

нием эффективности захвата фотодырок в присутствии этих веществ, поскольку известно, что вода сама является достаточно эффективным акцептором фотодырок и квантовый выход процесса ее фотоокисления на TiO_2 может быть близким к 1 [6].

Принимая во внимание известную [7] способность ряда веществ (формальдегид, этанол, лимонная и муравьиная кислоты, соли Sn (II) и др.) окисляться по механизму, обеспечивающему удвоение фототока за счет инжекции электронов в зону проводимости TiO_2 из неустойчивых первичных продуктов фотоокисления, обладающих высокой восстановительной способностью, можно предположить, что химическими сенситизаторами TiO_2 являются вещества, претерпевающие при облучении фотохимические превращения аналогичного типа. Справедливость предложенного объяснения эффекта химической сенситизации TiO_2 -слоев может быть доказана путем идентификации указанных промежуточных продуктов фотоокисления. Исследование в данном направлении проводится нами в настоящее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Сенситизированный фотоэффект.—М., 1980, с. 9.
2. Пат. США № 3861919, 1972.
3. Кулак А. И., Соколов В. Г., Свиридов В. В., Пахомов В. П., Щукин Г. Л.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1979, № 3, с. 3.
4. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Соколов В. Г. А. с. № 636579 (СССР). Фотографический материал.—Опубл. в БИ, 1978, № 45.
5. Браницкий Г. А., Воробьева Т. Н., Данильченко Е. М. и др. Тез. докл. Всес. конф. по процессам усиления в фотогр. системах регистрации информации. Минск, 1981, с. 248.
6. Desplait J. L.—J. Appl. Phys., 1976, v. 47, № 11, p. 5102.
7. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела.—М., 1980, с. 354.

Поступила в редакцию
04.03.82.

НИИ ФХП

УДК 77.023.741

Г. К. ЛЕВЧУК, Г. В. АЖАР,
Р. С. БИКТИМИРОВ, Б. С. ФИШБЕЙН

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАБОТКИ МАЛОСЕРЕБРЯНЫХ ПЛЕНОК В ПРОЯВЛЯЮЩЕ-ФИКСИРУЮЩИХ РАСТВОРАХ

Одна из особенностей обработки фотоматериалов в проявляюще-фиксирующих растворах (монованнах) состоит в том, что оптимальные значения фотографических характеристик (ФХ) достигаются лишь при определенном (оптимальном) составе монованны для разных типов фотоматериалов [1]. Более того, как показали наши опыты, монованны для обработки фотослоев с обычным нанесением серебра [2] непригодны для их малосеребряных аналогов.

Цель данного исследования — определить степень и характер влияния основных компонентов монованны, а также содержания серебра в фотослое на ФХ малосеребряной пленки и выяснить условия достижения оптимальных значений ФХ пленки в варианте с усилением слабых серебряных изображений в медноборогидридном физическом проявителе (МБФП).

Поставленную задачу решали с помощью математического планирования эксперимента [3]. Опыты проводили на малосеребряной фототехнической пленке, изготовленной по методике [4]. Экспонированные образцы пленки обрабатывали при $20,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение удвоенного времени осветления эмульсионного слоя ($\tau_{\text{осв}}$) в монованне, содержащей фенидон, гидрохинон, Na_2SO_3 , NaOH , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, бензотриазол и тиосалициловую кислоту. Далее слабое серебряное изображение конвертирова-

лось в AgBr в растворе $K_3[Fe(CN)_6]$ и KBr и усиливалось в течение 2 мин в МБФП по методике [5].

Применение метода факторного планирования эксперимента позволило представить математическую модель исследуемой системы в виде уравнения регрессии

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5, \quad (1)$$

где независимыми переменными были приняты концентрации компонентов монованны, г/л: фенидон/гидрохинона, $x_1(x_1^0 = 1,25/17,5; \Delta x_1 = 0,75/10,5)$; щелочи, $x_2(x_2^0 = 17,5; \Delta x_2 = 7,5)$; бензотриазола, $x_3(x_3^0 = 0,4; \Delta x_3 = 0,4)$; тиосульфата натрия, $x_4(x_4^0 = 32,5; \Delta x_4 = 27,5)$; а также содержание серебра в слое, г/м², $x_5(x_5^0 = 0,84; \Delta x_5 = 0,08)$. В качестве параметров оптимизации приняты следующие фотографические показатели: светочувствительность, y_1 ; максимальная оптическая плотность, y_2 ; коэффициент контрастности, y_3 и оптическая плотность вуали, y_4 .

В результате статистической обработки данных эксперимента получены математические модели в виде следующих уравнений регрессии:

$$y_1(S_{0,2+D_b}) = 0,82 - 0,17x_3 - 0,42x_4 + 0,14x_5; \quad (2)$$

$$y_2(D_{\max}) = 2,34 - 0,28x_3 - 0,34x_4 + 0,55x_5 + 0,14x_1x_2 + 0,26x_1x_5 - 0,11x_4x_5. \quad (3)$$

$$y_3(\gamma) = 2,06 + 0,24x_4 - 0,27x_5; \quad (4)$$

$$y_4(D_b) = 0,64 - 0,15x_3 - 0,53x_4 + 0,4x_5 - 0,4x_4x_5. \quad (5)$$

Из соотношения коэффициентов при независимых переменных следует, что содержание серебра в слое является одним из факторов, наиболее влияющих на ФХ пленки, причем уменьшение его существенно снижает как чувствительность пленки, так и максимальные оптические плотности. Столь сильная зависимость ФХ пленки от наноса серебра хорошо согласуется с экспериментально полученными результатами о непригодности для малосеребряных пленок монованн, предназначенных для обработки традиционных галогенидосеребряных фотоматериалов того же типа.

Снижение ФХ пленки при уменьшении наноса серебра можно компенсировать за счет оптимизации концентраций ряда компонентов монованны, в частности, тиосульфата натрия. Рост $S_{0,2+D_b}$, $D_{\max}$, D_b с уменьшением концентрации тиосульфата натрия можно объяснить падением скорости растворения галогенида серебра; время проявления при этом возрастает [1].

Таким образом, каждому значению наноса серебра можно найти оптимальный состав монованны, обеспечивающий наилучшие фотосвойства малосеребряной пленки.

Поиск оптимального содержания компонентов монованны применительно к пленке с наносом серебра 0,76 г/м² проводился шаговым методом Бокса — Уилсона. Опыты крутого восхождения были спланированы с учетом коэффициентов при независимых переменных в уравнении (2). Задача решалась с ограничением по вуали ($D_b \leq 0,01$). Оптимальным оказался следующий состав монованны, г/л: фенидон 1,3; гидрохинон 18; щелочь 18; тиосульфат натрия 39; бензотриазол 0,4; сульфит натрия 80. Введение в состав монованны добавки тиосалициловой кислоты в количестве 0,5 г/л увеличило стабильность системы с 15 мин до 4—5 ч. При этом предотвращалось образование дихроической вуали и лишь незначительно снижалась чувствительность пленки.

В таблице приведены фотографические показатели пленки после монованной и двухванной обработки с последующим усилением в МБФП. Как следует из данных, приведенных в таблице, монованная обработка пленки в варианте с последующим усилением слабых серебряных изображений в МБФП имеет ряд преимуществ по сравнению с двухванной: достигаются более высокие значения $S_{0,2+D_b}$, уменьшаются число операций и время обработки.

Сравнение ФХ малосеребряной пленки (нанос серебра 0,76 г/м²), усиленной в МБФП после монованной и двухванной обработки

ФХ пленки при $\gamma = 6$	Сбор обработки пленки	
	монованный	двухванный
$S_{0,2+D_b}$, лк ⁻¹ ·с ⁻¹	0,28	0,27
$D_{\max}$	3,0	3,0
Db	0,01	0,01
τ усиления, мин	5	6

Интересно отметить, что усиление изображения, полученного монованной обработкой пленки после экспонирования, происходило более эффективно, чем после двухванной обработки. Это можно объяснить различной структурой частиц проявленного серебра, полученных монованной и двухванной обработкой [6] и, следовательно, его различной каталитической активностью по отношению к реакции осаждения меди из раствора МБФП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Haist G. Monobath Manuel. — N.-Y. — London, 1969.
2. Кириллов Н. И. Основы процессов обработки кинофотоматериалов. — М., 1977.
3. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. — М., 1971.
4. Биктимиров Р. С. и др. — Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1980, т. 25, с. 282.
5. Свиридов В. В., Сташенок В. Д., Капариха А. В., Рогач Л. П., Браницкий Г. А. А. с. 678458 (СССР). Способ усиления серебряных фотографических изображений. — Оpubл. в БИ, 1979, № 29, с. 182.
6. Newman A. A. — J. Phot. Sci., 1967, v. 15, p. 124.

Поступила в редакцию
30.11.81.

НИИ ФХП, КазНИИтехфотопроект

УДК 547.823. + 547.818.1

А. М. ЗВОНОК, А. П. ЛУГОВСКИЙ, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ

СТЕРЕОХИМИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ 3-ОКСИ-4-ПИПЕРИДОНОВ И ИХ ЭФИРОВ

При восстановлении стереоизомерных 3-окси-4-пиперидонов (Ia, IIa) боргидридом натрия образуются смеси диастереомерных диолов, количественное соотношение которых определяется пространственной ориентацией гидроксильной группы [1]. Так, при восстановлении 3е-окси-4-пиперидона (Ia) количественное соотношение 3е, 4е-диола (III) и 3е, 4а-диола (IV) составляет 90 : 10 соответственно, а при восстановлении 3а-окси-4-пиперидона (IIa) соотношение 3а, 4е-диола (V) и 3а, 4а-диола (VI) составляет 52 : 48 соответственно.

С целью разработки препаративного метода синтеза индивидуальных 3,4-диоксипиперидинов с заданной конфигурацией вторичной гидроксильной группы у С-4 в настоящем сообщении нами изучено восстановление стереоизомерных 3-ацетокси-4-пиперидонов (Iб, IIб) и 3-триметилсилилокси-4-пиперидонов (Iв, IIв) боргидридом натрия, а также взаимодействие 3-окси-4-пиперидонов (Ia, IIa) с трет-бутилмагнийхлоридом.

Установлено, что при восстановлении пиперидонов (Iб, в) боргидридом натрия образуются смеси 3е, 4е-диола (III) и 3е, 4а-диола (IV), количественное соотношение которых составляет 90 : 10 и 85 : 15 соответ-