

ЛИТЕРАТУРА

1. Kosar J. Light-sensitive systems: chemistry and application of nonsilver halide photographic processes. N. Y.—L., Sydney, J. Wiley A. S., Inc., 1965.
2. Сыркин В. Г. Химия и технология карбонильных материалов. М., «Химия», 1972.
3. Dodson G. R. The mechanism of photochromism in metal carbonyl solutions.—“J. Phys. Chem.”, 1965, vol. 69, p. 677.
4. Р. Френсис. Система фотокопирования на основе карбониллов тяжелых металлов.— Пат. США, № 3345230, кл. СОЗс, заявл. 5.IV. 65 г. опубл. 1969.
5. Ерошкин В. И., Маккаев А. М., Горунов В. И., Фоменко М. Г. Способ получения фотографических изображений.— Авт. свид-во, № 555367, БИ, 1977, № 15.

Поступила в редакцию 9 сентября 1977 г.

УДК 772.293 : 77.023.41

В. И. ЕРОШКИН, А. С. ТРОФИМОВ

(Новосибирск)

ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ФИЗИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ ОТ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ ПРОЯВИТЕЛЯ

Фотографические процессы с физическим проявлением (*PD*-процессы) в последние годы являются предметом широкого исследования. Отмечается [1, 2], что имеются резервы повышения фотографической чувствительности *PD*-процесса, значительно уступающего в этом отношении классическому фотографическому процессу. Один из путей повышения фотографической чувствительности — повышение эффективности процесса физического проявления, в частности при использовании активных физических проявителей. При изучении физических проявителей (ФП) в качестве их основной характеристики рассматривают скорость проявления [3, 4]. Из данных работы [2] следует, что по скорости физического проявления нельзя однозначно судить о фотографической чувствительности ФП. Так, составы, проявляющие с максимальной скоростью, по чувствительности уступают более медленно работающим ФП.

Кроме того, повышение эффективности *PD*-процессов за счет увеличения активности ФП невозможно без изучения и учета селективности проявителей. Если в классических фотографических процессах с химическим проявлением вопрос о селективности действия проявителей достаточно полно изучен Шеберстовым [5], то в *PD*-процессах данные по селективности практически отсутствуют [6].

В *PD*-процессе металлические центры скрытого изображения (ЦСИ) образуются двумя способами: 1) в результате восстановления металла фотоиндуцированной формой светочувствительной компоненты фотографического слоя при обработке его раствором соли соответствующего благородного металла (Ag, Pd, Au и др.) и 2) непосредственно во время экспонирования светочувствительного слоя (фотолитическое получение). В зависимости от природы ЦСИ могут меняться фотографические характеристики *PD*-процесса.

Интересно рассмотреть влияние активности ФП, а также природы ЦСИ и способа их получения на фотографическую чувствительность, селективность и скорость процесса физического проявления.

Активность ФП задавали разностью окислительно-восстановительных потенциалов ФП: $\Delta E = E_{Me} - E_{Redox}$, где E_{Me} — потенциал системы

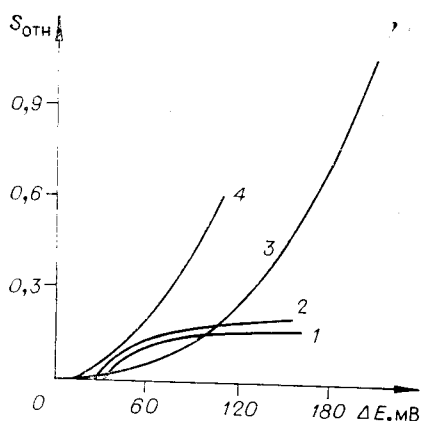


Рис. 1. Зависимость $S_{отн}$ от ΔE серебряного ФП при проявлении фотослоев, содержащих ЦСИ различного способа получения: 1, 2 — Ag- и Pd-ЦСИ (1-й способ); 3, 4 — Ag- и Pd-ЦСИ (2-й).

Me/Me^{n+} (Me — осаждаемый металл, например Ag, Cu и др., а Me^{n+} — ионы соответствующих металлов); E_{Redox} — потенциал системы Red/Ox. Процесс физического проявления проводили на фотослоях, содержащих палладиевые (Pd) и серебряные (Ag) ЦСИ, которые получались двумя способами.

По первому способу целлофановую пленку пропитывали в $1 \cdot 10^{-3}$ М растворе натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты (серебристая соль) [7] в течение 30 мин, затем сушили и экспонировали через оптический клин полным спектром ртутной лампы ПРК-2М. Экспонированную пленку обрабатывали $1 \cdot 10^{-3}$ М раствором азотнокислого серебра или хлористого палладия и промывали в дистиллированной воде в течение 0,5 мин.

По второму способу Ag-ЦСИ получали пропитыванием целлофановой пленки в $2 \cdot 10^{-3}$ растворе $AgNO_3$ в течение 5 мин, а затем в $1 \cdot 10^{-3}$ М растворе $Na_2C_2O_4$ за такое же время. Высушенные образцы экспонировали, как и в предыдущем случае.

Экспонированные образцы проявлялись в серебряном ФП состава [3]: $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (0,2 М), $AgNO_3$ (0,05 М), лимонная кислота (0,05 М), ОП-7 (0,02%), додециламин уксуснокислый (0,02%), $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ (до требуемой величины ΔE), а также в медном ФП: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (27 г/л), $C_4H_4O_6 KNa$ (80 г/л), Na_2CO_3 (64 г/л), формалин 40%-ный (90 мл/л), NaOH (до требуемой величины pH).

Потенциалы проявителей измерялись на полярографе ОН-102 и «рН-метре 340», используемых в качестве потенциометров, с помощью платинового электрода относительно выносного насыщенного каломельного электрода. Величина ΔE определялась по разности потенциалов проявителя; при этом в одном случае из раствора удалялся восстановитель, а в другом — соль осаждаемого металла. Изменение ΔE серебряного ФП до требуемой величины осуществляли изменением концентрации ионов Fe^{3+} . В медном ФП значение ΔE возрастало с повышением pH раствора, причем предварительно было показано, что ΔE есть линейная функция pH проявляющего раствора.

Оптическая плотность проявленных слоев измерялась на денситометре ДФЭ-10. Относительная фотографическая чувствительность ($S_{отн}$) определялась из характеристических кривых, построенных в координатах $D - \lg H$. Селективность действия ФП рассчитывалась по уравнению [5]

$$U = v_i/v_f,$$

где v_i и v_f — скорости проявления вуали и изображения.

На рис. 1 приведена зависимость $S_{отн}$ от величины ΔE серебряного ФП. Из рисунка видно, что с увеличением ΔE растет чувствительность PD-процесса, однако характер зависимости $S_{отн}$ от ΔE существенно отличается для ЦСИ, полученных разными способами. В случае проявления слев, на которых ЦСИ найдены по 1-му способу, наблюдается увеличение $S_{отн}$ в интервале ΔE 30—60 мВ. При дальнейшем увеличении ΔE чувствительность изменяется незначительно. В том случае, когда ЦСИ получены по 2-му способу (фотолитически), $S_{отн}$ имеет экспоненциальную зависимость от величины ΔE .

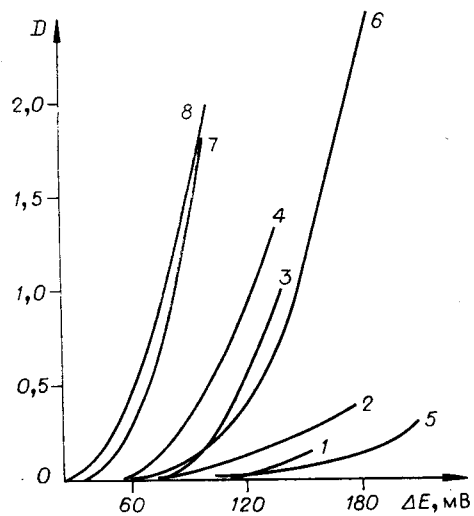


Рис. 2. Зависимость скорости проявления ЦСИ и вуали от ΔE серебряного ФП:
 1, 2 — вуаль и Ag-ЦСИ (1-й способ); 3, 4 — вуаль и Pd-ЦСИ (1-й способ); 5, 6 — вуаль и Ag-ЦСИ (2-й способ); 7, 8 — вуаль и Pd-ЦСИ (2-й способ).

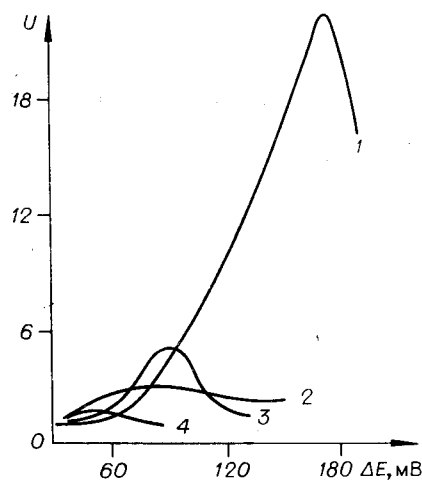


Рис. 3. Зависимость селективности проявления от ΔE серебряного ФП:
 1, 4 — Ag- и Pd-ЦСИ (2-й способ); 2, 3 — Pd- и Ag-ЦСИ (1-й).

Зависимость скорости проявления ЦСИ и вуали от величины ΔE серебряного ФП приведена на рис. 2. Видно, что скорость процесса проявления растет с увеличением ΔE , причем на характер зависимости не влияет способ получения ЦСИ. Кривые зависимости селективности процесса проявления (U) от величины ΔE проходят через максимум, т. е. с увеличением ΔE селективность растет, достигая максимального значения, и при дальнейшем увеличении ΔE падает. Это характерно как для серебряного ФП (рис. 3), так и для медного ФП (рис. 4).

Изменение $S_{отн}$ от величины ΔE медного ФП имеет свои особенности. Независимо от способа получения ЦСИ максимальные значения $S_{отн}$ достигаются в области 400—420 мВ. При дальнейшем увеличении ΔE характер изменения $S_{отн}$ различен: при проявлении ЦСИ, полученных

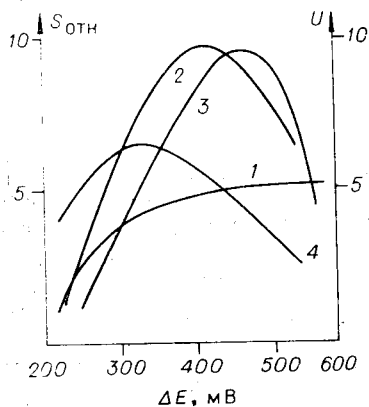


Рис. 4. Зависимость $S_{отн}$ и U медного ФП и проявление фотослоев, содержащих палладиевые ЦСИ:
 1, 2 — Pd-ЦСИ (1-й и 2-й способы); 3, 4 — Pd-ЦСИ (1-й и 2-й способы).

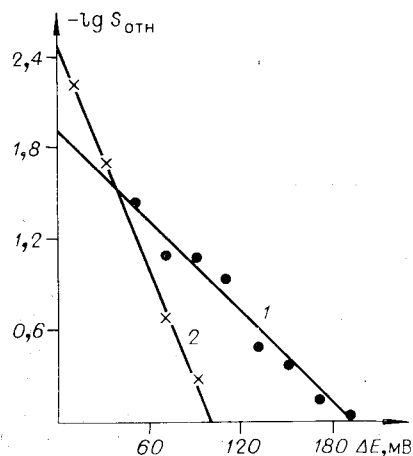


Рис. 5. Зависимость $-\lg S_{отн}$ от ΔE серебряного ФП:
 1 — Ag-ЦСИ; 2 — Pd-ЦСИ.

по 1-му способу, $S_{отн}$ существенно не меняется, а в случае ЦСИ, полученных по 2-му способу, падает.

Характер зависимости $S_{отн}$ от ΔE можно понять следующим образом. Известно [8—10], что с уменьшением размера частиц растет их свободная энергия, в результате чего они становятся более неустойчивыми в растворе проявителя. Если электрохимический потенциал окислительно-восстановительной системы, действующий на частицы, более отрицательный, чем их равновесный потенциал, то наблюдается проявление, если более положительный, то имеет место отбеливание ЦСИ [11—13]. Кроме того, Свиридовым и Воробьевой показано [14], что частицы начинают катализировать процесс проявления только с некоторого критического размера, т. е. даже при условии сохранения частиц размером, меньше критического, они не участвуют в процессе проявления.

$$S_{отн} = ae^{b\Delta E}, \quad (1)$$

где a и b — коэффициенты, зависящие от природы ЦСИ. Из рис. 5 видно, что зависимость $\lg S_{отн}$ от величины ΔE линейна. Эти результаты указывают на то, что существует прямая связь между фотографической чувствительностью и ΔE серебряного ФП. Различие в характере изменения $S_{отн}$ от ΔE в зависимости от способа получения ЦСИ обусловлено, по-видимому, тем, что в процессе получения ЦСИ и промывания слоя в воде (2-й способ получения) мельчайшие металлические частицы будут окисляться и растворяться. Вследствие этого диапазон распределения ЦСИ по размерам будет существенно меньше по сравнению с фотолитическим получением ЦСИ. По мере роста ΔE до 60 мВ в процесс физического проявления вступают практически все ЦСИ, и при дальнейшем росте ΔE их число будет увеличиваться незначительно. Поэтому наблюдается достижение максимальной $S_{отн}$ в указанном диапазоне ΔE и незначительное увеличение чувствительности при более высоких значениях ΔE .

Увеличение скорости процесса физического проявления с ростом ΔE серебряного ФП носит экспоненциальный характер, который не меняется в зависимости от способа получения и природы ЦСИ. Кривые зависимости v от ΔE (см. рис. 2) удовлетворительно описываются уравнением Шеберстова [9]:

$$v = ke^{-\varepsilon/kT} e^{\frac{\Delta E n F}{kT}}, \quad (2)$$

где ε — энергия активации. Связь между скоростью процесса физического проявления и его энергией активации рассмотрена в работе [2].

Наличие максимума на кривых зависимости селективности процесса физического проявления от величины ΔE как серебряного ФП, так и медного ФП обусловлено следующим (см. рис. 3 и 4). По мере увеличения скорости проявления ЦСИ возрастает быстрее, чем скорость проявления $v_{уали}$, и при определенном оптимальном значении ΔE селективность ($U = v_i/v_j$) достигает максимального значения. При дальнейшем увеличении ΔE , хотя скорость проявления ЦСИ по-прежнему растет, но заметную величину приобретает и скорость проявления $v_{уали}$, что приводит к снижению селективности и ухудшению качества изображения. Поэтому низкая селективность проявления при высоких значениях ΔE будет служить препятствием к эффективному использованию высокоактивных ФП.

образом отличается в случае серебряного ФП с ростом ΔE больше 420 мВ падает. Эти результаты указывают на то, что в случае медного ФП, в котором используется необратимая окислительно-восстановительная система (формальдегид), активность ФП определяется не только величиной ΔE , но и другими факторами, которые требуют дальнейшего исследования.

Таким образом, сравнение серебряного и медного ФП показывает, что наряду с некоторыми общими особенностями имеется существенное различие в работе этих проявителей. Такое различие является, по-видимому, следствием различных механизмов окислительно-восстановительных реакций процесса проявления в этих проявителях, особенностью формирования частиц видимого изображения, а также характером изменения их каталитической активности в процессе роста.

В заключение следует подчеркнуть, что при повышении эффективности процесса физического проявления лимитирующим фактором в настоящее время является, по нашему мнению, селективность процесса. Поэтому для повышения фотографической чувствительности PD -процесса необходимо наряду с созданием высокоактивных ФП повышать селективность процесса физического проявления.

Авторы выражают благодарность В. И. Горунову за обсуждение результатов, а также Т. Н. Ивановой и В. Я. Хромых за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В. В., Болдырев В. В., Луцкина Т. В., Рогач Л. П., Браницкий Г. А., Шевченко Т. П. Принципы получения фотографических изображений из металлов восьмой группы и подгруппы меди на фотослоях, содержащих соединения благородных металлов.— В кн.: Способы записи информации на бессеребряных носителях. Вып. 4. Киев, изд. КГУ, 1973, с. 26.
2. Андреев В. М., Горунов В. И., Ерошкин В. И., Косенко Л. Н., Маккаев А. М., Ступаченко О. П., Фокин Е. П. О некоторых особенностях фотографического процесса с использованием физического проявления как способа записи информации.— «Автометрия», 1976, № 4, с. 94—99.
3. Jonker H., Molenaar A., Dippel C. J. Physical development recording systems: physical development.— "Phot. Sci. and Eng.", 1969, vol. 13, N 2, p. 38.
4. Фаерман Г. П. О зависимости скорости проявления от $\Delta E = E_{Me} - E_{Red}$.— «ЖНИПФИК», 1974, т. 19, вып. 1, с. 42.
5. Шеберстов В. И. Современные представления избирательного действия проявителей на фотографические слои.— «Успехи научн. фотогр.», 1973, т. 17, с. 55.
6. Ерошкин В. И., Мальченко С. Н., Болдырев В. В., Семешко А. В., Горунов В. И. Изучение селективности проявления светочувствительных систем на основе хлористого палладия.— «ЖНИПФИК», 1974, т. 19, № 14, с. 258.
7. Баранов С. М., Вдовина Н. П., Бажин Н. М. Определение квантового выхода фотографического процесса в системе «натриевая соль антрахинон-2-сульфоокислоты — целлюлоза».— «ЖНИПФИК», 1972, т. 17, вып. 5, с. 385.
8. Reinders W. The reduction potential of developers and its significance for the development of the latent image.— "J. Phys. Chem.", 1934, vol. 38, p. 738.
9. Hillson P. J. The redox potential of the latent image.— "J. Phot. Sci.", 1958, N 6, p. 97.
10. Berg W. F., Frei E. A. Redox-stability of the photographic grain-surface latent image.— "Photogr. Korresp.", 1964, vol. 100, N 3, p. 9.
11. Matejec R., Moisar E. Reduction-oxidation experiments on latent image centers.— "Photogr. Korresp.", 1964, vol. 100, p. 39—45.
12. Konstantinov I., Malinowski I. Size and developability of latent image specks.— "J. Phot. Sci.", 1975, vol. 23, N 1, p. 3.
13. Галашин Е. А., Сенченков Е. П. Электронномикроскопическое исследование ранних стадий роста серебряных зародышей в условиях фотографического проявления.— «ЖНИПФИК», 1971, т. 16, с. 339.
14. Воробьева Т. Н., Свиридов В. В. Электронномикроскопическое исследование физического проявления серебряным и медным проявителями частиц серебра, полученных различными способами.— «ЖНИПФИК», 1973, т. 17, вып. 1, с. 55.

Поступила в редакцию 9 сентября 1977 г.