

Е. М. ДАНИЛЬЧЕНКО, В. В. СВИРИДОВ

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЩЕННЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ФОТОСЛОЯХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

В опубликованных ранее работах [1—4] достаточно подробно изучен негативный фотографический процесс на прозрачных палладийсодержащих фотослоях с использованием физического бессеребряного проявления. Исследование, результаты которого изложены в данной статье, указывает на возможность получения на одних и тех же образцах палладийсодержащих фотослоев как негативных, так и обращенных изображений.

Принцип получения обращенных изображений на этих слоях основан на дезактивации центров скрытого изображения при использовании соответствующей обработки фотослоя, приводящей к тому, что скорость проявления экспонированных участков становится значительно меньше скорости проявления неэкспонированных участков слоя.

В [5] установлено, что при длительном экспонировании бумажных палладийсодержащих фотослоев, проявляемых в никелевом и кобальтовом физических проявителях, наблюдается явление соляризации. Интенсивное вуалеобразование с параллельным уменьшением каталитической активности палладиевых центров скрытого изображения наблюдалось для прозрачных и бумажных палладийсодержащих фотослоев при их прогреве ($t \geq 100^\circ \text{C}$) до и после экспонирования [4]. В последнем случае наблюдаемый эффект послужил основанием для получения позитивных изображений при никелевом физическом проявлении. Явление, аналогичное прогреву слоев, наблюдается и при обработке их в растворах восстановителей — гипофосфита или формальдегида, когда происходит не только интенсивное образование вуали, но и частичное обращение проявленного изображения [4]. Результаты исследования, рассмотренные в [4], использовались в данной работе для получения обращенных изображений.

Исследовавшиеся палладийсодержащие фотослои готовились по обычной методике [1] путем полива раствора, содержащего PdCl_2 и $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, распределенных в среде поливинилового спирта. Содержащие палладия и железа в слое в составе соответствующих соединений (мольное отношение 1:1) составляло $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2$. Полученные фотослои экспонировались полным спектром ртутно-кварцевой лампы ДРТ-375 через стеклянный оптический клин. Такие слои при непосредственном проявлении в никелевом гипофосфитном проявителе дают в зависимости от состава используемого проявителя и условий проявления как очень контрастные, так и полутоновые негативные изображения, свойства которых подробно изучены [3].

Эффект обращения на этих слоях, как было установлено нами, наблюдается, если экспонированный фотослой перед проявлением в никелевом гипофосфитном проявителе промыть в слабощелочном растворе формальдегида. Характерно, что такая обработка фотоматериала обеспечивает образование обращенного изображения с малой величиной вуали или даже при практически полном ее отсутствии. Можно полагать, что обработка экспонированного слоя щелочным раствором формальдегида приводит к образованию на экспонированных участках слоя достаточно крупных частиц палладия, которые имеют существенно меньшую каталитическую активность по сравнению с первоначальными фотолитическими частицами и поэтому уже не способны катализировать процесс осаждения никеля из раствора проявителя. Одновременно идет восстановление ионов Pd^{2+} на незасвеченных участках слоя, а образующиеся при этом палладиевые центры вуали обладают каталити-

ческой активностью в реакции осаждения никеля из раствора проявителя.

В серии систематических опытов обработка слоев после экспонирования проводилась в течение 30 с в щелочных растворах формальдегида различной концентрации (отношение мольных концентраций $\text{CH}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{CO}_3$ находится в пределах от 3:1 до 3:3 и от 1:1,5 до 4:1,5). Установлено, что лучшие по качеству позитивные изображения при минимальной оптической плотности вуали ($D_0=0,02$) и приемлемом значении оптической плотности изображения получаются при использовании раствора, содержащего 0,3 М CH_2O и 0,2 М Na_2CO_3 . Увеличение времени выдерживания экспонированного фотослоя в таком растворе от 30 до 240 с (время проявления было постоянным 15 мин) приводит (рис. 1) к росту всех фотографических характеристик. Величина светочувствительности достигает своего максимального значения при обработке в течение 2 мин, возрастая при этом от 6 отн. ед. (при 30 с обработки) до 18 отн. ед. (при 120 с обработки). Максимальная оптическая плотность за время обработки фотослоя в указанном растворе от 30 до 90 с изменяется от 1,0 до 1,8. Дальнейшее увеличение времени обработки приводит к падению $S_{\text{отн}}$ и D_{max} .

Коэффициент контрастности в отличие от D_{max} и $S_{\text{отн}}$ возрастает непрерывно от 0,6 до 1,8 с увеличением времени обработки фотослоя от 30 до 240 с. Параллельно наблюдается и повышение оптической плотности вуали, которая становится заметной при 60 с обработки ($D_0=0,1$) и достигает значения 0,3 при 240 с.

Образование вуали в позитивных палладийсодержащих фотослоях можно приписать осаждению при проявлении никеля на экспонированных участках, причем центрами проявления могут быть, с одной стороны, фотолитические частицы палладия, которые не полностью потеряли свою каталитическую активность в процессе обработки в слабощелочном растворе формальдегида, а с другой — частицы палладия, образовавшиеся вследствие действия восстановителя на ионы Pd^{2+} (вероятно, именно такие центры и обуславливают рост вуали при увеличении времени обработки в растворе восстановителя — формальдегида).

На рис. 2 сравниваются фотографические свойства фотослоев при получении на них негативных и позитивных изображений. Как установлено, абсолютная чувствительность фотослоев ($S_{0,2}^{-1}$) в случае позитивного варианта проявления в пять раз меньше чувствительности тех же слоев при негативном проявлении (10^{-1} Дж/см²).

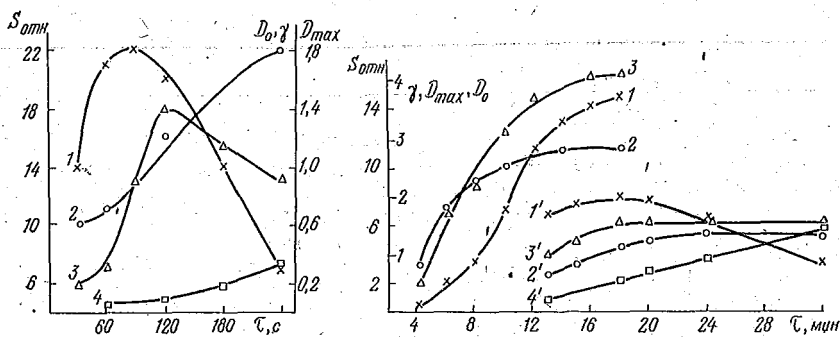


Рис. 1. Зависимость фотографических характеристик от времени обработки в слабощелочном растворе формальдегида с последующим никелевым проявлением:

1 — D_{max} ; 2 — γ ; 3 — $S_{\text{отн}}$; 4 — D_0

Рис. 2. Зависимость фотографических характеристик от времени проявления в никелевом проявителе для негативного (1, 2, 3, 4) и позитивного (1', 2', 3', 4') слоев перед проявлением обрабатывали в растворе, содержащем 0,2 М Na_2CO_3 и 0,3 М CH_2O вариантов проявления:

1 и 1' — $S_{\text{отн}}$; 2 и 2' — γ ; 3 и 3' — D_{max} ; 4' — D_0

Интересно при этом отметить, что при получении обращенного изображения увеличение времени проявления не ведет к постепенному росту величины светочувствительности, как это наблюдается в случае негативного варианта проявления, когда за время проявления от 4 до 18 мин величина светочувствительности возрастает в 30—40 раз, достигая своего предельного значения. При получении позитивного изображения с ростом времени проявления от 13 до 18 мин происходит очень незначительное увеличение $S_{\text{отн}}$, а дальнейшее проявление ведет к уменьшению светочувствительности в 2—2,5 раза. Такое уменьшение светочувствительности, вероятно, связано с проявлением частично дезактивированных частиц палладия, характеризующихся большим индукционным периодом катализируемого ими восстановления ионов Ni^{2+} .

Полученные обращенные изображения характеризуются небольшой величиной коэффициента контрастности и максимальной оптической плотности, которые незначительно повышаются ($\gamma=0,8\text{--}1,3$, $D_{\text{max}}=1,0\text{--}1,6$) с ростом времени проявления. В то же время негативные изображения, которые можно получить на изучавшихся слоях, отличаются большой величиной оптической плотности ($D_{\text{max}}=3\text{--}4$) и высокий контраст ($\gamma=2\text{--}3$).

Следует отметить, что в данной работе не ставилась задача добиться предельного значения как светочувствительности, так и плотности при получении обращенных изображений, и, можно полагать, что дальнейшее исследование в этом направлении позволит выявить пути и возможности повышения этих характеристик.

Рассматриваемый подход в получении позитивных изображений может оказаться полезным и применительно к более чувствительным фотослоям, содержащим гетерогенный сенсibilизатор, а также для избирательного осаждения металлов на различные подложки в варианте, когда осаждение происходит на неэкспонированные участки подложки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саржевская Е. М., Сташенок В. Д., Свиридов В. В., Болдырев В. В.—Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1972, т. 17, с. 382.
2. Саржевская Е. М., Сташенок В. Д., Свиридов В. В.—Тез. докл. на I Всесоюзной конференции по необычным и бессеребряным процессам, ч. 2. Киев, с. 194.
3. Данильченко Е. М., Свиридов В. В.—Деп. ВИНТИ, № 220—77, 20.01.77.
4. Данильченко Е. М., Свиридов В. В.—Деп. ВИНТИ, № 219—77, 20.01.77.
5. Луцкина Т. В., Свиридов В. В.—Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1973, № 3, с. 45.

Поступила в редакцию
21.06.79.

Кафедра неорганической химии

УДК 541.183.2

И. В. СТАНКЕВИЧ, О. Р. СКОРОХОД

СОРБЦИЯ ФЕНОЛА И АНИЛИНА ИОНИТОМ АП-2-8П ИЗ РАСТВОРОВ БРОМИДОВ РАЗЛИЧНОЙ ИОННОЙ СИЛЫ

В работе [1] показано, что на сорбцию фенола анионитом АП-2-8П из растворов LiCl , NaCl , MgCl_2 и AlCl_3 наряду с другими факторами существенно влияет также электростатическое взаимодействие между гидратированными катионами соли и гидратированными молекулами фенола, преимущественной ориентацией молекул воды в гидратных оболочках которых будет ориентация отрицательными концами диполя наружу. Такого рода взаимодействие наиболее четко прослеживается в случае катионов с большой плотностью заряда (Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) и молекул слабых электролитов, имеющих избыток отрицательного заряда на ароматическом ядре.