

16. Robinson I. D. Swelling of coated gelatin-silver bromide emulsions.— Photogr. Sci. Eng., 1964, vol. 8, p. 220.
17. Баженов В. Ю. и др. Наведенное двулучепреломление объемных решеток в слоях бихромированной желатины.— УФЖ, 1983, т. 28, с. 308.

Поступила в редакцию 23 марта 1983 г.

УДК 772.293 : 77.023.41

В. И. ЕРОШКИН, А. В. СЕМЕШКО, А. С. ТРОФИМОВ
(Новосибирск)

ЯВЛЕНИЕ СОЛЯРИЗАЦИИ НА ФЕРРИОКСАЛАТНЫХ ФОТОСЛОЯХ С ФИЗИЧЕСКИМ ПРОЯВЛЕНИЕМ

В опубликованных ранее работах [1—4] было показано, что при продолжительном экспонировании фотослоев, содержащих ферриоксалат калия или оксалат железа и хлористый палладий, после проявления в бессеребряных физических проявителях (ФП) на характеристических кривых (ХК) наблюдается падение плотности проявленного изображения с увеличением экспозиции. Аналогичное явление на галогенсеребряных фотослоях носит название соляризации.

Изучение этого явления представляет как теоретический интерес в плане определения условий формирования центров скрытого изображения (ЦСИ), их распределения и устойчивости в растворах ФП, так и практический в плане создания новых бессеребряных прямопозитивных фото-материалов.

Соляризация при бессеребряном физическом проявлении является, по-видимому, комбинацией нескольких причин: условий получения металлческих ЦСИ и их проявления в растворах ФП. Представляется интересным рассмотреть влияние некоторых факторов на форму ХК, получаемых при проявлении в никель-гипофосфитном ФП.

В процессах с физическим проявлением ЦСИ можно получить двумя способами: 1) непосредственно во время экспонирования материала (фотолитическое получение); 2) в результате восстановления ионов благородных металлов продуктами фотолиза при обработке экспонированного материала раствором соответствующей соли (химическое получение). Ферриоксалатные фотослои представляют удобную систему для получения ЦСИ как 1-м, так и 2-м способом.

Для получения ЦСИ 1-м способом целлофановая пленка или хроматографическая бумага пропитывалась в растворах, содержащих $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ или $Fe_2(C_2O_4)_3$ с добавкой хлористого палладия. Во 2-м способе целлофановая пленка пропитывалась в растворе с $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ и после экспонирования погружалась в $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор $PdCl_2$. Состав использовавшихся светочувствительных композиций приведен в таблице.

В раствор композиции вводилась щавелевая кислота для повышения растворимости и предотвращения гидролиза оксалата железа. Сухие слои экспонировались через стекло светом лампы ПРК-2М. Освещенность в плоскости экспонирования составляла $2,5 \cdot 10^{-3}$ Вт/см². Мощность излучения определялась с помощью ферриоксалатного актиометра [5]. Экспонированные образцы проявлялись в никель-гипофосфитном ФП, содержащем, г/л: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 24; $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5,5H_2O$, 45; $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$, 24; NH_4Cl , 30; NH_4OH или $NaOH$ до необходимого значения pH. Фотоматериал на целлофановой пленке проявлялся при 20 °С и pH 8 (NH_4OH), а на бумажной подложке — при 40 °С и pH 12 ($NaOH$). Величина pH измерялась стеклянным электродом на pH-метре, оптические плотности проявленных образцов — на денситометре ДФЭ-10 и фотометре ФМ-58.

Компоненты, моль/л	1	2	3	4	5
$K_3[Fe(C_2O_4)_3]$	0,02	—	0,02	—	—
$Fe_2(C_2O_4)_3$	—	0,026	—	0,02	0,08
$PdCl_2$	0,002	0,001	—	0,001	0,001
$H_2C_2O_4$	—	—	—	0,02	0,1

На рис. 1 приведены ХК для материалов, полученных пропиткой целлофановой пленки в композициях 1 (кривая 1) и 3 (кривая 2) (см. таблицу). На фотослое, содержащем $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ и хлористый палладий, имеются соляризация при экспозициях от 0,3 до 45 Дж/см² и второе обращение при экспозициях от 45 до 72 Дж/см². На фотослоях с химическим получением ЦСИ обнаружена только соляризация при экспозициях от 45 до 72 Дж/см². Следует отметить, что при продолжительном экспонировании галогенсеребряных фотослоев, кроме эффекта соляризации, на ХК иногда появляется второе обращение, т. е. за точкой минимума в области соляризации следует новый рост оптической плотности [6].

Вид ХК для фотослоев с фотолитическим получением ЦСИ зависит от времени хранения материала. На рис. 2 приведены ХК для фотоматериалов, полученных пропиткой пленки в композиции 2 при различном времени хранения фотослоев (1—15, 2—40, 3—96 ч). Видно, что фотографическая чувствительность (ФЧ) уменьшается с увеличением времени хранения фотослоя, оптическая плотность вуали снижается, а положение максимумов оптической плотности изображения смещается в область больших экспозиций. Такие изменения свойств исследуемых слоев происходят, по-видимому, вследствие так называемого «старения», известного в химии твердого тела [7]. В процессе «старения» наблюдается уменьшение концентрации центров активности в кристаллических веществах.

Известно [8], что ЦСИ представляют собой химически активные частицы палладия, способные растворяться в проявителе. Ранее было показано, что рН никель-гипофосфитного ФП (концентрация ионов OH^-) является важной характеристикой процесса проявления, определяющей как величину ФЧ, так и скорость проявления ЦСИ при их фотолитическом получении [9].

Представляется интересным сравнить характер влияния рН проявителя на процесс проявления ЦСИ, соответствующих негативной части ХК и области соляризации. Фотоматериал изготавливался пропиткой целлофановой пленки в композиции 4, экспонировался через стекло и оптический клин и проявлялся при различных значениях рН, которые менялись добавлением NH_4OH . Время проявления в каждом случае выбиралось так, чтобы реализовать максимальную ФЧ материала.

На рис. 3 приведены ХК в зависимости от рН никель-гипофосфитного ФП. Как видно из рисунка, форма ХК зависит от рН проявляющего раствора (1—7,5; 2—8,0; 3—8,5; 4—9,0). С увеличением рН уменьшается ФЧ и сокращается интервал экспозиций, при которых можно получить изображение. В то же время положение максимума на ХК практически не меняется. Это указывает на то, что ЦСИ, соответствующие негативной части ХК, более чувствительны к растворяющему действию проявителя, чем ЦСИ в области соляризации. Причинами этого могут быть, с одной стороны, увеличение размеров фотолитических частиц палладия и вследствие этого изменение их физико-химических свойств, с другой стороны, различная доступность к ним компонентов и проявителя. Выяснение этих вопросов потребовало дополнительных экспериментов.

Для того чтобы визуально наблюдать изменения, происходящие под действием проявителя со светочувствительной компонентой и с продук-

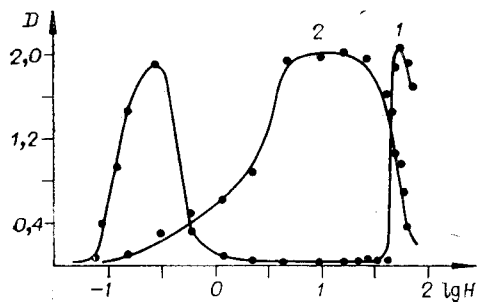


Рис. 1.

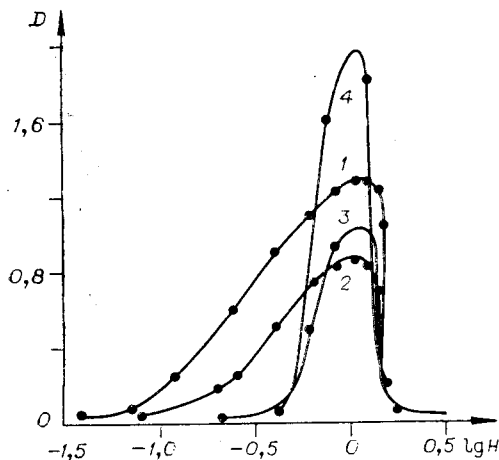


Рис. 3.

зять в раствор проявителя на 15—30 с, а затем вынуть, то видно, что участки, не подвергавшиеся действию света и получившие экспозицию от 0,02 до 0,15 Дж/см², имеют желто-коричневую окраску, а участки, получившие от 0,15 до 10 Дж/см², — зеленую. Интенсивность окраски пропорциональна полученной экспозиции. К аналогичным результатам приводит погружение сенситограммы в концентрированный раствор Na₂CO₃ (рН раствора равен 11,6).

Таким образом, при взаимодействии светочувствительной компоненты и продукта ее фотолиза с ионами OH⁻ проявителя образуются малорастворимые соединения. Такими соединениями на участках сенситограммы, соответствующих негативной части ХК, могут быть Fe(OH)₃, а в области соляризации — Fe(OH)₂. Образование Fe(OH)₂ в области соляризации уменьшает скорость проявления палладиевых ЦСИ. При длительном проявлении Fe(OH)₂, по-видимому, окисляется кислородом в Fe(OH)₃, который в меньшей степени блокирует ЦСИ (см. рис. 4, кривая 2). Это подтверждается следующими экспериментами. Если сенситограмму в течение 20 мин обрабатывать в перемешиваемом растворе Na₂CO₃, то зеленая окраска (гидроксид Fe(II)) на участках, соответствующи-

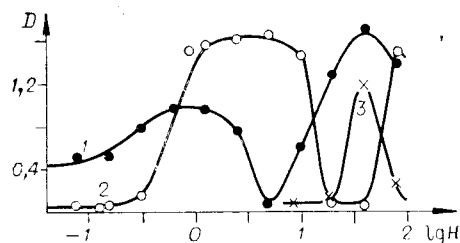


Рис. 2.

том ее фотолиза, концентрация Fe₂(C₂O₄)₃ была увеличена в 4 раза (композиция 5), а в качестве подложки использовалась хроматографическая бумага. Процесс проявления проводился при 40 °С и рН 12 (NaOH).

На рис. 4 приведены ХК фотослоев, содержащих композицию 5, полученные после 4 и 20 мин проявления (кривые 1 и 2 соответственно). Сравнение этих кривых показывает, что ЦСИ имеются на участках сенситограммы, соответствующих как негативной части ХК, так и позитивной. ЦСИ в области соляризации являются каталитически активными в реакции осаждения никеля, хотя и проявляются с меньшей скоростью, чем в негативной части ХК. Если сенситограмму погру-

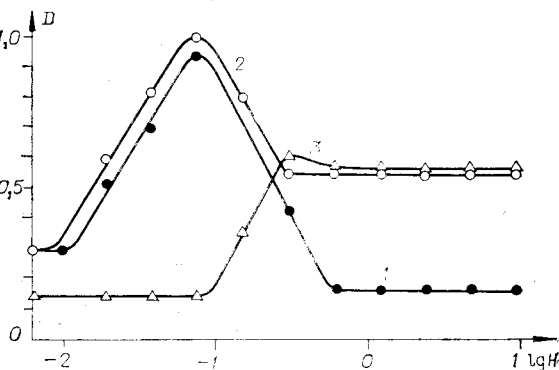
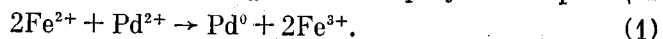


Рис. 4.

щих области соляризации, постепенно переходит в желто-коричневую (гидроксид Fe (III)). Обработанная таким образом сенситограмма дает после 4 мин проявления ХК, представленную на рис. 4 кривой 3. Точно такая же ХК получается в результате 4-минутной обработки сенситограммы в растворе Na₂CO₃ и 20-минутного проявления. Эти эксперименты свидетельствуют о том, что по мере окисления Fe(OH)₂ ЦСИ в области соляризации становятся все более доступными для проявления, давая в итоге обычную ХК.

Фотолитические ЦСИ возникают в фотослое в результате реакции



Эффективность образования ЦСИ определяется концентрацией компонентов фотослоя и содержанием воды, которая облегчает протекание реакции (1). Электронно-микроскопическое исследование фотослоев, содержащих оксалат железа, хлорид палладия и поливиниловый спирт, показало, что компоненты слоя и вода образуют гетерофазную систему. Кратковременное действие света (0,1 Дж/см²) приводит к возникновению палладия на поверхности слоев [10]. Можно предположить, что в нашем случае аналогичные процессы протекают и на фотослоях без полимерного связующего. Так как концентрация хлористого палладия во всех использованных композициях приблизительно в 10 раз меньше, чем концентрация оксалатов железа, то при больших экспозициях в фотослое образуется избыток ионов Fe²⁺ по сравнению с тем количеством, которое требуется по реакции (1). Ранее было показано [11], что увеличение размеров палладиевых ЦСИ сопровождается снижением их каталитической активности.

Используя эти данные, можно предложить следующий механизм возникновения соляризации на фотослоях с фотолитическим получением ЦСИ. Частицы палладия, возникающие при коротких экспозициях на поверхности слоев, по мере увеличения экспозиции дорастают до размеров с пониженной каталитической активностью. Более мелкие ЦСИ, образуемые в глубине фотослоя, временно блокированы от действия проявителя малорастворимым Fe(OH)₂. Известно, что свежесаженный гидроксид Fe(III) легко поглощает ионы из раствора, его осадок при продолжительной промывке переходит в коллоидное состояние и растворяется в концентрированных растворах щелочей [12]. Этим может объясняться большая блокирующая способность Fe(OH)₂ по сравнению с Fe(OH)₃. Длительное проявление или обработка в растворе Na₂CO₃ приводят к окислению Fe(OH)₂, в результате чего ЦСИ становятся доступными для проявления.

Второму обращению на фотослоях с фотолитическим и соляризацией с химическим получением ЦСИ в настоящее время трудно дать однозначное объяснение. Можно предположить, что при экспозициях 45—72 Дж/см², т. е. при высоких степенях фотолиза исходных оксалатов железа, заметную роль начинает играть процесс окисления ионов Fe²⁺ под действием атмосферной влаги и кислорода. Вероятно, образующиеся гидроксиды железа Fe(OH)₂ или FeO(OH) не восстанавливают ионов Pd²⁺ при обработке фотослоя в растворе PdCl₂ и частично растворяются в щелочном растворе проявителя. Это, по-видимому, приводит к соляризации на фотослоях с химическим получением ЦСИ и второму обращению на фотослоях с фотолитическим. Выяснение этого вопроса требует специального исследования.

Авторы выражают благодарность Н. С. Пироговой за помощь в проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горунев В. И., Ерошкин В. И., Семешко А. В. Соляризация на фотослоях с физическим проявлением.— Автометрия, 1976, № 4.
2. Ерошкин В. И. и др. Изучение селективности проявления светочувствительных систем на основе хлористого палладия.— ЖНиПФик, 1974, т. 19, № 4.
3. Луцкина Т. В., Свиридов В. В. О светочувствительности палладийсодержащих фотографических слоев.— Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1973, № 3.

4. Данильченко Е. М., Свиридов В. В. О возможности получения обращенных изображений на палладийсодержащих фотослоях на основе ПВС.— Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2, 1980, № 1.
5. Введение в фотохимию органических соединений/Под ред. Г. О. Беккера.— Л.: Химия, 1976.
6. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса.— Л.: Химия, 1980.
7. Ерофеев Б. В., Белькевич П. И., Волкова А. А. Кинетика термического распада оксалата серебра.— Журн. физ. химии, 1946, т. 20, с. 1103.
8. Браницкий Г. А., Воробьева Т. Н., Свиридов В. В. Электронно-микроскопическое исследование физического бессеребряного проявления. 3. Проявление палладиевых центров скрытого изображения.— Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2, 1977, № 2.
9. Ерошкин В. И., Трофимов А. С., Шелковников В. В. Об аномальном соотношении фотографической чувствительности и скорости проявления при никель-гипофосфитном физическом проявлении.— В кн.: Тез. докл. на Всесоюз. конф. по процессам усиления в фотографических системах регистрации информации. Минск: БГУ, 1981.
10. Воробьева Т. Н., Данильченко Е. М., Свиридов В. В. Электронно-микроскопическое исследование фотографического процесса с бессеребряным проявлением на палладийсодержащих слоях со связующим.— ЖНиПФпК, 1982, т. 27, № 2.
11. Воробьева Т. Н., Бобровская В. П., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. Электронно-микроскопическое исследование физического бессеребряного проявления. 2. Проявление палладиевых центров скрытого изображения.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, 1975, № 3.
12. Неницеску К. Общая химия.— М.: Мир, 1968.

Поступила в редакцию 30 марта 1983 г.

УДК 771.531 : 541.14

В. И. ЕРОШКИН, В. В. ШЕЛКОВНИКОВ

(Новосибирск)

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ТЕРМОПРОЯВЛЯЕМЫХ СЛОЯХ НА ОСНОВЕ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ АМИНОКИСЛОТ

При разработке способов фотографической регистрации информации все большее внимание сейчас уделяется материалам с сухим способом проявления. Такие материалы обладают большой оперативностью обработки, не требуют сложного оборудования и являются фактически безотходными. В разрабатываемом процессе «Dry silver», в котором изображение получается путем термопроявления серебряными солями жирных кислот, расход серебра, к сожалению, является большим из-за плохой его регенерации из фотослоя. В то же время на галоидосеребряных материалах с химическим проявлением удается достичь высокой степени регенерации серебра. Поэтому поиск несеребряных светочувствительных систем, способных к термопроявлению, представляет актуальную задачу бессеребряной фотографии. В данной работе исследована бессеребряная система, в которой роль светочувствительного и термопроявляемого соединения играют медные комплексы аминокислот (МКА).

Термическое разложение МКА (глицинат, α -аланинат, β -аланинат, сериат, пролинат меди) было предварительно изучено в [1]. Термораспад этих соединений происходит при температурах от 190 до 250 °С в зависимости от аминокислотного лиганда. Кинетические кривые термораспада изученных МКА имеют типичную S-образную форму. Для выявления возможности получения изображения путем термопроявления на слоях, содержащих МКА, нами исследовано влияние предварительного УФ-облучения на термораспад данных комплексов. На рис. 1 приведены кинетические кривые терморазложения облученных (штриховые кривые) и необлученных (сплошные кривые) образцов. Облучение проводилось