

Выводы

При замещении иона Co^{+3} в $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ ионами Ni^{+2} и Cu^{+2} образуются соединения с перовскитной структурой лишь при небольших количествах заместителей ($x \leq 0,2$), и, по-видимому, соответствуют твердым растворам $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}(\text{Cu})_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$. Дальнейшее увеличение содержания никеля и меди приводит к выделению в структуре новых фаз — $\text{NiO}(\text{CuO})$ и типа K_2NiF_4 . Удельные сопротивления полученных материалов несколько возрастают по сравнению с $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$. Температурная зависимость электропроводности для никель-замещенных составов приобретает полупроводниковый характер. Введение меди в $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ позволяет получить прочные и плотные материалы при более низких температурах спекания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Obayashi H., Kudo T., Gejo T.— Jap. J. Appl. Phys., 1974, v. 13, № 1, p. 1.
2. Taguchi H., Shimada M., Koizumi M.— J. Solid State Chem., 1980, v. 33, № 2, p. 169.
3. Толочко С. П., Кононюк И. Ф., Махнач Л. В.— Неорганические материалы, 1981, т. 17, № 6, с. 1031.
4. Nakamura T., Petzow G., Gauckler L. J.— Mater. Res. Bull., 1979, v. 14, p. 649.
5. Голуб А. М., Сидорик Л. С. и др.— Неорганические материалы, 1978, т. 14, № 10, с. 1866.
6. Janguly P., Rao C. N. R.— Mater. Res. Bull., 1973, v. 8, № 4, p. 405.
7. Gopalakrishnan J., Colsmann J., Router B.— J. Solid State Chem., 1977, v. 22, № 2, p. 145.
8. Айзенкольб Ф.— Успехи порошковой металлургии. М., 1969.

Поступила в редакцию
28.09.81.

НИИ ФХП

УДК 77.075

Г. А. БРАНИЦКИЙ, И. Н. ЕВТУХОВИЧ, А. В. КАПАРИХА,
Л. П. РОГАЧ, В. Д. СТАШОНОК

УСИЛЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ГАЛОГЕНИДОСЕРЕБРЯНЫХ МАТЕРИАЛАХ ЗА СЧЕТ ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВОССТАНОВИТЕЛИ

В фотографической практике для усиления слабовидимых изображений на галогенидосеребряных слоях используются различные приемы, например, перевод серебра в окрашенное соединение, осаждение на нем дополнительного количества серебра или какого-либо другого непрозрачного соединения из раствора [1].

В настоящей работе изучена возможность повышения контраста и оптической плотности слабовидимого изображения, получаемого на различных типах серийно выпускаемых фотографических материалов, за счет осаждения на проявленном серебре меди из раствора медного боргидридного проявителя (МБП) [2].

Рассматриваемый способ усиления слабых изображений позволяет регулировать оптическую плотность и контраст в нужных пределах, что расширяет возможность применения этого способа в полиграфии, криминалистике, при реставрации архивных фотографий, изготовлении фотшаблонов и др.

В опытах пользовались серийно выпускаемыми фотопленками, которые условно можно разделить на две группы: I со средней и высокой чувствительностью (Фото-32, Фото-65, Фото-250, Изопанхром-17); II с низкой чувствительностью (мелкозернистые пленки Микрат-Н, ФТ-31, ФТ-ПП, МЗ-ЗЛ).

Для изучения эффекта усиления изображений условия экспонирования, проявления и фиксирования пленок выбирались так, чтобы на сен-

Сенситометрические характеристики серийных фотопленок до и после усиления в МБП*

Тип пленки	Оптическая плотность				Коэффициент контрастности			Светочувствительность			Сенситометрические характеристики пленок при стандартной обработке**			
	$D_{\max}^{\text{исх}}$	$D_{\max}^{\text{ус}}$	$K_y^{0,2}$	$K_y^{0,2}$	$\gamma_{\text{исх}}$	$\gamma_{\text{ус}}$	K_y^T	$S_{0,2}^{\text{исх}}$	$S_{0,2}^{\text{ус}}$	$K_y^{S_{0,2}}$	D_{\max}	γ_{\max}	$\gamma_{\text{рек}}$	$S_{0,2}$
Фото-32	0,8	6	27	10	0,4	9	22,5	6,2	28	4,5	2,8	1,2	0,8	22
Фото-65	0,7	6	14	8	0,3	3,8	13	18	43	2,3	2,3	1,2	0,8	65
I Фото-250	0,8	6	18	8	0,4	6,5	16	58	200	3,5	2,5	1,0	0,8	350
Изопанхром тип 17	1,3	4,9	16	5	0,35	11	31	14	42	3,0	4,3	1,9	1,5	130
Микрат-Н	0,9	6	19	9	0,55	17	31	4	6,4	1,6	3,0	4,0	4,0	2,5
ФТ-31	1,0	5,1	10	6	0,6	4,1	6,8	0,3	1,4	4,8	3,0	3,6	3,2	8
II ФТ-ПП	1,4	6	13	8	1,0	6,8	6,8	0,5	0,9	1,8	3,0	4,5	4,5	0,8
МЗ-ЗЛ	1,0	6	17	7	0,8	6,7	8,4	0,45	1,25	2,8	3,7	3,4	1,8	1,4

* Время усиления 6 мин.

** По литературным данным.

ситограммах значения плотности изображения находились в интервале 0,1—1,3, а значения коэффициента контрастности — 0,4—1,0. Пленки обрабатывали проявителями, рекомендуемыми в справочной литературе. Сенситометрические характеристики серебряного изображения представлены в таблице.

Усилению изображений предшествовала обработка в растворе отбеливателя, содержащего $K_3Fe(CN)_6$ 125 г, KBr 6, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 60 г, H_2O

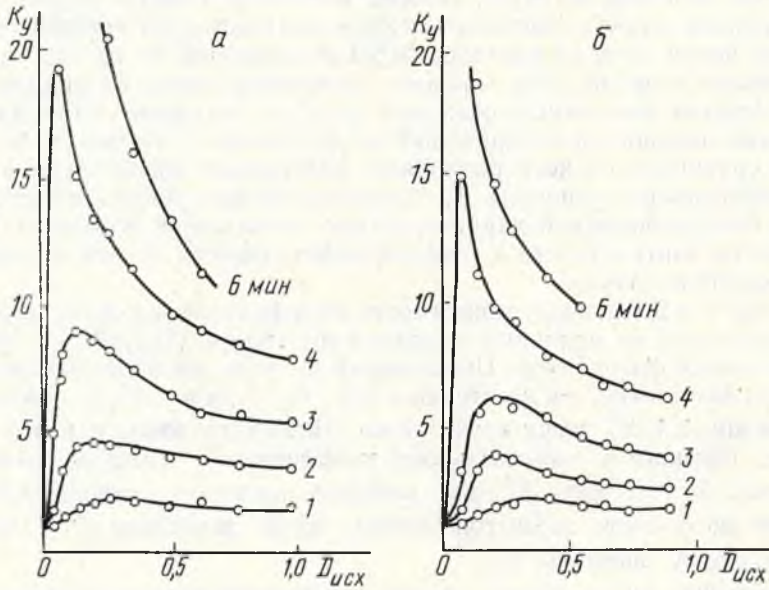


Рис. 1. Зависимость коэффициентов усиления оптических плотностей от величины исходной плотности. Номера кривых соответствуют временам усиления в МБП. Пленки I группы:

а — Фото-32; б — Фото-65

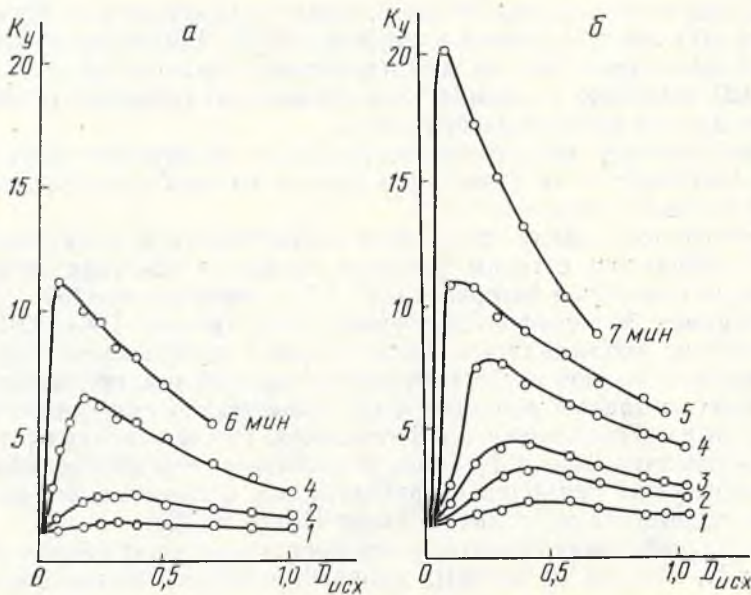


Рис. 2. То же. Пленки II группы:

а — ФТ-31; б — ФТ-ПП

до 1000 мл (полное отбеливание изображений достигалось за 0,5—1,5 мин, контроль визуальный) и промывка в воде.

МБП готовили, смешивая растворы А и Б в соотношении 9 : 1. Раствор А : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 25 г, трилон Б 42, H_3BO_3 22, NaOH 23 г, H_2O до 1000 мл. Раствор Б : NaOH 4, NaBH_4 0,5 г, H_2O до 100 мл.

Раствор А устойчив практически неограниченно, раствор Б — в течение 12—15 дней, рабочий раствор — 25—30 мин.

При обработке в усиливающем растворе галогенид серебра, образующийся при отбеливании изображения, восстанавливается борогидридом до свободного серебра, частицы которого катализируют реакцию восстановления ионов меди из раствора МБП и осаждают ее на частицах металлического серебра. Этот процесс автокаталитичен, благодаря чему представляется возможным осаждать медь до получения максимальных оптических плотностей изображений за достаточно короткое время.

Для сравнения свойств различных материалов воспользуемся понятием коэффициента усиления K_y , представляющего собой отношение величины фотографической характеристики (оптической плотности D , коэффициента контрастности γ , светочувствительности S) после усиления к ее исходной величине.

На рис. 1 и 2 показана зависимость коэффициентов усиления оптических плотностей от величины исходной плотности ($D_{\text{исх}}$)* для четырех исследованных фотопленок. Наибольшая степень усиления наблюдается для исходных плотностей в интервале 0,1—0,3. Для исходных плотностей, превышающих 0,4, K_y^D значительно ниже. Исходя из этого, в качестве показателя, близкого к максимальному коэффициенту усиления оптических плотностей, был выбран K_y^D для исходной плотности, равной 0,2 ($K_y^{0,2}$). Усиление фотопленок характеризовалось также величиной $K_y^{0,8}$, близкой к минимальному значению K_y^D .

Из рисунков видно также, что при увеличении времени усиления для всех пленок наблюдается быстрый рост максимума K_y^D и закономерный сдвиг положения этого максимума в сторону меньших $D_{\text{исх}}$. Различные фотоматериалы существенно различаются как по скорости увеличения K_y^D , так и по расположению максимумов K_y^D при разной длительности усиления.

В таблице приведены сенситометрические характеристики изучавшихся пленок до и после усиления в растворе МБП. Анализ полученной информации показывает, что на всех изучавшихся фотоматериалах применение МБП позволяет с высокой эффективностью повышать оптическую плотность и контрастность изображений.

Степень усиления непрерывно возрастает с увеличением времени обработки материала и за 6 мин практически во всех случаях достигает значений больше 6 при $\gamma = 4—17$.

Как отмечалось, время проявления сенситограмм в химических проявителях выбиралось с таким расчетом, чтобы до усиления оптические плотности находились в интервале 0,1—1,3, а значения $\gamma = 0,4—1,0$. При этом измеримая фотографическая вуаль отсутствовала ($D_0 < 0,01$). Она практически не наблюдалась и после усиления изображений. Светочувствительность образцов после химического проявления, предшествующего усилению по данной методике, была существенно ниже номинальной для каждой из испытывавшихся фотопленок. После усиления в течение 6 мин $S_{0,2}$ увеличивалась в 2—5 раз. В конечном счете светочувствительность большинства фотопленок приближалась к номинальной величине или даже превышала ее (пленки Микрат-Н и Фото-32).

Наиболее эффективно процесс усиления протекает для пленок Фото-32 и Микрат-Н, каждая из которых является наиболее мелкозернистой в

* Зависимость K_y^D от $D_{\text{исх}}$ для других изучавшихся пленок была аналогичной.

своей группе. У пленки Фото-32 с очень высокой эффективностью усиливается D и γ .

Усиление аэрофотопленок (тип 17) характеризуется следующими особенностями: значения $K_y^{0,2}$ и $K_y^{S_{0,2}}$ близки к средним, тогда как K_y^{γ} достигает рекордной величины: выше 30. В то же время $K_y^{0,8}$ находится на самом низком уровне (5) и, следовательно, верхняя часть характеристической кривой имеет невысокий градиент. Светочувствительность значительно ниже номинальной, а D_{\max} не достигает уровня 6 за 6 мин усиления.

Аналогично протекает усиление фотопленки ФТ-31, у которой D_{\max} также не достигает уровня 6, а $S_{0,2}$ — номинальной величины.

Фотопленки Фото-65, Фото-250, ФТ-ПП и МЗ-ЗЛ имеют близкие значения $K_y^{0,2}$ (13—18) и $K_y^{0,8}$ (7—8). Светочувствительность после усиления ($S_{0,2}^c$) близка к номинальной у пленок II группы и несколько ниже (\sim на 30%) у пленок I группы. K_y^{γ} пленок I группы приблизительно вдвое выше K_y^{γ} пленок II группы.

Таким образом, при медном борогидридном усилении весьма отчетливо проявляются индивидуальные различия фотоматериалов. По-видимому, процесс усиления зависит, по крайней мере, от нескольких факторов: толщины эмульсионного слоя, отношения веса галогенида серебра к количеству желатина, величины микрокристаллов галогенида серебра, условий химического проявления, состава добавок и примесей, находящихся в эмульсионном слое и др.

Полученные данные имеют практическую ценность при использовании усиления физическими проявителями. Роль отдельных факторов может быть выяснена при дополнительном исследовании с использованием не серийных, а специально изготовленных образцов пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кириллов Н. И. Основы процессов обработки кинофотоматериалов.— М., 1977, с. 288.
2. Свиридов В. В., Сташенок В. Д., Капариха А. В., Рогач Л. П., Бранецкий Г. А. А. с. 678458 (СССР). Способ усиления серебряных фотографических изображений.— Опул. в БИ, 1979, № 29, с. 182.

Поступила в редакцию
08.06.81.

НИИ ФХП

УДК 547.451.5

И. Г. ТИЩЕНКО, П. М. МАЛАШКО, М. Ф. ШИМКО

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ 3,5-ДИАЛКИЛ-2-ЦИКЛОГЕКСЕН-1-ОНОВ И ИХ ЭПОКСИДОВ С ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ

Известно, что S -алкил(арил)тиогликолевые кислоты и их производные обладают рострегулирующей [1], фунгицидной [2] активностью, повышают стабильность полимеров [3].

С целью синтеза потенциальных биологически активных веществ, относящихся к производным S -циклогексилтиогликолевой кислоты, и в продолжение работ [4,5], мы исследовали реакцию тиогликолевой кислоты с 3,5-диалкил-2-циклогексен-1-онами (Ia, б) и их эпоксидами (IV, V).

Оказалось, что 3-метил-5-этил-4-этоксикарбонил-2-циклогексен-1-он (Ia) и 3-метил-5-этил-2-циклогексен-1-он (Iб) легко присоединяют по двойной связи в β -положение тиогликолевую кислоту, образуя 3-карбоксиметилтио-3-метил-5-этил-4-этоксикарбонилциклогексан-1-он (II) и 3-карбоксиметилтио-3-метил-5-этилциклогексан-1-он (III) соответственно.