

ЛИТЕРАТУРА

1. Pezat M., Tanguy B., Vlasse M., Portier J., Hagenmüller P.— J. Solid State Chem., 1976, v. 18, p. 381.
2. Tanguy B., Pezat M., Portier J.— Mater. Res. Bull., 1971, v. 6, p. 57.
3. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов.— М., 1978.
4. Укше Е. А., Букин Н. Г. Твердые электролиты.— М., 1977.
5. Основные свойства неорганических фторидов: Справочник / Под ред. Н. П. Галкина.— М., 1973.

Поступила в редакцию
30.11.83.

Кафедра физической химии

УДК 771.5+546.851

Г. А. БРАНИЦКИЙ, Т. М. ЛЕОНОВА

О ПРОЯВЛЕНИИ ЭМУЛЬСИОННЫХ ФОТОСЛОЕВ НА ОСНОВЕ ИОДИДА СВИНЦА В МЕДНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЯВИТЕЛЯХ

Скрытое изображение, образующееся при действии УФ [1] или видимого [2] света, в фотослоях, содержащих в качестве светочувствительного вещества микрокристаллы йодида свинца, распределенные в связующем, может быть усилено путем обработки в растворах физических серебряных проявителей. Значительно более интересны возможности проявления скрытого изображения (СИ) на йодидно-свинцовых фотослоях в проявителях, не содержащих дефицитного серебра, например, в медных. В литературе такие данные отсутствуют. Имеются лишь сведения об осаждении меди из физических проявителей на тонкие слои, состоящие из пленки металла (Ag, Cu или Sn), на которую сконденсирована в вакууме пленка йодида свинца [3]. Наши опыты показали, что СИ в йодидно-свинцовых эмульсионных слоях не инициирует осаждение меди из медных физических проявителей, содержащих в качестве восстановителя формальдегид или борогидрид натрия. Визуализация СИ в эмульсионных фотослоях с образованием негативного изображения возможна лишь в растворах, в которых восстановителем служит аскорбиновая кислота [4]. Для получения медного изображения с хорошими фотографическими характеристиками следовало изменить состав и pH проявляющего раствора, поскольку оказалось, что проявление йодидно-свинцовых фотослоев начинается в нейтральном или слабощелочном растворе. Кроме того, обнаружено, что, если СИ проявить в серебряном физическом проявителе до небольших плотностей ($D < 0,1$), то на него уже затем осаждается медь из медного борогидридного проявителя. В связи с этим представлялось целесообразным изучить возможность проявления йодидно-свинцовых фотослоев в медноаскорбиновых проявителях, изменив соответствующим образом их состав, а также возможность получения изображений за счет последовательного проявления слоев в серебряном и медном (борогидридном) проявителях.

Для изучения осаждения меди использовались прозрачные фотослои (оптическая плотность не превышает 0,05), полученные поливом на стеклянные пластинки йодидно-свинцовой эмульсии (0,036 мл/см²), которая готовилась путем обменного взаимодействия ацетата свинца ($5 \cdot 10^{-3}$ М) с йодидом калия в присутствии полимерного связующего — поливинилового спирта и поверхностно-активного вещества ОП-7 (0,4—1,2 г/л) (несенсибилизированные слои). Для увеличения светочувствительности в состав слоев вводилась аскорбиновая кислота (0,04—0,8 г/л) (сенсибилизированные слои).

Экспонирование фотослоев проводилось через трафарет или ступенчатый клин лампами накаливания мощностью 100—300 Вт (освещенность 10^3 — 10^4 лк) в течение 30 с. Оптические плотности измерялись на денситометрах ЦДФЭУ и СР-25М.

Проявление СИ на йодидно-свинцовых фотослоях за счет осаждения меди из медноаскорбинового проявителя происходит уже в том случае, если в проявителе содержится только соль меди (CuSO_4), лиганд, обеспечивающий связывание ионов Cu^{2+} в растворимый комплекс (триэтанолламин) и восстановитель (аскорбиновая кислота). Однако использование в качестве восстанавливающего вещества в проявителе аскорбиновой кислоты оказалось малоэффективным, поскольку начавшееся в этом растворе проявление быстро прекращалось и достигаемые значения оптических плотностей не превышали 0,1.

Из галогеносеребряной фотографии известно, что восстановительные свойства аскорбиновой кислоты заметно улучшаются в присутствии фенидона [5]. Оказалось, что это же явление наблюдается и при проявлении СИ йодидно-свинцовых слоев, однако достигаемые фотографические характеристики оказываются низкими: максимальная оптическая плотность (D_{max}) равна 0,6, светочувствительность ($S_{D_{\text{v}+0,2}}$) — $5,3 \cdot 10^{-6}$ лк $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, плотность вуали ($D_{\text{в}}$) — 0,3.

Введение в проявитель другого лиганда — сегнетовой соли, а также поверхностно-активного вещества ОП-7 и увеличение pH до 4—5 добавлением NaOH приводит к существенному повышению фотографических характеристик слоев: светочувствительность возрастает на порядок до $5,6 \cdot 10^{-5}$ лк $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, D_{max} до 0,8—0,9, вуаль отсутствует.

Значительному возрастанию скорости восстановления меди и последующему ее осаждению на СИ фотослоя при проявлении способствует введение в проявитель хлорида калия и сульфата кадмия. При этом максимальные плотности проявленного изображения достигают 1,5—2,0.

Как видно из приведенных данных, сенситометрические характеристики фотослоев существенно зависят от состава проявителя, используемого для визуализации СИ. Наиболее высокие фотографические характеристики сенсibilизированных фотослоев получаются при проявлении их в течение 25 мин при комнатной температуре в медноаскорбиновом проявителе [6], содержащем в своем составе (г/л): сульфат меди — 61,5; сегнетову соль — 7,7; триэтанолламин — 5,2; ОП-7 — 5,4; KCl — 0,9; $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ — 5,7; NaOH — 3,7; аскорбиновую кислоту — 27,7 и фенидон — 0,5. При этом светочувствительность йодидно-свинцовых слоев достигает $1 \cdot 10^{-5}$ — $7 \cdot 10^{-5}$ лк $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; D_{max} — 1,5—2,5, коэффициент контрастности 0,6—3,5, вуаль отсутствует. Фотографические характеристики несенсibilизированных фотослоев несколько хуже: $S_{D_{\text{v}+0,2}} = 3,5 \cdot 10^{-6}$ лк $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $D_{\text{max}} = 2$, $\gamma = 1,6$, $D_{\text{в}} = 0$.

Если СИ на йодидно-свинцовом слое вначале проявить до небольшой оптической плотности (0,05—0,1), затем возможно дальнейшее усиление этого изображения за счет обработки в борогидридном проявителе. Для получения слабого серебряного изображения использовался метоловый физический проявитель (г/л): метол — 1,6; лимонная кислота — 12,7; AgNO_3 — 20. Далее фотослой обрабатывался 3—5 мин в фиксирующем растворе, содержащем (г/л): $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — 110; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ — 10; NH_4Cl — 10. Для осаждения меди на полученное изображение фотослой после промывания в проточной воде погружался в медный борогидридный проявитель, содержащий (г/л): CuSO_4 — 15,3; трилон Б — 38,7; NaOH — 14,8; NaNH_4 — 10 [7]. Осаждение меди из этого проявителя происходит на все те участки фотослоя, на которых серебряное изображение имеет плотность не ниже 0,05—0,08. Оптическая плотность полученного медного изображения зависит от продолжительности проявления и за 30—40 мин (время, в течение которого устойчив борогидридный проявитель) достигает величины, равной 4 и более. Интересно, что такие большие значения D имеют все участки клина, независимо от оптической плотности усиленного первичного изображения, лежащей в пределах 0,05—0,15.

Существенный прирост оптической плотности за счет осаждения меди на слабое серебряное изображение обеспечивает увеличение светочувствительности фотослоев в 1,5—2 раза: от $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ лк $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для исходных слоев до $7,5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ лк $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ после осаждения меди.

Как следует из приведенных данных, серебряное изображение, полученное на йодидно-свинцовом слое после проявления в кислом (рН 2—2,5) серебряном физическом проявителе, обладает каталитической активностью в реакции осаждения меди. При этом получение качественного усиленного изображения в значительной мере зависит от фиксирующего раствора. Так, если фотослой после проявления в физическом серебряном проявителе обрабатывать в обычном кислом фиксаже, содержащем 20 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 2 % $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, то серебро, формирующее изображение, остается активным при последующем усилении за счет осаждения меди, но при этом значительно усиливается и плотность вуали (до 0,5—0,6). Использование же фиксирующего раствора с хлоридом аммония, состав которого приведен выше, не снижая каталитической активности частиц серебра, практически полностью устраняет вуалеобразование.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о возможности получения медного изображения с высокой оптической плотностью (до 2,5) на йодидно-свинцовых фотослоях путем их непосредственного проявления в медноаскорбиновом физическом проявителе. Однако светочувствительность слоев оказывается невысокой ($7 \cdot 10^{-5}$ лк $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).

Лучшие фотографические характеристики получаются при двухстадийном серебряно-медном проявлении (D_{max} 4 и выше, $S_{\text{ДВ}+0,2}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ лк $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). При этом особенно интересен тот факт, что серебро, формирующее слабое изображение на йодидно-свинцовом слое, характеризуется высокой каталитической активностью в последующей реакции осаждения меди в отличие от серебра, получаемого после проявления и фиксирования AgHal — фотоматериалов [7, 8]. Это дает основание полагать, что и для галогеносеребряных фотослоев могут быть подобраны составы обрабатывающих растворов, которые позволят осуществить непосредственное осаждение неблагородных металлов на серебряное изображение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heuvel W. A., Vanhalst J. E., Brinckman E. M.—Англ. пат., № 1283038(1972).
2. Леонова Т. М., Браницкий Г. А.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1983, № 3, с. 73.
3. Браницкий Г. А., Рахманов С. К., Рагойша Г. А., Свиридов В. А.—Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1977, т. 22, № 6, с. 457; Рахманов С. К., Хвалюк В. Н., Гаевская Т. В., Браницкий Г. А., Макута И. Д.—Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1983, т. 28, № 5, с. 321.
4. Свиридов В. В., Ивановская М. И., Гаевская Т. В., Браницкий Г. А. А. с. 706815 (СССР). Медный физический проявитель.—Опубл. в БИ, 1979, № 48.
5. Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса.—Л., 1973, с. 308.
6. Леонова Т. М., Браницкий Г. А. А. с. 960716 (СССР). Способ получения изображения на светочувствительном материале на основе йодида свинца.—Опубл. в БИ, 1982, № 35.
7. Свиридов В. В., Сташонок В. Д., Капариха А. В., Рогач Л. П., Браницкий Г. А. А. с. 678458 (СССР). Способ усиления серебряных фотографических изображений.—Опубл. в БИ, 1979, № 29.
8. Сердюк Г. И., Сташонок В. Д., Шевченко Г. П., Свиридов В. В., Иванов В. О., Биктимиров Р. С., Калентьев В. К.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 2, с. 5.