



УДК 772.1

*В. В. СВИРИДОВ, О. В. СЕРГЕЕВА, Л. П. РОГАЧ,  
В. Д. СТАШОНОК, Г. А. БРАНИЦКИЙ, С. К. РАХМАНОВ*

## **ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРЕБРЯНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ НА ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОСЛОЯХ С УМЕНЬШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЕБРА**

### **Введение**

В работах [1—6] установлено, что применение процесса химического осаждения неблагородных металлов (меди, никеля) для повышения оптической плотности серебряного изображения, формирующегося в результате химического проявления (ХП) черно-белых галогенсеребряных фотослоев, обеспечивает, с одной стороны, резкое увеличение светочувствительности последних без существенного изменения уровня вуали, а с другой — возможность снижения в несколько раз содержания серебра в этих слоях при сохранении основных сенситометрических характеристик, достигаемых для исходных фотослоев.

На основе полученных результатов разработаны фототехнические пленки с уменьшенным в 5—10 раз содержанием серебра по сравнению с их серийно выпускаемыми аналогами. Оптическая плотность химически проявленного изображения на этих пленках обычно недостаточна для решения практических задач и процессы получения на них как негативных, так и позитивных фотографических изображений включают стадию селективного химического осаждения неблагородных металлов на серебре первичного изображения из растворов так называемых физических проявителей (ФП) соответственно на экспонированных или неэкспонированных участках пленок.

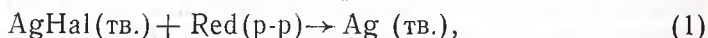
К числу очевидных достоинств указанных пленок относится небольшая толщина эмульсионного слоя, определяющая его малую усадочность и возможность достижения высокой разрешающей способности (РС) при записи микроэлементов изображения, составляющей более  $500 \text{ мм}^{-1}$  [7, 8]. Вместе с тем процесс обработки пленок является многостадийным и включает две дополнительные операции — окисление серебра первичного изображения и химическое осаждение на частицах образованного при этом галогенида серебра неблагородных металлов, а растворы несеребряных ФП обладают меньшей устойчивостью при хранении и использовании по сравнению с растворами химических проявителей [9—10].

Разработанные в последние годы в нашем коллективе подходы к повышению эффективности использования содержащегося в эмульсионном слое серебра при формировании видимого изображения, основанные на увеличении кроющей способности (КС) серебра и росте его массы в изображении, а также на регулируемом формировании частиц серебра изображения определенной степени дисперсности за счет реализации процесса фотографического проявления, протекающего полностью или частично по механизму осаждения серебра из раствора, позволили предложить

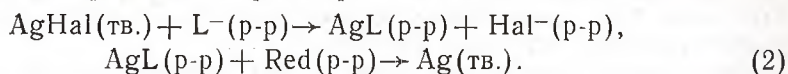
способы получения на рассматриваемых пленках полихромных изображений и изображений с повышенной оптической плотностью, представляющие собой эффективную альтернативу процессу несеребряного ФП. Фототехнические малосеребряные пленки (МП) являются уникальными фотографическими материалами, на которых могут быть реализованы все названные подходы. В данной работе рассматривается современное состояние вопроса о процессах получения серебряного изображения на указанных пленках, обеспечивающих высокую эффективность использования содержащегося в них серебра в качестве светопоглощающего компонента.

### Процессы окислительно-восстановительного диспергирования серебра

Указанные процессы основаны на увеличении степени дисперсности формирующих черно-белое изображение частиц серебра, которое достигается за счет дополнительной окислительно-восстановительной обработки химически проявленного изображения. В соответствии с экспериментальными данными, полученными нами на черно-белых галогенсеребряных материалах различного назначения, включая фототехнические МП [11—15], уменьшение размеров указанных частиц в 10—100 раз при росте величины КС серебра до значений более 2,0 м<sup>2</sup>/г и соответствующем увеличении оптической плотности изображения обеспечивается при такой обработке благодаря изменению механизма восстановления серебра из галогенида. Если в процессе традиционного ХП образование серебра происходит преимущественно по механизму твердофазного восстановления:



при реализации которого транспорт массы серебра практически не имеет места, то в процессе рассматриваемой усиливающей обработки восстановление серебра происходит в растворе из его комплексных соединений:



Последние обладают существенной подвижностью в объеме набухшего эмульсионного слоя и до момента восстановления успевают продиффундировать на некоторое расстояние (до нескольких мкм) от исходного микрокристалла галогенида серебра. Основное различие между двумя указанными механизмами состоит в том, что реализация первого из них приводит к образованию крупных частиц серебра или компактных конгломератов этих частиц, размеры которых мало отличаются от размеров эмульсионных микрокристаллов (МК) AgHal. В то же время при реализации второго механизма обеспечивается возможность формирования мелкодисперсных частиц серебра, находящихся на некотором расстоянии друг от друга, что обеспечивает повышение КС. Поскольку оба механизма в обычных условиях рассматриваемой усиливающей обработки черно-белого изображения реализуются одновременно, эффективность процесса окислительно-восстановительного диспергирования серебра (ОВДС) определяется соотношением скоростей реакций (1) и (2). В принципе, эффект увеличения степени дисперсности частиц твердой фазы может достигаться не только на стадии восстановления, но и на стадии окисления черно-белого изображения [14]. Однако из полученных нами электронно-микроскопических (ЭМ) данных следует, что в первом случае эффективность процесса диспергирования твердой фазы обычно является значительно более высокой.

Специфика рассматриваемых фототехнических МП, состоящая в небольшом размере эмульсионных МК, не превышающем 0,1—0,2 мкм, и в малой толщине эмульсионного слоя, существенным образом влияет на эффективность процесса диспергирования серебра, которое формируется на этих пленках черно-белое изображение. Прежде всего, относительно высокая КС серебра химически проявленного изображения, кото-

рая достигает на указанных пленках значений более 1,5 м<sup>2</sup>/г, существенным образом ограничивает возможность роста КС в процессе ОВДС по сравнению с такими крупнозернистыми материалами, как радиографические пленки, на которых химически проявленное изображение формируется из серебра с КС, не превышающей 0,3 м<sup>2</sup>/г. Кроме того, из-за малой толщины эмульсионного слоя в рассматриваемых пленках возможность реализации процесса восстановления серебра при окислительно-восстановительной обработке изображения по механизму (2) существенно уменьшается по сравнению с толстослойными радиографическими пленками. Это определяется сокращением диффузионного пути восстановителя и лигандов ионов Ag<sup>+</sup> до момента достижения МК галогенида серебра, на протяжении которого из-за различий в скорости диффузии данных компонентов обрабатывающего раствора обеспечивается преимущественный доступ лигандов к указанным МК. В силу этих причин средняя величина коэффициента усиления (K<sub>y</sub>) изображения на фототехнических МП, выражающаяся отношением  $K_y = D_y/D_{псх}$  ( $D_y$  и  $D_{псх}$  соответственно оптические плотности усиленного и исходного изображений), не превышает 2,0—2,2, в то время как в случае толстослойных крупнозернистых радиографических пленок она может достигать значений 10 и более (для малых значений  $D_{псх}$ ).

Основные закономерности процесса ОВДС изображения в случае рассматриваемых пленок не отличаются сколько-нибудь существенно от соответствующих закономерностей, характерных для других черно-белых галогенсеребряных материалов [14]. В качестве окислителей серебра изображения здесь пригодны все известные в фотографической практике отбеливающие растворы [15]. Однако природа окисляющего агента и галогенид-иона, содержащихся в указанных растворах, оказывает существенное влияние на величину достигаемого при усилении изображения сенситометрического эффекта [14]. Этот эффект наиболее значителен при использовании в качестве окислителя серебра гексациано-ферриата калия. В составе восстанавливающих растворов могут быть использованы соединения олова (II), борогидрид натрия, редокс-пары Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup>, метол [11—15]. Однако с учетом требований к растворам для усиливающей обработки серебряного изображения (необходимость достижения значительного сенситометрического эффекта, обеспечение устойчивости растворов и усиленного изображения) в настоящее время практический интерес представляют лишь соединения олова (II) и борогидрид натрия [10]. Для обеспечения максимальной эффективности усиления изображения в соответствии со сказанным выше в состав восстанавливающих растворов вводятся также лиганды ионов Ag<sup>+</sup> [11, 13].

Природа компонентов, входящих в состав восстанавливающих растворов, определяет возможность как преимущественного усиления серебряного изображения с малой или значительной оптической плотностью, так и равномерного усиления изображений, имеющих значительный перепад оптических плотностей. Благодаря этому контраст изображения в процессе усиления последнего может возрастать, уменьшаться или оставаться постоянным [10]. Суперпропорциональный характер процесса усиления изображения имеет место при использовании в составе восстанавливающих растворов борогидрида натрия, а сверхпропорциональный — солей олова (II).

Одной из важнейших характеристик процесса ОВДС, равно как и любого другого процесса усиления изображения, является качество усиленного изображения. В случае фототехнических МП с учетом их функционального назначения основным параметром, характеризующим качество изображения, является РС. Величина РС фототехнической пленки с наносом серебра около 1 г/м<sup>2</sup> в результате рассматриваемой окислительно-восстановительной усиливающей обработки уменьшается от 700—800 до 500—600 мм<sup>-1</sup>. Однако она остается значительно более высокой, чем РС соответствующей полносеребряной фототехнической пленки с наносом серебра 6,5 г/м<sup>2</sup>, величина которой составляет лишь 150—200 мм<sup>-1</sup>. Ука-

занное уменьшение РС пленок в процессе ОВДС определяется фактором уширения линии вследствие имеющего место в этом случае переноса массы серебра, формирующего изображение.

Установлено, что в состав усиленного изображения при использовании восстанавливающих растворов на основе солей олова (II) включается олово. Его содержание в изображении может достигать 20—30 % и практически не зависит от степени усиления изображения. Последнее свидетельствует о том, что эффект повышения оптической плотности изображения в процессе его окислительно-восстановительной усиливающей обработки действительно определяется, главным образом, фактором диспергирования формирующих изображение частиц серебра [14].

### Процессы, приводящие к увеличению массы серебра в проявленном изображении

Повышение эффективности использования содержащегося в эмульсионном слое серебра при формировании видимого изображения может достигаться не только за счет увеличения КС серебра, как это имеет место в случае рассмотренных выше процессов ОВДС, но и за счет увеличения массы серебра в проявленном изображении при одновременном уменьшении уноса серебра в виде комплексных соединений с фиксирующими растворами. Последнее может обеспечиваться разными путями: 1) путем активирования малоатомных центров скрытого изображения за счет латенсификации и использования ХП с пониженным значением редокс-потенциала [17—19]; 2) путем использования ХП с добавками лигандов ионов серебра, обеспечивающего вовлечение в процесс формирования изображения МК галогенида серебра, содержащих не только поверхностные, но и глубинные центры скрытого изображения (ЦСИ), а также МК, вообще не содержащих указанных центров благодаря реализации механизма ФП через раствор [20]; 3) путем реализации этого механизма на стадии фиксации изображения за счет использования вместо фиксирующих составов проявляюще-фиксирующих растворов (ПФР) [21, 22].

Последний путь является практически приемлемым лишь в случае малосеребряных материалов по причине необходимости достаточно высокой устойчивости ПФР, что является недостижимым при значительной концентрации в них ионов  $Ag^+$ .

Процесс усиления осуществляется по следующей схеме. Слабое серебряное изображение, полученное на МП при проявлении в одном из обычно используемых ХП, без промывки переносится не в обычный фиксаж, а в ПФР с роданид-ионом в качестве лиганда. Последний образует растворимые комплексы с серебром, которые благодаря присутствию проявляющих веществ (ПВ) не диффундируют в объем раствора, а восстанавливаются по механизму ФП на частицах серебра, сформировавшихся на стадии ХП. Таким образом, усиление изображения обусловлено в данном случае увеличением количества серебра на участке фотослоя с данной экспозицией за счет переноса его в виде комплексных соединений от неэкспонированных участков изображения к экспонированным, где происходит их восстановление [21].

Эффективность такого процесса усиления слабого серебряного изображения на МП (назовем его усиливающим фиксированием) должна зависеть, очевидно, от каталитических свойств поверхности частиц сформированного на стадии ХП серебряного изображения. Для изображений, полученных при проявлении МП в различных проявителях, эти свойства могут отличаться в большей или меньшей степени различаться, соответственно могут отличаться и ФХ (табл. 1). Наличие в ХП антиувеличивающих добавок (1-фенил-5-меркаптотетразола (ФМТ), бензотриазола (БТА) и др.) нежелательно, так как они отравляют поверхность серебра, формирующего изображение, и препятствуют восстановлению на ней серебряных комплексов из ПФР.

Фотографические характеристики изображений,  
полученных на малосеребряной пленке  
с использованием усиливающего фиксирования

Способ обработки	Визуальные				Копировальные			
	$D_{\max}$	$\gamma$	$S_{0,85}$	$D_0$	$D_{\max}$	$\gamma$	$S_{0,85}$	$D_0$
Проявление в УП-2, фиксирование в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1,8	1,2	0,14	0,0	2,20	1,4	0,14	0,00
Проявление в УП-2, ПФР с KCNS	3,4	2,6	0,8	0,00	~4	3,5	0,85	0,01
Проявление в проявителе Чибисова, ПФР с KCNS	3,5	2,5	0,8	0,02	~4	3,4	0,7	0,04
Проявление в ФТ-2, ПФР с KCNS	3,7	2,5	0,7	0,02	3,4	3,4	0,7	0,04
Проявление в Д-8, ПФР с KCNS	>4	3,6	2,0	0,06	>4	3,6	2,0	0,06
ПФР с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , KCNS, БТА, ФМТ	3,4	1,8	0,4	0,05	>4	2,2	0,6	0,05

Данные ЭМ-исследования свидетельствуют, что изображение, полученное по методу усиливающего фиксирования, состоит из нитевидных агрегатов с нитями более толстыми, чем образующиеся при обычном ХП. Во многих случаях при низких и средних экспозициях наблюдается частичное или полное зарастание нитевидных структур серебром и образование компактных агрегатов неправильной формы.

Преимуществом данного способа усиления является простота получения изображения: процесс включает две стадии, как и традиционная химико-фотографическая обработка.

Дальнейшее исследование показало, что получение на МП черно-белого изображения с высокой оптической плотностью может осуществляться и в одну стадию при обработке экспонированного фотослоя в ПФР, содержащем высокие концентрации ПВ и щелочи, роданид- и тиосульфат-ионы в качестве лигандов (мольное соотношение 12 : 1) и два антиуалента: БТА и ФМТ. ФХ полученного изображения приведены в табл. 1. Повышение ФХ и в данном случае обусловлено увеличением массы серебра в конечном изображении вследствие осаждения его по механизму ФП на формирующихся на начальной стадии обработки в ПФР нитевидных структурах.

### Процессы получения полихромного изображения при обработке экспонированного фотослоя в проявляюще-фиксирующем растворе

Формирование частиц серебра коллоидной степени дисперсности может наблюдаться не только в процессе ОВДС, но и непосредственно в процессе восстановления ионов серебра на ЦСИ по механизму ФП. Если частицы восстановленного серебра на участке изображения, получившем определенную экспозицию, будут примерно одинаковы по форме и размеру, а последний будет зависеть от величины экспозиции, то участки изображения будут иметь различную окраску, обусловленную селективным поглощением и рассеянием видимого света частицами серебра коллоидных размеров, т. е. изображение будет полихромным (многоцветным).

Исследования показали, что необходимыми условиями для формирования полихромного изображения являются малый размер (100 нм) и высокая степень монодисперсности эмульсионных МК  $\text{AgHal}$ , а также уменьшенное по сравнению с обычным в 3—5 раз содержание серебра в фотослое. Химико-фотографическая обработка фотослоя после экспонирования должна осуществляться в ПФР, содержащем восстановитель  $\text{Ag}$  (I) и растворитель  $\text{AgHal}$  (KCNS) в определенном соотношении (23—26).

Скорости растворения  $\text{AgHal}$ , восстановления  $\text{Ag}$  (I) на центрах проявления (ЦП) и удаления невосстановившегося серебра из слоя в виде комплексных соединений в растворе сбалансированы таким образом, чтобы протекало ФП через раствор с образованием сфероидальных серебряных частиц. Процесс, вероятно, контролируется диффузией серебряно-роданидных комплексов  $[\text{Ag}(\text{CNS})_n]^{1-n}$  (где  $n = 2-4$ ), образовавшихся на начальной стадии процесса, к ЦП и скоростью расходования их в реакции восстановления. В случае значительной концентрации ЦП рост серебряных частиц происходит за счет восстановления  $\text{Ag}$  (I) из комплексов, находящихся вблизи ЦП (т. е. образовавшихся из вещества, принадлежащего в основном данному МК). Комплексы в растворе быстро расходуются, так как реакция восстановления начинается одновременно во многих местах, и образуется большое количество относительно мелких частиц серебра ( $\sim 50$  нм). При низких и средних экспозициях, когда концентрация ЦП невелика, в процесс вовлекаются и комплексные ионы, образовавшиеся из материала неэкспонированных МК и диффундирующие к месту восстановления. В данном случае серебряные комплексы, образовавшиеся в значительной концентрации, распределяются между относительно небольшим количеством ЦП и растущие на них частицы достигают больших размеров (до 300 нм), но количество их невелико. Таким образом, участки изображения, получившие различные экспозиции, характеризуются не только различными значениями оптической плотности  $D$ , но и различным размером формирующих их серебряных частиц и отличаются вследствие этого по спектральным характеристикам, т. е. реализуются условия для получения ПИ [23, 24].

Цветовые и спектральные характеристики ПИ определяются свойствами формирующих его частиц серебра, в первую очередь их размером и концентрацией на участке изображения [24, 27]. Основным способом регулирования размеров Ag-частиц является изменение экспозиции. При увеличении экспозиции в интервале  $\Delta \lg H = 2-3$  размер частиц серебра

Таблица 2

Цветовые характеристики полихромного изображения, полученного при обработке экспонированного фотослоя в проявляюще-фиксирующем растворе

а) в отраженном свете

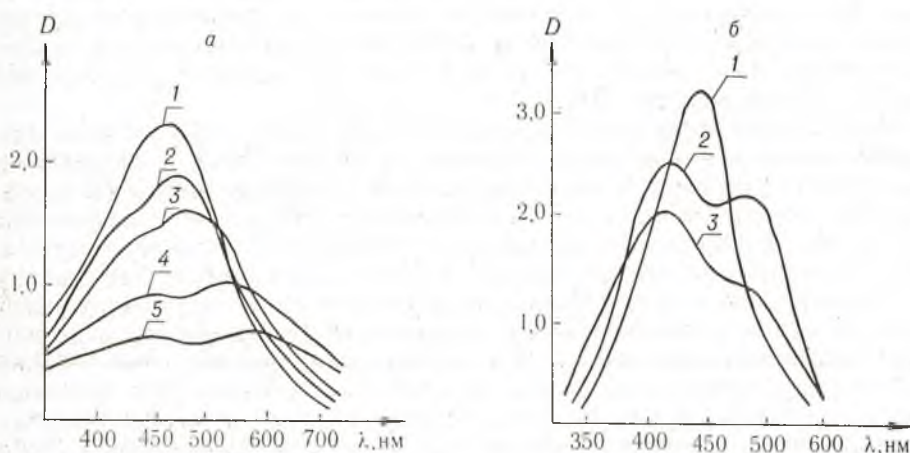
Диаметр частиц	Визуальная оценка цвета изображения	Цветовые характеристики				
		$x$	$y$	$\lambda$	$p \%$	$L \%$
55	голубой	0,290	0,347	505	13	44
110	светло-зеленый	0,316	0,390	553	20	48
140	желтый	0,381	0,402	575	40	50
220	оранжевый	0,388	0,375	583	35	45
300	темно-зеленый	0,341	0,388	567	27	38

б) в проходящем свете

Диаметр частиц	Визуальная оценка цвета изображения	Цветовые характеристики				
		$x$	$y$	$\lambda$	$p \%$	$L \%$
45	желтый	0,378	0,384	577	89	71
85	красный	0,529	0,334	610	61	12
140	пурпурный	0,314	0,300	545'	8	42
175	серо-фиолетовый	0,303	0,320	480	5	63
275	розовый	0,345	0,327	610	8	75

уменьшается от 350 до 50 нм. Одновременно возрастает их концентрация на участке изображения. Цветовые характеристики (ЦХ) ПИ в зависимости от размера частиц в проходящем и отраженном свете представлены в табл. 2. Дополнительная возможность воздействия на размер — изменение времени и условий обработки экспонированного фотослоя в ПФР. Уменьшение времени обработки, понижение концентрации восстановителей  $\text{Ag(I)}$  (ПВ) и повышение концентрации лиганда, использование интенсивного перемешивания раствора ведут к уменьшению размеров, образующихся в результате восстановления частиц серебра.

По мере увеличения размера частиц наблюдается сдвиг максимума поглощения в спектре проявленного слоя в длинноволновую область, его постепенное понижение и уширение, формирование дополнительного максимума в более коротковолновой, относительно основного, области (рисунок, а), что качественно соответствует изменениям, предсказываемым на основании теории Ми [28]. Имеющиеся расхождения на основании анализа ЭМ- и спектральных данных могут быть объяснены наличием среди частиц, формирующих изображение, наряду со сферическими некоторого количества эллипсоидальных частиц, а также уменьшением расстояния между частицами в результате увеличения их концентрации в проявленном слое вплоть до образования агрегатов [29].



Экспериментальные спектры поглощения для полихромного изображения, полученного при обработке экспонированного фотослоя в проявляюще-фиксирующем растворе:

а — размер серебряных частиц, формирующих изображение, увеличивается в ряду 1—2—3—4—5 ( $N_1 > N_2 > N_3 > N_4 > N_5$ ). б —  $N = \text{const.}$  (1) — обычное экспонирование, (2, 3) — экспонирование влажного фотослоя в присутствии акцептора фотолитического галоида и растворителя  $\text{AgHal}$

Установлено, что можно получать и более мелкие частицы серебра (25—40 нм). Это достигается при введении в слой перед экспонированием акцепторов фотолитического галоида (нитрата натрия, мочевины, малеинового ангидрида и других соединений, содержащих систему сопряженных двойных связей и неподеленную электронную пару или неспаренный электрон) и экспонировании слоя во влажном состоянии. Акцепторную функцию могут выполнять также роданид- и тиосульфат-ионы, которые, кроме того, являются растворителями  $\text{AgHal}$ . При такой обработке окраска проявленного изображения существенно изменяется. Характер изменения спектров поглощения (рисунок, б) позволяет предполагать, что это связано как с уменьшением размера формирующих изображение частиц серебра, так и с возрастанием количества эллипсоидальных частиц и агрегатов [30].

Показано, что возможности регулирования формы частиц, образующих ПИ, довольно ограничены. Помимо отмеченной выше возможности формирования эллипсоидальных частиц в процессах с участием акцепторов фотолитического галоида и растворителей  $\text{AgHal}$ , можно говорить

либо о возможности перехода от сферических компактных частиц к нитевидным структурам, либо о получении частиц, общая форма которых близка к сфероидальной, но с сильно изрезанной поверхностью со множеством выступов и впадин. Последнее наблюдается при введении в состав ПФР веществ из класса органических меркаптосоединений (ФМТ, БТА и др.). Изменение морфологии частиц серебра, формирующихся в фотослое в присутствии этих соединений, приводит к некоторым интересным эффектам: изменению цвета изображения и в некоторых случаях существенному увеличению его оптической плотности.

### Процессы получения полихромных изображений при окислительно-восстановительном переосаждении серебра фотографического изображения

Как отмечено выше, окислительно-восстановительная обработка черно-белого фотографического изображения позволяет преобразовать формирующие его серебряные нити в малые коллоидные частицы. Изображение в таком случае приобретает желто-коричневый оттенок. Если бы размер коллоидных частиц варьировался в зависимости от экспозиции или концентрации серебра на участках исходного черно-белого изображения, то окраска их также была бы различной, т. е. конечное изображение было бы полихромным. К настоящему времени мы разработали два варианта процесса получения ПИ на МП с использованием окислительно-восстановительной обработки черно-белого изображения, полученного при ХП и фиксации [31].

Первый вариант включает обработку черно-белого изображения в щелочном растворе, содержащем окислитель ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) и восстановитель ( $NaBH_4$ ) серебра, а также аммиак или первичные амины (моноэтанолламин, этилендиамин и т. п.), и промывку отбеленного изображения в воде. При обработке в этом растворе изображение исчезает в результате взаимодействия формирующего его серебра с компонентами раствора с образованием мельчайших частиц негалонидного серебряного комплекса. Частицы комплекса затем укрупняются («созревают») в результате перекристаллизации, и их размер тем больше, чем больше концентрация серебра на данном участке изображения. При промывке в воде серебряный комплекс разрушается и образуются серебряные частицы примерно такого же размера, как и частицы, формирующие отбеленное изображение. ЦХ участков ПИ, соответствующие различным значениям  $D_{псх}$ , приведены в табл. 3.

Таблица 3

Цветовые характеристики полихромного изображения, полученного при одностадийном окислительно-восстановительном переосаждении серебра черно-белого изображения

$D_{псх}$	Цвет изображения в проходящем свете	Цветовые характеристики				
		$x$	$y$	$\lambda$	$p\%$	$L\%$
0,02	светло-желтый	0,336	0,351	577	19	91
0,07	светло-оранжевый	0,357	0,354	574	17	85
0,11	розово-оранжевый	0,361	0,354	593	17	80
0,14	розовый	0,339	0,343	634	9	77
0,16	сиреневый	0,314	0,322	540	2	74
0,19	голубой	0,298	0,323	486	3	70
0,24	синне-зеленый	0,228	0,334	494	6	63
0,33	зеленый	0,237	0,359	502	11	51
0,55	травяной	0,295	0,430	541	25	29
0,72	темно-зеленый	0,218	0,415	523	30	17



ЭМ-исследование показало, что размер частиц серебра, формирующих изображение желтого цвета, составляет 2—5 нм, самые крупные частицы (до 20 нм) соответствуют темно-зеленой окраске изображения. Так как разница в размерах частиц, формирующих участки изображения с резко различными значениями цветового тона, невелика, очевидно, следует полагать, что в данном случае основную роль играет форма частиц, а также наличие в них примесей и агрегация частиц между собой.

Цветовая гамма изображения зависит как от состава обрабатываемого раствора и времени обработки в нем образца, так и от первичной химико-фотографической обработки. Рассмотренный процесс получения ПИ может быть реализован не только на МП, но и на промышленно выпускаемых фотобумагах на полиэтиленированной основе.

Во втором варианте процесса получения ПИ операции окисления и повторного восстановления формирующего черно-белое изображение серебра проводятся раздельно. В качестве окисляющего используется щелочной раствор  $K_3[Fe(CN)_6]$ , в качестве восстанавливающего — кислый раствор сульфата железа (II) и цитрата натрия. С целью изменения цветовой гаммы изображения в восстанавливающий раствор могут быть введены дополнительные лиганды. ЦХ изображения приведены в табл. 4.

Таблица 4

Цветовые характеристики полихромного изображения, полученного при двухстадийном окислительно-восстановительном переосаждении серебра черно-белого изображения

$D_{исх}$	Цвет изображения в проходящем свете	Цветовые характеристика				
		$x$	$y$	$\lambda$	$p\%$	$L\%$
0,08	розовый	0,331	0,329	630	5	81
0,16	желто-оранжевый	0,385	0,406	578	43	80
0,22	желтый	0,423	0,429	575	59	76
0,30	желто-зеленый	0,427	0,466	573	71	13
0,40	зеленый	0,405	0,436	565	54	68
0,60	фиолетовый	0,379	0,363	580	28	40
1,00	серый	0,350	0,376	572	25	37
2,00	сине-зеленый	0,310	0,370	510	10	15

Окраска изображения обусловлена в данном случае как селективным поглощением света коллоидными частицами серебра, формирующимися при восстановлении в светах изображения, так и образованием в его тенях комплексных соединений железа типа берлинской лазури. Возможность формирования ПИ связана с различием морфологии и химического состава продуктов, образующихся в процессе окисления серебра изображения на участках с различными значениями  $D_{исх}$ .

Цветовая гамма изображения определяется соотношением концентрации  $K_3[Fe(CN)_6]$  и NaOH в составе окисляющего раствора, временем обработки в нем образца, зависит также от состава восстанавливающего раствора.

### Заключение

Рассмотренные результаты свидетельствуют о том, что повышение эффективности использования содержащегося в эмульсионном слое серебра при формировании видимого изображения на малосеребряных фототехнических пленках за счет увеличения КС серебра при его окислительно-восстановительном диспергировании или за счет увеличения массы серебра в конечном изображении обеспечивает возможность значительного улучшения основных сенситометрических характеристик ука-

занных пленок по сравнению с вариантом традиционного химического проявления. Соответствующие процессы получения изображений с повышенной оптической плотностью являются эффективной альтернативой процессу усиления серебряного изображения за счет каталитического осаждения на формирующих его частицах серебра благородных металлов из растворов физических проявителей.

За счет регулируемого формирования на рассматриваемых пленках частиц серебра со степенью дисперсности, зависящей от величины экспозиции, обеспечивается возможность получения на них полихромных изображений как за счет монованновой обработки экспонированного слоя, так и путем окислительно-восстановительной обработки химически проявленного серебряного изображения. Это существенно расширяет функциональные возможности пленок, предназначенных для записи фотографической информации с достаточно высокой плотностью.

### Список литературы

1. Свиридов В. В., Сташенок В. Д., Рогач Л. П. и др. // Докл. АН БССР. 1980. Т. 24. № 2. С. 151.
2. Браницкий Г. А., Евтухович И. Н., Рогач Л. П. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1983. № 1. С. 11.
3. Биктимиров Р. С., Браницкий Г. А., Иванов В. О. и др. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1980. Т. 25. № 4. С. 282.
4. Калентьев В. В., Ильяшенко Л. Ф., Браницкий Г. А. и др. // Там же. 1982. Т. 27. № 1. С. 23.
5. Биктимиров Р. С., Браницкий Г. А., Калентьев В. И. // Там же. 1984. Т. 29. № 1. С. 19.
6. Браницкий Г. А., Свиридов В. В., Рогач Л. П. // Там же. 1986. Т. 31. № 1. С. 43.
7. Кузьмичев А. А., Браницкий Г. А. // Фотографические процессы на основе галогенидов серебра. М., 1983. С. 71.
8. Кузьмичев А. А., Браницкий Г. А. // Там же. С. 89.
9. Браницкий Г. А., Капариха А. В., Рогач Л. П. и др. Способ усиления серебряного изображения на галогенсеребряном фотографическом материале: А. с. 11605359 СССР // БИ. 1985. № 21.
10. Браницкий Г. А., Капариха А. В., Рогач Л. П. и др. // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1985. № 6. С. 37.
11. Браницкий Г. А., Беленков В. В., Корзун Г. М. и др. Раствор для усиления серебряного фотографического изображения: А. с. 1343385 СССР // БИ. 1987. № 37.
12. Браницкий Г. А., Капариха А. В., Рогач Л. П. и др. Способ обработки серебряного изображения на галогенсеребряной пленке: А. с. 1352442 СССР // БИ. 1987. № 42.
13. Браницкий Г. А., Врублевский А. В., Корчевская И. В. и др. Способ усиления серебряного фотографического изображения: А. с. 1578690 СССР // БИ. 1990. № 26.
14. Браницкий Г. А., Сташенок В. Д., Рогач Л. П. и др. Принципы усиления серебряного изображения, основанные на диспергировании частиц серебра и его осаждения из проявляюще-фиксирующих растворов / Редкол. журн. «Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук». Мн., 1987. Деп. в ВИНТИ 22.12.87. № 8 44-В87.
15. Афанасьева З. М., Свиридов В. В., Потапенко Л. Т. // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1990. № 6. С. 93.
16. Крауш Л. Я. Обработка фотографических материалов. М., 1975. С. 185.
17. Sheppard S. E., Vanselow R. F. // Journ. of the Franklin Institute, 1945. V. 240. № 6. P. 439.
18. Hillson P. J. // Phot. Sci. and Engng. 1979. V. 23. № 1. P. 38.
19. Журба Ю. И., Черединова Г. Е. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1982. Т. 27. № 6. С. 407.
20. Врублевский А. В., Хвалюк В. Н., Рахманов С. К., Кисель Л. Ф. // Дефектоскопия. 1990. № 7. С. 84.
21. Свиридов В. В., Николов К. Н., Плясунова Т. С. и др. // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1987. № 4. С. 104.
22. Сергеева О. В., Сташенок В. Д., Рогач Л. П. // Там же. 1991. № 1. С. 92.
23. Сташенок В. Д., Сергеева О. В., Браницкий Г. А. и др. // Там же. 1987. № 6. С. 94.
24. Артемьев М. В., Биктимиров Р. С., Браницкий Г. А. и др. // Там же. 1988. № 3. С. 90.
25. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Сташенок В. Д. и др. // Там же. 1987. № 1. С. 82.

26. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Сергеева О. В. и др. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1988. Т. 33. № 1. С. 71.
27. Сташенок В. Д., Свиридов В. В., Браницкий Г. А. и др. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1987. № 5. С. 79.
28. Mie G. // Ann. Phys. 1908. Bd. 25. S. 377.
29. Сташенок В. Д., Сергеева О. В., Артемьев М. В., Григоренко В. И. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1990. Т. 35. № 4. С. 280.
30. Сташенок В. Д., Сергеева О. В. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1990. № 1. С. 107.
31. Stashonok V. D., Branitsky G. A., Rogach L. P. et al. // The Advancement of Imaging Science and Technology. Proc. Int. Congress of Photographic science. 1990. Beijing, China. P. 244.

УДК 541.124

С. В. ВЯЗОВКИН

## ОСНОВЫ КИНЕТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Ключевой проблемой неизотермической кинетики является проблема извлечения достоверной кинетической информации из термоаналитических данных. Многочисленные попытки ее решения сводятся главным образом к созданию новых методов кинетической обработки данных. Однако возможность получения достоверной информации с помощью предлагаемых методов, как правило, никак не обосновывается, что, пожалуй, является главной причиной отсутствия удовлетворительного решения проблемы. В данной работе, обобщая результаты ранее проведенных нами исследований, мы рассмотрим собственный подход к решению указанной проблемы, уделив основное внимание обоснованию корректности используемого метода кинетической обработки термоаналитических данных, а также возможности решения на его основе наиболее распространенных прикладных кинетических задач.

Поскольку основной процедурой в кинетической обработке данных является расчет аррениусовских параметров (АП) (энергии активации и предэкспонента), нам представляется необходимым изначально оговорить требования, которым должны соответствовать достоверные значения АП. Вероятно, нет смысла пытаться сформулировать универсальные требования к величинам АП, так как их достоверность определяется исключительно их способностью удовлетворять целям конкретного кинетического исследования. Например, при проведении фундаментальных исследований достоверными обычно считаются значения АП, характеризующие **реакционную способность** вещества. Получение таких характеристик немислимо без глубокого изучения механизма протекающих в веществе процессов как совокупности элементарных стадий и определения их кинетических констант. Однако в повседневной практике в основном приходится иметь дело с разнообразными прикладными задачами, требующими быстрого решения. Наиболее распространенными среди них являются задачи, связанные с необходимостью предсказания поведения исследуемого вещества за пределами экспериментального интервала температур. Основное требование к АП в этом случае — способность достоверно описывать **температурную зависимость** скорости брутто-процесса. Знание механизма при этом не является обязательным, если есть основания предполагать, что за пределами экспериментального интервала температур он останется таким же, как и внутри него.

Очевидно, что с учетом сформулированной выше цели наша работа ориентирована на решение прикладных задач. Поэтому основным критерием корректности использования конкретного метода расчета АП для кинетической обработки термоаналитических данных мы будем считать возможность расчета с его помощью значений АП, достоверно описывающих температурную зависимость скорости процесса.