Однако наиболее эффективен он в случае рентгенотехнических и рентгеновских медицинских пленок. Последнее определяется тем, что в силу больших размеров эмульсионных микрокристаллов в этих материалах, достигающих 0,8 мкм и более, серебро, формирующее в них химически проявленное изображение, обладает низкой КС, которая не превышает 0,2—0,3 м²·г⁻¹ и существенно уступает известному теоретическому пределу (около 5,0 м²·г⁻¹) [6]). В соответствии с нашими данными, применение МДС обеспечивает повышение КС серебра радиографического изображения до 2,6—2,8 м²·г⁻¹. Практически это позволяет увеличить оптическую плотность изображения до 8—10 раз и создает возможность радикального уменьшения содержания серебра в радиографических материалах без ухудшения их сенситометрических и эксплуатационных свойств или сокращения в несколько раз длительности просвечивания при получении штатных радиографических снимков на полносеребряных пленках.

Процесс усиления серебряного изображения по МДС включает две функциональные операции: 1) отбеливание (галогенирование) первичного изображения и 2) восстановление отбеленного изображения. Высокая эффективность МДС при усилении изображения на радиографических материалах вызывает интерес к природе происходящих здесь изменений структуры формирующей изображение твердой фазы. Важная информация о таких изменениях может быть получена благодаря методу просвечивающей электронной микроскопии. Цель данной работы состоя-

ла в изучении с помощью этого метода морфологических изменений, которые претерпевают эмульсионные микрокристаллы в радиографических материалах при обычной химико-фотографической и последующей усиливающей обработке по МДС.

Материал и методика

Объектом исследования служила радиографическая пленка технического назначения Д7 производства фирмы «Агфа-Геверт» (Бельгия), которая широко применяется при контроле изделий энергомашиностроения.

Ступенчатое экспонирование и обычную химико-фотографическую обработку пленки проводили по методике, описанной в [3].

Усиление полученных сенситограмм включало отбеливание серебряного изображения в растворе, содержащем феррицианид калия и галогенид щелочного металла, и восстановление отбеленного изображения в щелочных растворах соли олова (II), содержащих или не содержащих добавку лигандов ионов Ag^+ .

Для электронно-микроскопического препарирования образцов использовалась методика ферментативного разрушения желатины эмульсионного слоя. Для этого образцы пленок размером $0,5 \text{ см}^2$ в пробирках, содержащих 3—6 мл 0,5 %-ного водного раствора амилосубтилина, помещали в термостат при 40°C на 1,5—2 ч. Полученную после центрифугирования и двукратной промывки дистиллированной водой суспензию наносили на медную сеточку. Структуру эмульсионных микрокристаллов и отбеленного изображения исследовали с помощью методики углеродных реплик. Структура химически проявленного и усиленного изображения изучалась при непосредственном просмотре вкрапленных в углеродную пленку частиц серебра. (В работе пользовались электронным микроскопом ЭМВ-100 ЛМ.)

Результаты эксперимента и их обсуждение

Типичная электронно-микроскопическая картина структуры твердой фазы, формирующей радиографическое изображение на различных стадиях химико-фотографической обработки рассматриваемых пленок, и микрофотографии содержащихся в них эмульсионных микрокристаллов показаны на рис. 1, 2.

В состав эмульсионного слоя радиографической пленки Д7 входят кубические микрокристаллы бромида серебра со средним размером около 0,9 мкм (рис. 1, а). После экспонирования пленки на рентгеносенситометре и ее проявления в растворе химического проявителя «Рентген-2» [3] из указанных микрокристаллов формируются компактные серебряные частицы со структурой коротких «нитей» средней толщины несколько более 1 мкм (рис. 1, б). Отбеливание радиографического изображения приводит к формированию из этих серебряных частиц галогенида серебра (хлорида серебра, см. рис. 1, в), структура которых мало зависит от природы галогенирующего агента. Общая форма частиц галогенида серебра хорошо соответствует форме частиц серебра, формирующих химически проявленное изображение. Однако размер частиц галогенида серебра несколько больше, что может быть связано с более высокой плотностью металлического серебра по сравнению с его галогенидами и с тем, что рассматриваемые частицы галогенида серебра не имеют компактной структуры. По существу, они представляют собой агломераты большого числа соприкасающихся мелкодисперсных частиц.

Электронно-микроскопическая картина усиленного изображения определяется составом восстанавливающего раствора, используемого в рамках операции усиления по МДС (см. рис. 2). В тех случаях, когда раствор не содержит добавки лиганда ионов Ag^+ , структура усиленного изображения мало отличается от структуры первичного, химически проявленного изображения (см. рис. 1, б и 2, а). Можно лишь отметить, что

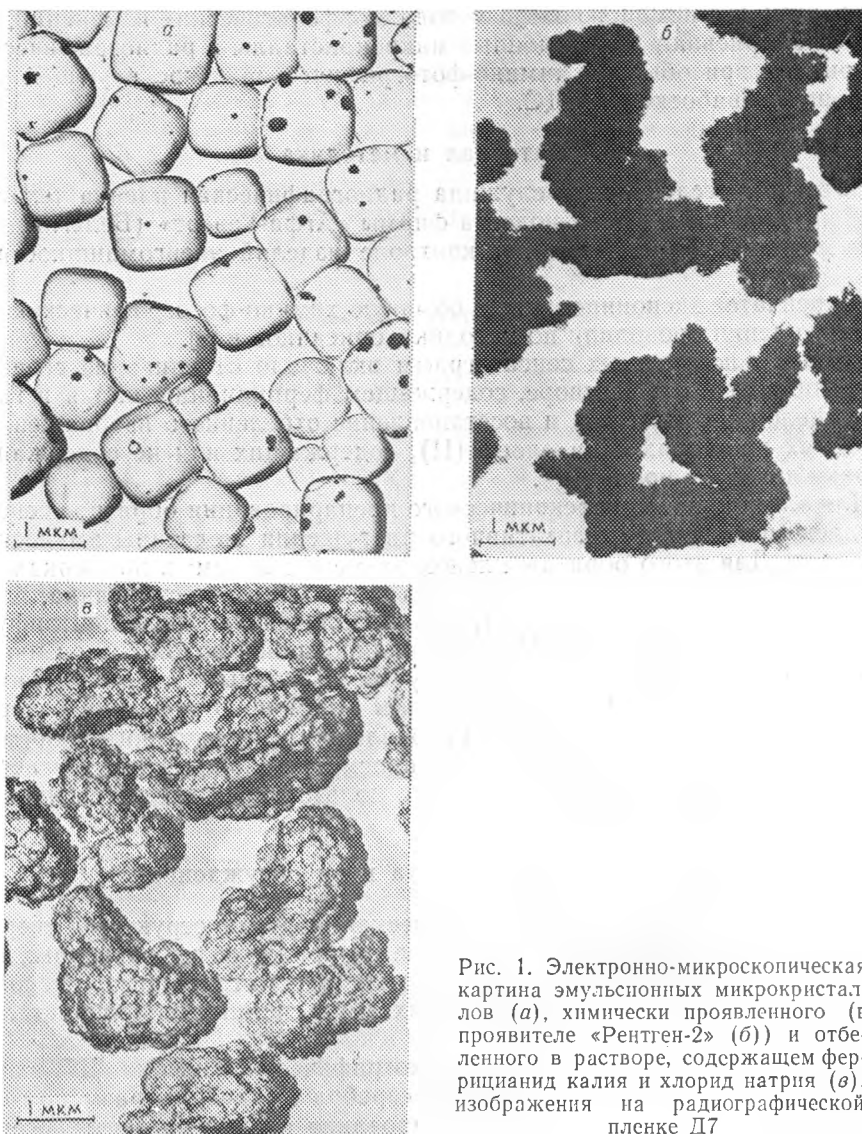


Рис. 1. Электронно-микроскопическая картина эмульсионных микрокристаллов (а), химически проявленного (в проявителе «Рентген-2» (б)) и отбеленного в растворе, содержащем феррицианид калия и хлорид натрия (в), изображения на радиографической пленке Д7

в результате усиления происходит частичное разрушение «нитсевидной» структуры изображения и образование серебряных частиц несколько более правильной формы. В этих условиях усиливающая обработка по МДС приводит не более чем к двукратному увеличению оптической плотности изображения, а само изображение после усиления полностью сохраняет нейтральный тон. Если же лиганды ионов Ag^+ входят в состав восстанавливающего раствора, то усиленное серебряное изображение имеет существенно более мелкодисперсную структуру (см. рис. 2, б). При этом средний размер формирующих изображения серебряных частиц может уменьшаться на два порядка величины и составлять лишь 0,008—0,01 мкм. Предельная степень увеличения оптической плотности изображения достигает здесь 8—10 раз, а усиленное изображение приобретает цветовой тон, отличный от нейтрального. По мере увеличения степени усиления изображения, определяемой составом обрабатываемых растворов, он меняется от темно-коричневого до кирпично-красного. Важно отметить, что в тех случаях, когда степень усиления изображения не является предельной, усиленное по МДС радиографическое изображение состоит из двух фракций серебряных частиц: мелкодис-

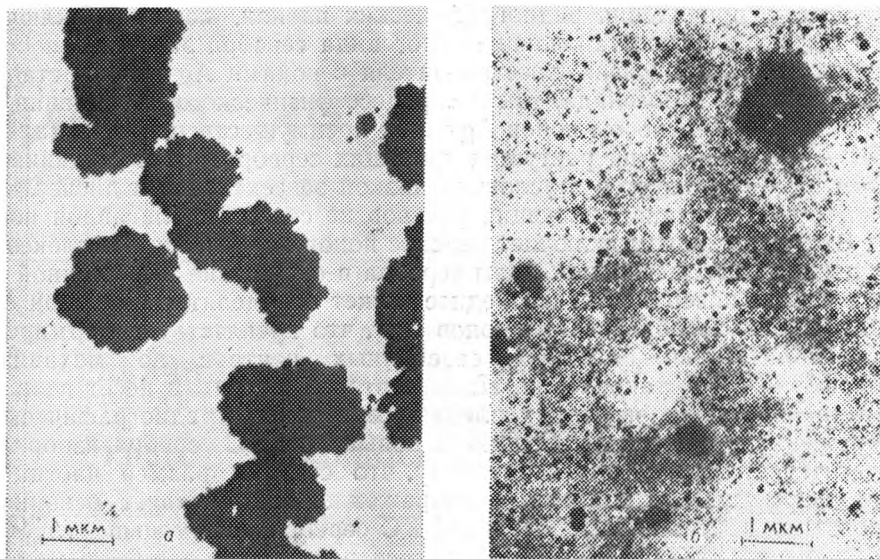


Рис. 2. Электронно-микроскопическая картина серебра, составляющего усиленное по МДС радиографическое изображение на пленке Д7 при использовании восстанавливающего раствора на основе Sn (II) без добавки лигандов ионов Ag^+ (а) и с указанной добавкой (б)

персных частиц с указанным выше размером и крупнодисперсных со средним размером около 0,4—0,5 мкм.

Полученные результаты в соответствии с имеющимися в литературе данными [7] свидетельствуют о том, что в отличие от фототехнических пленок [1] нитевидная структура химически проявленного изображения на радиографических пленках технического назначения выражена слабо и это изображение является достаточно компактным. Такая картина может быть связана с тем, что в силу высокого содержания в проявителе «Рентген-2» сульфита натрия, оказывающего растворяющее действие на галогениды серебра, в процессе проявления в нем радиографических пленок высока доля так называемого «физического проявления через раствор» [8. С. 379]. С другой стороны, квант ионизирующего излучения формирует в эмульсионном микрокристалле множество центров проявления [8. С. 638], что исключает возможность преимущественного проявления отдельных микрокристаллов с участием лишь одного или небольшого числа таких центров.

В варианте обработки серебряного радиографического изображения по МДС с использованием восстанавливающего раствора, содержащего добавку лигандов ионов Ag^+ , предельная степень дисперсности составляющих усиленное изображение частиц серебра не отличается от таковой для усиленного изображения на фототехнических пленках [1]. В полном соответствии с этим КС серебра изображения в условиях его наиболее эффективного усиления по МДС достигает практически одинаковых значений: около $2,6—2,8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ как для радиографических, так и для фототехнических пленок с уменьшенным содержанием серебра. Таким образом, можно считать, что предельные возможности усиления серебряного изображения на галогенсеребряных черно-белых материалах по МДС не только качественно, но и количественно определяются средним размером эмульсионных микрокристаллов.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что так же, как и в случае фототехнических пленок [1], процесс восстановления отбеленного радиографического изображения может протекать по двум механизмам, приводящим к формированию крупнодисперсных (0,4—0,5 мкм) и мелкодисперсных (0,008—0,01 мкм) частиц серебра соответственно. С учетом наблюдаемой электронно-микроскопической картины (см. рис. 1, б и 2, а) можно полагать, что первый механизм не отличается от механизма

химического проявления радиографических пленок, который включает как твердофазное восстановление галогенида серебра за счет непосредственного взаимодействия восстановителя с ионами Ag^+ из кристаллической решетки галогенида, так и «процесс физического проявления через раствор» с переносом ионов Ag^+ и их преимущественным (каталитическим) осаждением на растущих частицах серебра. Этот механизм в чистом виде реализуется в условиях низкой эффективности диспергирования, когда восстанавливающий раствор не содержит лигандов ионов Ag^+ . Второй механизм включает перенос ионов Ag^+ в виде комплексов и выделение мелкодисперсной фазы серебра в отсутствие выраженной каталитической поверхности. Последнее может определяться высокой скоростью комплексообразования ионов Ag^+ , что препятствует формированию каталитически активных серебряных центров по механизму твердофазного восстановления. Именно второй механизм несет главную ответственность за эффект усиления серебряного радиографического изображения в рамках МДС. Резкое повышение КС серебра изображения достигается здесь благодаря тому, что средний размер частиц серебра, формирующих усиленное изображение, соответствует основному требованию достижения предельной КС серебра: он меньше глубины проникновения света в слой серебра, составляющей около 0,026 мкм [6].

Список литературы

1. Браницкий Г. А., Капариха А. В., Лапшина В. В. и др. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 6. С. 37.
2. Браницкий Г. А., Капариха А. В., Рогач Л. П. и др. // Перспективы развития фотографических средств регистрации информации для астрономических наблюдений: Тез. докл. науч. сессии. Душанбе, 1983. С. 36.
3. Браницкий Г. А., Корзун Г. М., Рахманов С. К. и др. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1986. № 1. С. 102.
4. Беленков В. В., Маркварде М. М., Кушнеров А. А. и др. // Здоровоохранение Белоруссии. 1987. № 3. С. 27.
5. Биктимиров Р. С., Капустин В. И., Корзун Г. М. и др. // Дефектоскопия, 1987. № 8. С. 11.
6. Solomon L. R. // J. Phot. Sci. 1970. V. 18. P. 179.
7. Hara H. // J. Soc. Phot. Sci. Technol. Jap. 1979. V. 42. P. 263.
8. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л., 1980. С. 379, 638.