



УДК 771.7.023/024+669.25

Т. М. ЛЕОНОВА, Г. А. БРАНИЦКИЙ

УСИЛЕНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ГАЛОГЕНОСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОСЛОЯХ В КОБАЛЬТОВЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЯВИТЕЛЯХ

К настоящему времени достаточно подробно изучены процессы, лежащие в основе получения на галогеносеребряных материалах различного назначения фотографических изображений из меди и никеля в варианте, предусматривающем обработку таких материалов в растворах физических проявителей (ФП) [1]. Отмечалась также возможность получения на них изображений из кобальта [2], хотя специально этот вопрос сколько-нибудь подробно не изучался.

С учетом более высокой по сравнению с медью и никелем коррозионной стойкости кобальта представлялось интересным изучение особенностей усиления серебряных изображений в кобальтовых ФП.

В работе использовалась серийная пленка Фото-32 и пленка ФТ-ФП (нанос серебра 0,8 г/м²) — малосеребряный аналог фототехнической пленки ФТ-41. Химико-фотографическая обработка пленок после экспонирования включала проявление в проявителе УП-2, фиксирование в тиосульфатном растворе и промывку в воде. Далее, как и при получении медных или никелевых изображений [3, 4], проводилось регалогенирование полученного серебряного изображения в растворе, содержащем феррицианид калия, сульфат натрия и бромид калия [2, 3], после чего следовало кобальтовое ФП. Оптические плотности изображения измерялись на денситометре ЦДФЭУ.

Предварительное исследование показало, что многие из известных растворов металлизации, описанные в [5], содержащие в своем составе хлорид кобальта, малеиновую (янтарную или яблочную) кислоту, гидроксид и борогидрид натрия, оказываются непригодными для усиления слабовидимого серебряного изображения: в них происходит либо растворение конвертированного в галогенид исходного изображения, либо сползание эмульсионного слоя с подложки. Растворение конвертированного серебряного изображения может быть связано с присутствием (или образованием во время приготовления) в растворах кобальтирования компонентов, растворяющих галогенид серебра. Поскольку концентрация щелочи в растворах металлизации в большинстве случаев велика (рН ~ 12—14) и эффективное осаждение кобальта на подложку происходит только при повышенных температурах (до 90—95 °С), их невозможно использовать в фотографических процессах из-за разрушения эмульсионного слоя фотоматериала.

В растворе, содержащем сульфат кобальта, цитрат натрия, сульфат аммония и гипофосфит, из которого в значительно более мягких условиях (рН 9—10, температура 50 °С) хорошо осаждается кобальт на палладиевые центры, сформированные на бумажной или целлофановой подложке [6], серебро изображения на галогеносеребряном материале не обладает каталитической активностью в реакции осаждения кобальта.

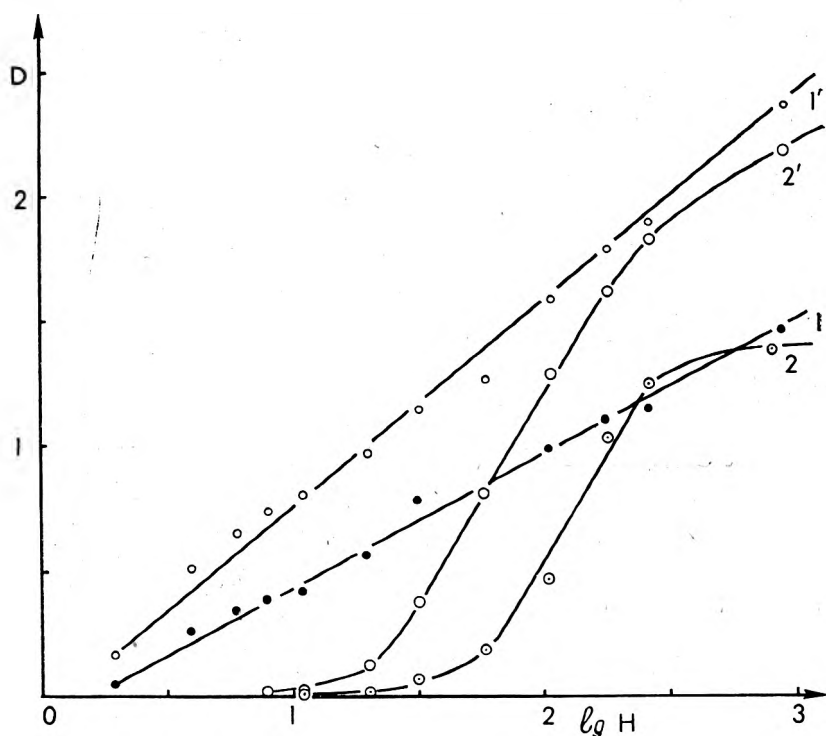


Рис. 1. Характеристические кривые пленок фото-32 и ФТ-ФП после обычного проявления и фиксирования (1, 2) и после дополнительной обработки регалогенированного изображения (1 ч) в проявителе, содержащем CoCl_2 , цитрат натрия, глицин и гипофосфит (1', 2')

Если использовать борогидридные растворы, содержащие комплексы кобальта с этилендиамином и цитрат-ионами [7], а также гипофосфитные растворы, содержащие комплексы кобальта с цитрат-ионами, или с цитрат- и ацетат-ионами, то в них наблюдается лишь восстановление до серебра конвертированного в бромид изображения, на котором кобальт не осаждается (это установлено спектральным анализом). В то же время после указанной обработки изображение приобретает коричневый оттенок и его оптическая плотность заметно увеличивается (рис. 1). Светочувствительность материала ($S_{0,2}$) увеличивается примерно в два раза, контрастность изображения возрастает мало [8].

Отмеченное изменение в сторону улучшения сенситометрических характеристик, по-видимому, обусловлено увеличением дисперсности серебра, образующегося в процессе взаимодействия регалогенированного изображения с восстановителями, входящими в состав кобальтового ФП. Подобное изменение дисперсности частиц серебра, приводящее к увеличению его кроющей способности, а также цвета изображения при обработке галогеносеребряных материалов в растворах фотографических восстановителей отмечалось ранее [9].

Образование активного серебра в реакциях осаждения кобальта* нами наблюдалось при обработке конвертированного в галогенид изображения в щелочных борогидридных растворах, содержащих в качестве лигандов для ионов Co^{2+} этилендиаминтетрауксусную кислоту и аммиак.

Простейший раствор, из которого происходит осаждение кобальта на конвертированное изображение, содержит хлорид кобальта, трилон Б, гидроксид аммония и натрия и борогидрид (раствор 1, см. таблицу). Концентрации компонентов должны быть не ниже указанных в таблице.

* Из борогидридных растворов кобальтирования осаждается сплав кобальта с бором. Количество бора может быть от 1 до 15 % [5, 7].

Составы растворов кобальтовых проявителей

Компо- ненты	Состав раствора, М/л										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11*
CoCl ₂	0,23	0,33	0,25	0,22	0,27	0,22	0,27	0,25	0,30	0,30	0,27
трилон Б	0,22	0,25	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,22	0,20	0,21
NH ₄ OH	0,46	0,57	0,60	0,60	0,65	0,48	0,65	0,58	0,73	0,76	0,51
Na ₄ P ₂ O ₇	—	—	—	0,0058	0,0056	0,0059	—	—	0,0057	0,0057	0,0056
Na ₂ B ₄ O ₇	—	—	—	—	—	—	0,0033	—	—	—	—
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	—	—	—	—	—	—	—	0,030	—	—	—
NH ₄ Cl	—	—	—	—	—	—	—	—	0,096	—	—
NaOH	0,27	0,28	0,24	0,26	0,24	0,26	0,25	0,21	0,29	0,18	0,12
NaBH ₄	0,036	0,036	0,036	0,034	0,033	0,035	0,033	0,035	0,034	0,026	0,032
pH	9,9	9,8	9,75	9,9	9,75	10,15	9,75	9,75	9,95	9,8	9,65

* В состав 11 входит поверхностно-активное вещество ОП-10 (2,44 г/л) или окись алкилдиметиламина (8,1 мл 30 %-ного раствора на л).

Минимальная плотность серебряного изображения (D_{Ag}) на пленке ФТ-ФП, достаточная для осаждения кобальта, равна 0,05. За 15 мин усиления она возрастает до $\sim 0,15^{**}$; плотности $\sim 0,1 \rightarrow 1,2$ увеличиваются до $0,4 \rightarrow 3$ (рис. 2), получается контрастное черное изображение. Светочувствительность материала возрастает в 1,5—10 раз по сравнению с полученной после химического проявления. В отдельных случаях при усилении появляется вуаль (D_v до 0,15—0,20).

При увеличении содержания в ФП хлорида кобальта и соответственно трилона Б и аммиака (состав 2, 3, см. таблицу) плотности серебряного изображения, равные 0,1—0,2, усиливаются незначительно (до $D_{yc} \sim 0,12 \rightarrow 0,25$), в то же время плотности $D_{Ag} = \sim 0,5 \rightarrow 1$ возрастают до $D_{yc} = \sim 0,8 \rightarrow 3$ (см. рис. 2).

При разбавлении раствора ФП состава 1 (см. таблицу) на 25 % количество осаждающегося на серебряное изображение кобальта заметно уменьшается ($D_{Ag} = \sim 0,1 \rightarrow 1,2$ увеличивается до $D_{yc} \sim 0,3 \rightarrow 1,7$). При дальнейшем разбавлении раствора ($\sim$ в 1,5 раза) осаждение кобальта прекращается. Тем не менее плотность серебряного изображения после обработки пленки в таком растворе немного увеличивается (от $\sim 0,1 \rightarrow 1,2$ до $\sim 0,15 \rightarrow 1,4$), что, по-видимому, обусловлено изменением кроющей способности серебра вследствие образования более мелкодисперсных, чем первоначальные, частиц этого металла (см. рис. 1).

Отметим, что осаждение кобальта на серебряное изображение из проявителей 1—3 (см. таблицу) происходит неравномерно. Устойчивость этих растворов невелика (5—40 мин), и процесс усиления трудно-контролируем: кобальт осаждается не только на серебряном изображении, но также выделяется в объеме раствора, иногда на стенках пластмассовой или стеклянной ванны. После разбавления устойчивость раствора снижается: образование кобальта в объеме раствора начинается через 0,5—2 мин после приготовления ФП.

Из [5] известно, что добавление в кобальтовый раствор металлизации буры, солей пиррофосфорной кислоты, хлорида аммония и других существенно изменяет свойства этих растворов, способствуя значительному ускорению восстановления и последующего осаждения кобальта на подложку, активированную палладием. Некоторые из перечисленных в [5] соединений использованы нами в качестве компонентов кобальтового

** D_{yc} — оптическая плотность усиленного изображения, которая складывается из плотности серебряного изображения D_{Ag} и плотности осевшего на это изображение сплава кобальта с бором (D_{Co+B}), т. е. $D_{yc} = D_{Ag} + D_{Co+B}$.

ФП. Оказалось, что в присутствии пирофосфата натрия (состав 4 и 5, см. таблицу) начинают усиливаться плотности серебряного изображения, равные 0,01—0,05 ($D=0,01$ — минимальная оптическая плотность, которую удается зарегистрировать на денситометре ЦДФЭУ). После обработки (15 мин) конвертированного серебряного изображения в кобальтовых проявителях с пирофосфатом натрия (состав 4 и 5, см. таблицу) плотности $D_{Ag}=0,01-0,05$ возрастают до $D_{yc} \sim 0,3-1$, плотности $D_{Ag} \sim 0,1-0,2$ до $D_{yc} \sim 1,1-2$. Контрастность изображения γ увеличивается в 2—4, а светочувствительность в 3—10 раз по сравнению с достигаемой после обычной химико-фотографической обработки материала.

Введение в кобальтовый проявитель буры (состав 7, см. таблицу) приводит к более равномерному осаждению кобальта на все участки серебряного изображения и тем самым улучшает его качество. Однако малые плотности серебряного изображения ($\sim 0,01-0,10$) в проявителях, содержащих буру, усиливаются слабо, плотности же $0,4-1$ увеличиваются до $D_{yc} \sim 1,2-3$ (см. рис. 2). Светочувствительность материала увеличивается примерно в 1,5 раза.

В кобальтовом проявителе, содержащем дополнительно цитрат натрия, серебряное изображение с плотностями 0,01—0,15 вообще не усиливается. Заметное осаждение кобальта происходит только на изображение с плотностями $>0,4$. Они увеличиваются до $D_{yc} \sim 0,7-3$ (см. рис. 2). Усиленное изображение имеет металлический блеск.

Добавление в проявитель моноэтаноламина не приводит к изменению оптической плотности серебряного изображения.

При использовании ФП, содержащих одновременно пирофосфат и

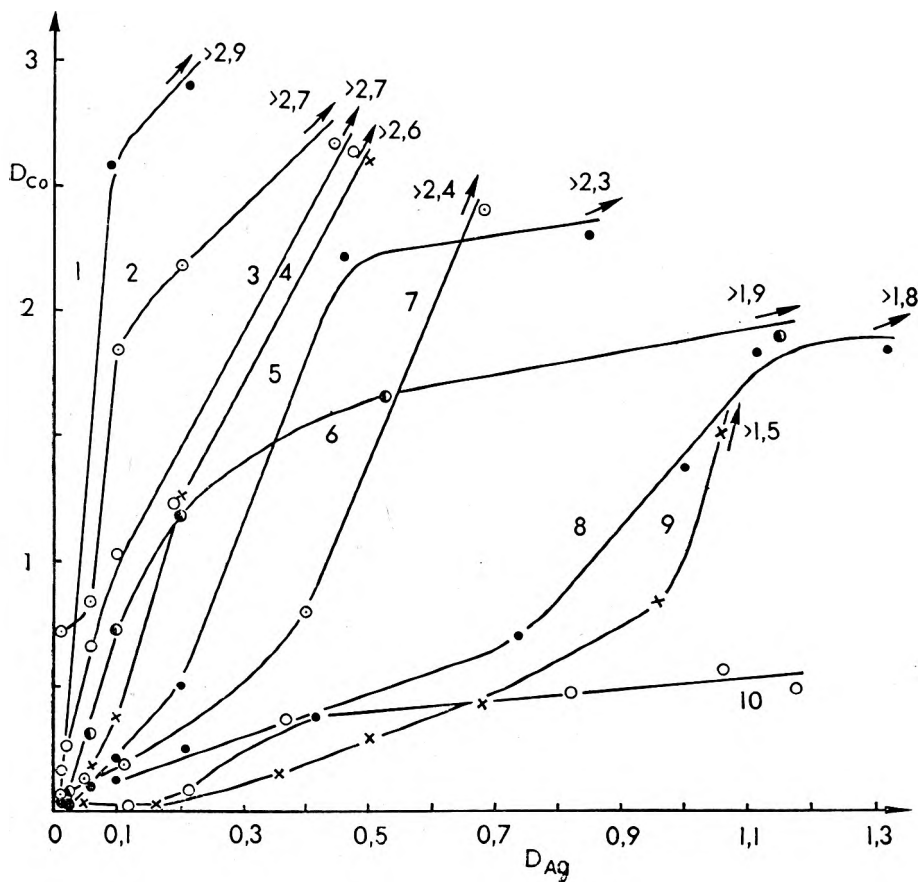


Рис. 2. Изменение оптической плотности серебряных изображений на пленке ФТ—ФП после усиления в течение 15 мин в кобальтовых проявителях различного состава (см. таблицу):

1—11; 2—4; 3—5; 4—1; 5—9; 6—10; 7—7; 8—8; 9—2; 10—6

цитрат натрия (состав 10, см. таблицу), увеличивается количество кобальта, осаждающегося на изображение с $D_{Ag}=0,01-0,1$ (см. рис. 2). В то же время при замене цитрата натрия на хлорид аммония малые плотности изображения усиливаются слабо.

Если в состав проявителя одновременно ввести пирофосфат натрия и поверхностно-активное вещество, например ОП-10 или окись алкилдиметиламина (состав 11, см. таблицу), то кобальт осаждается на серебряное изображение в виде ровного и плотного слоя. В этом случае наиболее значительно усиливается изображение с $D_{Ag}=0,01-0,1$ до $D_{yc} \sim 0,04-2,6$, плотности $>0,1-0,15$ возрастают до $D_{yc} > 3$ (рис. 2).

Таким образом, проведенное исследование показало, что наиболее эффективно осаждение кобальта на конвертированное изображение происходит при комнатной температуре в физических кобальтовых проявителях (рН 9,65—9,90), содержащих соль кобальта, трилон Б, гидроксид натрия и аммония, пирофосфат натрия или пирофосфат натрия и поверхностно-активное вещество и борогидрид. При этом значительно усиливаются малые плотности серебряного изображения, равные 0,01—0,1.

Следует отметить, что осаждение кобальта на серебряное изображение осуществляется лишь в гетерогенной среде, т. е. только в том случае, когда в растворе присутствуют гидроксид кобальта или нерастворившиеся комплексы кобальта. Такие растворы, как и растворы кобальтовых ФП, не содержащие добавок, нестабильны. Спустя 15—60 мин после приготовления кобальт выделяется в объеме проявителя. Если повысить рН до 10,0—10,15 (состав 6, см. таблицу), устойчивости проявителя возрастает до двух и более часов, однако скорость восстановления кобальта на серебре резко снижается и плотности усиленного изображения увеличиваются мало (см. рис. 2).

Наиболее интенсивно осаждение кобальта на конвертированное серебряное изображение происходит в течение первых пяти минут усиления, затем скорость этого процесса снижается. Через 20 мин после приготовления ФП кобальт продолжает осаждаться, однако плотность серебряного изображения возрастает незначительно.

Из рассмотренного материала следует, что оптическая плотность усиленного изображения не во всех случаях может являться простой суммой плотностей серебряного и кобальтового слоя. Вполне вероятно, что при усилении в растворах 4, 5 и 10 (см. таблицу и рис. 2) может происходить вначале увеличение оптической плотности изображения за счет образования более мелкодисперсного, по сравнению с первоначальным, серебра в результате взаимодействия фотослоя с восстановителем, входящим в состав ФП, а уже затем за счет осаждения на нем кобальта. В то же время в растворах 2, 6 и 8 (см. таблицу и рис. 2), хотя и наблюдается увеличение оптической плотности слабого серебряного изображения ($D_{Ag}=0,02-0,5$) за счет осаждения кобальта, однако оно не превышает величины усиления, полученной в тех случаях, когда осаждение этого металла на серебре не происходит (см. рис. 1). Выделить ту часть оптической плотности, которая обусловлена образованием высокодисперсного серебра, из общей величины D_{yc} не всегда представляется возможным.

Возможность увеличения оптической плотности изображения за счет осаждения кобальта может определяться рядом факторов. Так, из сравнения поведения предварительно отбеленного серебряного изображения в кобальтовых ФП следует, что на формирующееся в физическом проявителе серебро влияют присутствующие в растворе комплексы или восстановители, способствуя пассивации или активации поверхности серебряных частиц. С другой стороны, возможность осаждения кобальта может определяться способностью комплексов кобальта и (или) восстановителя адсорбироваться на серебряной поверхности.

Механизм реакций, которые протекают при восстановлении бромид серебра и ионов кобальта, в данной работе не изучался. Однако из полученных данных можно заключить, что одним из решающих факторов

при образовании кобальтового покрытия является состав комплексов в растворе проявителя. По-видимому, наиболее благоприятные условия для образования таких комплексов создаются в растворе, содержащем аммиак и ионы этилендиаминтетрауксусной кислоты. Образованию смешаннолигандных комплексов, по-видимому, способствует также введение в проявитель пирофосфата натрия, буры и др.

Из приведенных данных следует, что плотность регалогенированного серебряного изображения после обработки в кобальтовых ФП может возрастать как за счет увеличения дисперсности серебра, образующегося при восстановлении бромида серебра в ФП, так и за счет осаждения кобальта. Серебро изображения обладает каталитической активностью, обеспечивающей последующее осаждение кобальта на него, только в растворах, содержащих сложные смешаннолигандные комплексы кобальта с аммиаком. При этом наблюдается значительный прирост оптической плотности изображения за счет осажденного кобальта, а также увеличение светочувствительности исходного галогеносеребряного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В. В.—В кн.: Несеребряные фотографические процессы.—Л., 1984 г., с. 242.
2. Свиридов В. В., Сташенков В. Д., Капариха А. В., Рогач А. П., Браницкий Г. А.—Докл. АН БССР, 1980, т. 24, № 2, с. 151.
3. Свиридов В. В., Сташенков В. Д., Капариха А. В., Рогач А. П., Браницкий Г. А. А. с. 678458 (СССР). Способ усиления серебряных фотографических изображений.—Опубл. в БИ, 1979, № 29.
4. Ажар Г. В., Браницкий Г. А., Гаевская Т. В., Свиридов В. В., Цыбульская Л. С., Гершенович А. И., Стефанович В. В. А. с. 1029128 (СССР). Никелевый борогидридный проявитель для галогеносеребряных материалов.—Опубл. в БИ, 1983, № 26.
5. Горбунова К. М., Никифорова А. А., Садаков Г. А., Моисеев В. П., Иванов М. В. Физико-химические основы химического кобальтирования.—М., 1974.
6. Свиридов В. В., Болдырев В. В., Рогач Л. П., Луцкина Т. В. А. с. 388662 (СССР). Способ получения фотографических изображений.—Опубл. в БИ, 1979, № 40.
7. Вальсунене Я. И., Прокопчик А. Ю.—Труды АН ЛитССР. Сер. Б, 1972, т. 1 (68), с. 19.
8. Леонова Т. М., Капариха А. В.—В кн.: Фотографические процессы на основе галогенидов серебра: Тез. докл. Черноголовка, 1983., с. 285; Поляков Ю. С., там же, с. 296.
9. Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса.—Л., 1973 г., с. 347.

УДК 541.127

С. В. ВЯЗОВКИН, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ

О ПРИМЕНЕНИИ КОРРЕЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА В ОБРАТНЫХ ЗАДАЧАХ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Решение обратной кинетической задачи в рамках неизотермической кинетики предполагает нахождение величин кинетических параметров A , E и вида кинетической функции $f(\alpha)$ из основного уравнения неизотермической кинетики:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha). \quad (1)$$

Существуют два основных метода решения уравнения (1): дифференциальный и интегральный, причем каждый из этих методов представлен несколькими вариантами. Как правило, во всех вариантах как интегрального, так и дифференциального методов решения (1), полученные уравнения сводятся к уравнению прямой. Например, дифференциальный метод [1] основан на использовании уравнения:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{f(\alpha) \cdot dT}\right) = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT}, \quad (2)$$

а интегральный метод [2] на уравнении: