

17-1336
11

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ
НАУЧНОЙ
ФОТОГРАФИИ

XI

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ОТДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

КОМИССИЯ ПО ХИМИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

Том XI

ХИМИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ.
СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА
ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва · 1966 · Ленинград

273136

Писать разборчиво

Шифр . . .

17-1336

Автор

Успехи науч.
ной фото-
графии.

273136

Редакционная коллегия:

член-корр. АН СССР *К. В. Чибисов*, канд. хим. наук *С. А. Бонгард*, канд. техн. наук *А. В. Борин*, докт. хим. наук проф. *Ю. Н. Гороховский*, докт. техн. наук проф. *Г. А. Истокин*, докт. хим. наук проф. *К. С. Лялилов*, инж. *В. Н. Синцов*, докт. хим. наук проф. *Г. П. Фаерман*, докт. техн. наук *В. И. Шеберстов* (отв. редактор).

ОТ РЕДАКЦИИ

Настоящий 11-й том «Успехов научной фотографии» посвящен химии фотографических эмульсий и связанной с нею проблеме полива этих эмульсий на подложку, а в некоторой степени также структурным свойствам фотографических слоев.

Представленные здесь статьи в большинстве представляют собой доклады на 15-м Советании по научной фотографии, являвшемся одновременно 2-м Советанием по химии фотографических эмульсий и состоявшемся в Казани 25—28 сентября 1963 г. Статья П. Х. Прусс представляет собой доклад на Симпозиуме по структурным свойствам фотографических слоев и их информационной способности, проведенном вслед за вышеуказанным советанием 30 сентября 1963 г. Два других доклада на этом же симпозиуме — К. В. Вендровского и И. З. Пакушко и далее Ю. Н. Гороховского и П. Х. Прусс — были опубликованы ранее в 10-м томе «Успехов научной фотографии».

Две статьи настоящего тома — Н. Р. Новиковой и К. В. Вендровского, М. А. Айнгорна и И. Г. Минкевич — близки по тематике к остальным статьям тома, но на советании не докладывались; в содержании они отмечены звездочками.

27 3136

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

К. В. ЧИБИСОВ

О ФУНКЦИЯХ ЛОКАЛЬНЫХ НАРУШЕНИЙ
ЭМУЛЬСИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ
В ТРЕХ ОСНОВНЫХ СТАДИЯХ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

1. Введение

Имеющиеся в настоящее время многочисленные экспериментальные факты указывают на то, что фотографическая чувствительность относится к свойствам галогенидов серебра, создаваемым нарушениями микроструктуры их кристаллов. Это значит, что механизм светочувствительности связан с участием локальных нарушений при образовании скрытого изображения. Такие нарушения следует рассматривать как сочетание собственных (кристаллографических) дефектов с примесными центрами. Спектрофотометрические наблюдения Е. А. Кириллова [1] с сотрудниками привели к выводу о слабой связи центров с кристаллической решеткой, т. е. об их адсорбции в дефектах микрокристаллов. Причина такой локализации центров объясняется повышенной реакционной способностью дефектов решетки, в результате чего хемосорбция, ведущая к образованию примесных центров, совершается именно в дефектах. Следовательно, возникновению примесных центров должно предшествовать образование дефектов решетки.

Те и другие элементы локальных нарушений создаются в эмульсионных микрокристаллах в обеих стадиях созревания, различие здесь заключается лишь в том, что первое созревание представляет собой в основном кристаллизационный процесс, которому сопутствует химическая сенсibilизация (центрообразование), тогда как во втором созревании основным процессом является химическая сенсibilизация, а сопутствующим — рекристаллизация. Наличие сопутствующих процессов в обеих стадиях созревания может быть доказано экспериментальными данными [2].

Для подтверждения исключительной важности локальных нарушений эмульсионных микрокристаллов в фотографическом процессе необходимо сопоставить имеющиеся экспериментальные факты о поведении таких нарушений в его трех основных стадиях: при созревании эмульсии, при действии света и в стадии проявления. Настоящее обобщение, посвященное этой задаче, основано на материалах работ В. М. Белоуса (Одесское высшее инженерно-морское училище), Ж. Л. Броуна (НИИ физики Одесского университета), Б. Г. Варшавер (НИКФИ), Л. Я. Крауш (МГУ), А. А. Михайловой (НИКФИ) и И. М. Ратнер (НИКФИ).

2. Роль собственных дефектов эмульсионных микрокристаллов в фотографическом процессе

Поскольку во всех стадиях фотографического процесса имеет место постоянное взаимодействие между собственными дефектами и примесными центрами, то для выяснения роли только собственных дефектов решетки необходимо попытаться показать, с одной стороны, их самостоятельное влияние на фотографические свойства эмульсии (светочувствительность, вуалеобразование), а с другой — влияние на топохимические превращения, т. е. их значение в процессе химической сенсibilизации.

2.1. Непосредственное влияние собственных дефектов на фотографические свойства эмульсии. Для установления влияния дефектов решетки на фотографические

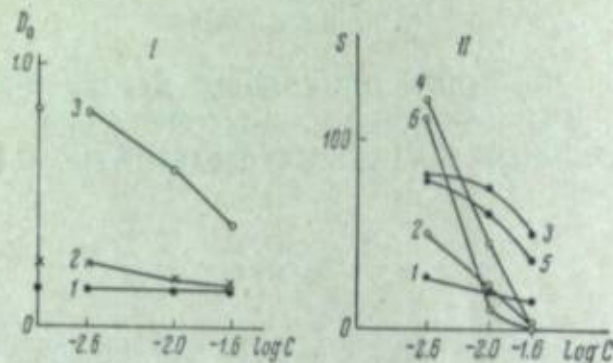


Рис. 1. Влияние окисления (CrO_2) на вуаль D_0 (I) и светочувствительность S (II).

I, 1 — продолжительность второго созревания 2 час. 30 мин.; I, 2 — 3 час. 45 мин.; I, 3 — 6 час. 15 мин.; II, 1 — продолжительность второго созревания 2 час. 30 мин., окисление до экспонирования; II, 2 — окисление после экспонирования; II, 3 — продолжительность второго созревания 3 час. 45 мин., окисление до экспонирования; II, 4 — окисление после экспонирования; II, 5 — продолжительность второго созревания 6 час. 15 мин., окисление до экспонирования; II, 6 — окисление после экспонирования (Б. Г. Варшавер).

свойства следовало прибегнуть к окислительной обработке эмульсионных слоев, чтобы разрушить примесные центры, не затрагивая при этом поверхностных дефектов. Обработка производилась в растворах хромового ангидрида в разные моменты второго созревания, на протяжении которого можно было ожидать практическую неизменяемость поверхностных дефектов. Для опытов была взята малодисперсная эмульсия, и было показано, что при коротком времени созревания плотность вуали не зависит от окислительной обработки, следовательно, поверхностные дефекты могут служить центрами вуали. С увеличением времени созревания наблюдается усиление девуалирования, что указывает на образование примесных центров, число которых увеличивается с продолжительностью созревания. Вместе с тем светочувствительность (при окислении до экспонирования) уменьшается также при коротком созревании. Это указывает на то, что примесные центры образуются и при этих условиях, но они не имеют существенного значения в отношении спонтанного проявления, хотя и помогают образованию центров скрытого изображения. На рис. 1 приведены экспериментальные данные [3], показывающие влияние окисления на вуалеобразование и светочувствительность.

Что касается механизма спонтанного проявления, вызванного поверхностными дефектами, то можно думать, что в таких местах происходит переход в раствор ионов серебра в пограничном слое, их восстановление и коагуляция до образования каталитически активного центра, который

вызывает затем быстрое проявление всего микрокристалла. Это предположение находится в согласии с наблюдениями Клейна и Матейека [4].

Другим подтверждением непосредственного влияния собственных дефектов решетки на спонтанную проявляемость может служить картина вуалеобразования во втором созревании эмульсий, отличающихся дефектностью микрокристаллов. Это различие достигалось изменением температуры в стадии кристаллизационного процесса — у одной эмульсии этот процесс проводился при 35° , у другой — при 65° . Повышение температуры ускорило кристаллизационный процесс и увеличивало дефектность микрокристаллов, в том числе и на поверхности. Это вызывало в свою очередь различие кинетики вуалеобразования во втором созревании (рис. 2) [5], которое носило типичный характер. Следует отметить, что при более высокой температуре кристаллизационного процесса плотность вуали сначала падает и только после некоторого времени созревания приобретает нормальный ход. Можно предположить, что такая картина является результатом поверхностной рекристаллизации, вызываемой многочисленными поверхностными дефектами микрокристаллов и затрудняющей центрообразование.

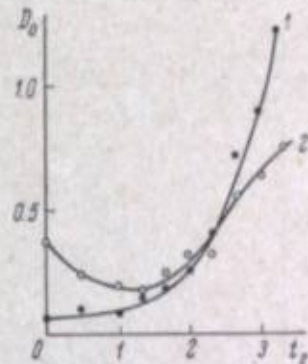


Рис. 2. Изменение вуали во втором созревании (t_2 — часы) в зависимости от температуры в первом созревании.

1 — $T_1 = 35^\circ$; 2 — $T_1 = 65^\circ$ (И. М. Ратнер).

2.2. Влияние собственных дефектов на химическую сенсibilизацию. Если топохимические превращения сосредоточиваются в местах с увеличенной реакционной способностью, то повышение любыми средствами дефектности эмульсионных микрокристаллов должно усиливать эффект химической сенсibilизации, облегчая процесс центрообразования.

Повышение дефектности совокупности микрокристаллов может быть осуществлено во время формирования твердой фазы ускоренном кристаллизационного процесса, например повышением температуры; увеличение поверхностной дефектности может быть произведено травлением, например прибавлением соответствующих веществ в конце первого созревания.

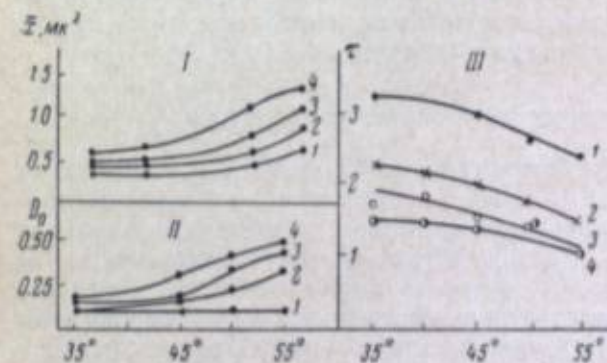


Рис. 3. Зависимости среднего размера \bar{x} (мк^2) микрокристаллов (I), вуали перед началом второго созревания (II) и времени (τ — часы) достижения максимальной светочувствительности (III) от температуры в первом созревании.

1 — продолжительность первого созревания $t_1 = 15$ мин.; 2 — $t_1 = 1$ час; 3 — $t_1 = 2$ часа; 4 — $t_1 = 3$ часа (А. А. Михайлова).

Результаты таких опытов приведены на рис. 3 и 4. Сопоставление хода зависимостей средних размеров эмульсионных микрокристаллов (\bar{x} , мк^2) и начальной плотности вуали (в момент окончания первого созревания) от температуры кристаллизационного процесса (рис. 3) [6] обнаруживает сопряженность соответствующих кривых; вместе с тем повышение температуры в указанной стадии ведет к ускорению второго созрева-

ния (τ — время достижения максимальной светочувствительности — уменьшается). Эти данные хорошо показывают влияние образующихся дефектов решетки на топохимические превращения.

Другая серия опытов, подтверждающая то же влияние, заключалась в травлении твердой фазы при добавлении в эмульсию малых количеств

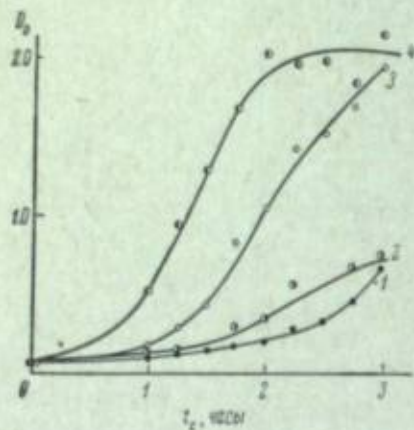


Рис. 4. Влияние на вуалеобразование во втором созревании прибавления тиосульфата натрия (за 10 мин. до окончания первого созревания аммиачной эмульсии).

1 — без тиосульфата; 2 — введено тиосульфата $0,9 \cdot 10^{-2}$; 3 — $5,4 \cdot 10^{-3}$; 4 — $9 \cdot 10^{-4}$ М на 1 г бромизда серебра (И. М. Рагнер).

твирует на эффект золотой сенсibilизации и латенсификации [7,8]. По всей вероятности, здесь также происходит травление поверхности микрокристаллов, что облегчает образование золотых центров или превращение сублатентных центров в каталитически активные.

3. Свойства и превращения примесных центров

Дифференциальный спектрофотометрический метод Е. А. Кириллова позволил наблюдать примесный спектр поглощения, вызываемый продуктами фотолиза и химического взаимодействия твердой фазы эмульсии с желатиной. Исследование явлений фотохимического окрашивания и «выцветания» при вторичном облучении, а также примесного спектра первичных центров, образующихся при изготовлении эмульсии, привело к выводу о присутствии на поверхности и внутри микрокристаллов совокупности частиц серебра разных размеров [9]. При этом в случае первичных продуктов созревания такая совокупность оказывается заметно более однородной [10]. Естественно, представлялось важным уточнить вопрос о существовании примесных центров разных размеров, а также об их фотографических свойствах и превращениях.

3.1. Влияние примесных центров на кинетику общей и спектральной светочувствительности в процессе второго созревания. Известно, что оптиче ски несенсибилизированная эмульсия обладает не только коротковолновой светочувствительностью в пределах собственного поглощения галогенида серебра, но также далеко распространяющейся длинноволновой светочувствительностью, хотя последняя на несколько порядков меньше собственной. Исследования спектральной светочувствительности привели к выводу, что длинноволновая светочувствительность является примесной, т. е. создается продуктами химической сенсibilизации [11]. В связи

с этим для более полного выяснения происхождения светочувствительности в обеих областях следовало сопоставить для разных длин волны изменение светочувствительности во втором созревании. Полученные данные [12] (рис. 5) показали практическое совпадение кинетики общей (S_z) и коротковолновой («синей» $S_{\lambda 450}$) светочувствительности и заметное отставание длинноволновой, увеличивающееся с возрастанием длины волны действовавшего света. При этом характерно, что прирост «синей» светочувствительности со временем созревания оказывается меньше прироста общей и особенно длинноволновой светочувствительности.

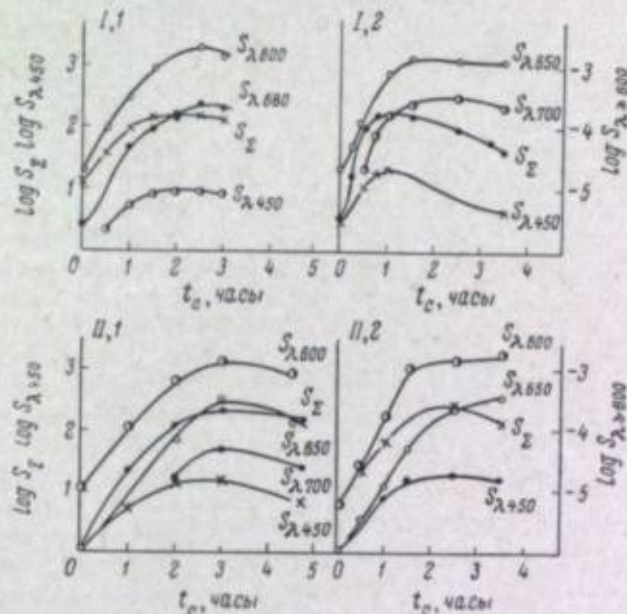


Рис. 5. Зависимость общей (S_z) коротковолновой ($S_{\lambda 450}$) и длинноволновой ($S_{\lambda 600}$) светочувствительности от продолжительности второго созревания.

I, 1 — $T_2 = 50^\circ$; I, 2 — $T_2 = 55^\circ$ во втором созревании; II, 1 — «медленная»; II, 2 — «средней активности» желатина во втором созревании (Б. Г. Варшавер, Л. Я. Крауш).

Такое отличие последней происходит, вероятно, вследствие запаздывания накопления примесных центров, ответственных за светочувствительность при больших длинах волны. Так как длинноволновая светочувствительность является чисто примесной, т. е. зависящей от электронодонорной функции соответствующих центров, то понятно, что увеличение их концентрации должно сильно влиять на ее прирост.

Эти данные показывают, что процесс центрообразования начинается с накопления сначала простейших частиц, которые вырастают затем до более крупных размеров, обуславливая длинноволновую светочувствительность, т. е. создавая эффект, подобный оптической сенсibilизации.

3.2. Эволюция примесных центров в стадии химического созревания. Для раскрытия особенностей формирования примесных центров удобным методом является изучение изменения примесного поглощения в процессе химического созревания [13]. На рис. 6 (нижний график) приведено семейство кривых зависимости монохроматического поглощения от времени второго созревания, которое продолжалось до 16 часов. Эти кривые показывают, с одной стороны, близкое сходство между собой для разных длин волны и, с другой, — неоднозначный ход поглощения со временем созревания. Первая особенность указывает на относительную однородность примесных цент-

ров, тогда как вторая — на неоднозначное изменение концентрации центров. Иными словами, химическое созревание начинается, как указывалось, с образования простейших молекулярно-коллоидных частиц серебра, концентрация которых увеличивается быстрее, чем коагуляция; затем, по мере замедления первого процесса и ускорения второго, число первичных центров быстро уменьшается, что и вызывает уменьшение поглощения; позднее наблюдается новый подъем вследствие накопления вторичных центров. Отсюда следует, что при химическом созревании происходит сложное перераспределение примесных центров — за счет уменьшения числа простейших первичных центров образуются более крупные вторичные, в том числе и каталитически активные центры вуали.

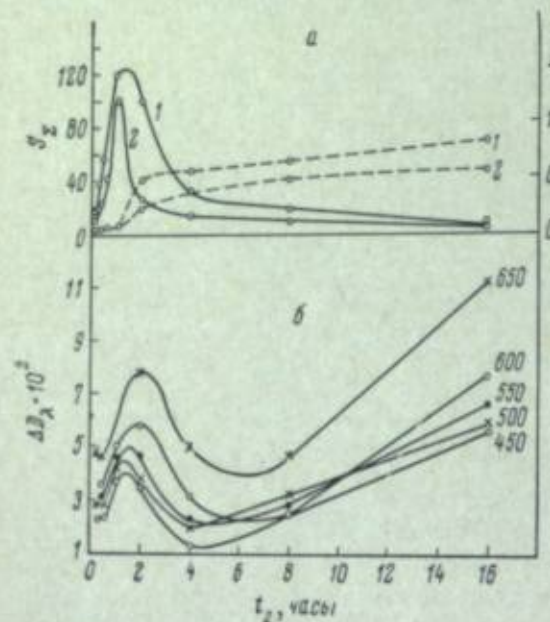


Рис. 6. Эволюция примесных центров и изменение фотографических свойств в процессе второго созревания.

а: сплошные кривые — изменение светочувствительности S_2 ; прерывистые — рост вуали D_0 ; 1 — до окисления, 2 — после окисления поверхностных центров; б: монохроматические кривые примесного поглощения (Ж. Л. Броун).

вичных центров вызывает повышение общей светочувствительности, тогда как накопление вторичных центров ведет к росту вуали и, как было показано выше, к увеличению длинноволновой светочувствительности. Кривая 2 в верхней части рис. 6 показывает изменение светочувствительности после окисления поверхностных центров; из нее видно, что эволюции подвержены не только поверхностные центры, но и глубинные, находящиеся во внутренних дефектах микрокристаллов.

Можно думать, что процесс эволюции центров имеет формальное сходство с остальдовским созреванием и основан на термическом распаде простейших центров и коагуляции атомов серебра на более крупных частицах.

3.3. Дифференциация примесных центров. Как показано выше, примесные центры разных типов обладают разными фотографическими свойствами, следовательно, они должны отличаться и по химическим свойствам. Этим можно воспользоваться для их дифференциации с целью получить дополнительные доказательства о существовании центров разных типов. Для этого были поставлены [14] опыты окислительной обработки эмульсионных слоев растворами хромового ангидрида и красной кровяной соли до и после экспонирования, что, как предполагалось, позволит отличить центры скрытого изображения

от примесных центров, образующихся при созревании. Далее, для дифференциации первичных и вторичных центров изучалось действие окисления на коротковолновую и длинноволновую светочувствительность. Полученные результаты, изображенные соответственно на рис. 7 и 8, достаточно четко подтверждают химическое различие между центрами разных типов. Наиболее стойкими оказываются первичные молекулярно-коллоидные центры, а наиболее реакционноспособными — центры скрытого изображения.

Таким образом, можно сделать вывод о наличии в эмульсионных микрокристаллах совокупности генетически связанных друг с другом групп серебряных центров, отличающихся по размерам, структуре и свойствам, а именно: группы первичных центров, влияющих на общую светочувствительность; вторичных аморфных (предколлоидных) центров, типичных для длинноволновой светочувствительности, — к этой группе принадлежат также каталитически активные центры вуали и скрытого изображения, и, наконец, группы кристаллических коллоидных частиц металлического серебра, образование которых при длительном созревании или больших экспозициях вызывает соответственно инверсию вуали или соларизацию.

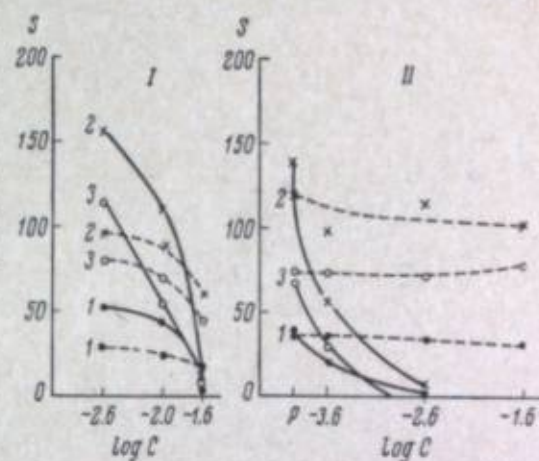


Рис. 7. Влияние окисления на центры светочувствительности и скрытого изображения.

I — окисление хромовым ангидридом; II — окисление красной кровяной солью; сплошные кривые — окисление после экспонирования; прерывистые кривые — окисление до экспонирования; 1 — продолжительность второго созревания 2 час. 30 мин.; 2 — 4 час.; 3 — 6 час. 30 мин. (Б. Г. Варшавер).

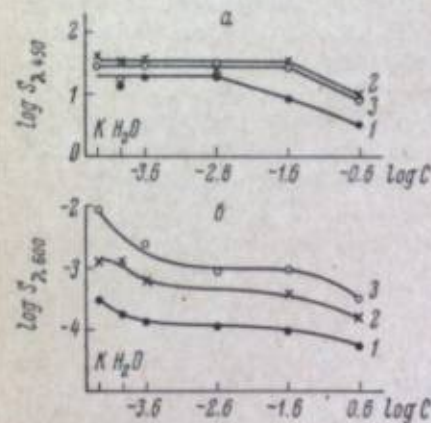


Рис. 8. Влияние окисления на коротковолновую $S_{\lambda, 450}$ (а) и длинноволновую $S_{\lambda, 600}$ светочувствительность (б).

Окисление — хромовым ангидридом; 1 — продолжительность второго созревания 2 час. 30 мин.; 2 — 4 час. 30 мин.; 3 — 6 час. 30 мин. (Б. Г. Варшавер).

ставляло интерес изучить вызываемое ими поглощение в процессе второго созревания, удаляя перед измерением поверхностные центры окислением [15]. На рис. 9 представлены семейства монохроматических кривых, показывающих изменение поглощения поверхностными и внутренними центрами. Значения ΔD_λ для построения таких кривых получались путем

расчета после измерения оптических плотностей до и после окисления эмульсионного слоя раствором красной кровяной соли. Из кривых видно,

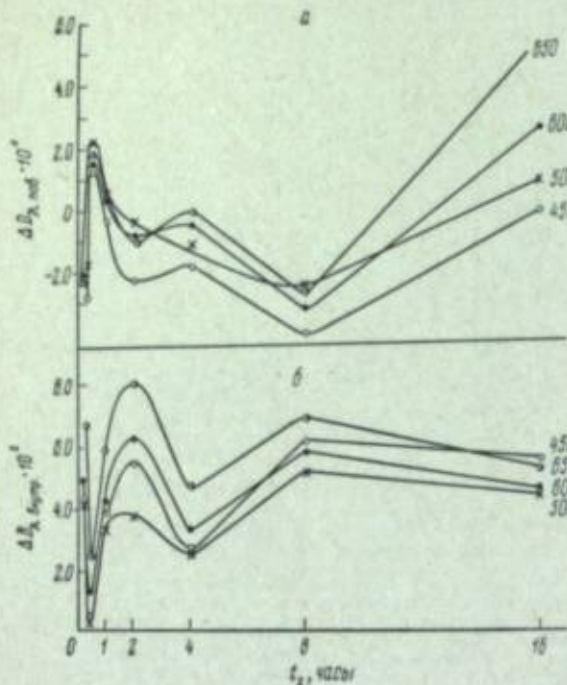


Рис. 9. Зависимость монохроматического поглощения поверхностными и внутренними центрами от продолжительности второго созревания.

а: $\Delta D_{\lambda, \text{поверх}}$ от t_2 ; б: $\Delta D_{\lambda, \text{внутр}}$ от t_2 (К. Л. Броун).

ности картина должна быть обратной вследствие продолжающегося заполнения первичных центров.

Совершенно очевидно, что своеобразная особенность эволюции поверхностных и глубинных центров должна отразиться на изменении поверхно-

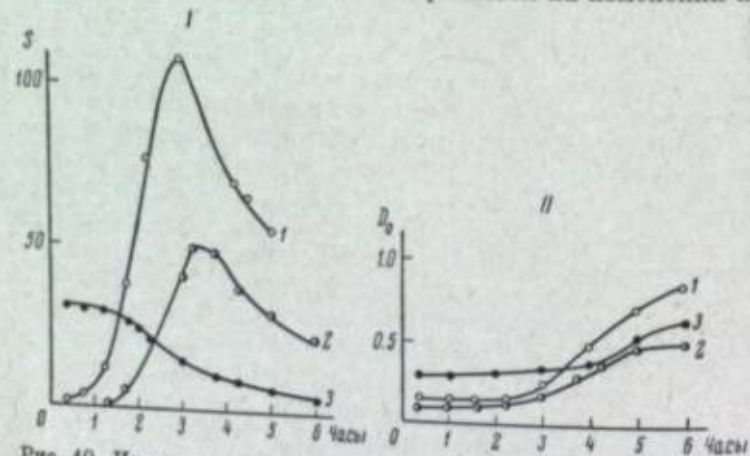


Рис. 10. Изменение вуали D_0 (I) и общей (II) S_{Σ} (I), поверхностной (2) и глубинной светочувствительности (3) с продолжительностью второго созревания (Б. Г. Варшавер).

стной и глубинной светочувствительности в стадии второго созревания. Экспериментальные данные [16] (рис. 10) показывают, что действительно наблюдается опережение роста глубинной светочувствительности по

сравнению с поверхностной, причем характерным является одинаковое время достижения максимальной светочувствительности при нормальном и поверхностном проявлении. Значения светочувствительности в первом случае оказываются выше по сравнению с чисто поверхностным проявлением, что указывает на участие при нормальном проявлении также подповерхностных центров скрытого изображения.

4. Функции примесных центров при образовании скрытого изображения и проявлении

Поскольку образование скрытого изображения проходит две стадии — электронную и ионную, то участие примесных центров следует искать в той и другой стадии. В электронном процессе, являющимся начальным фотохимическим актом, примесным центрам можно приписывать электронодонорную функцию.

Так как, однако, в первичном процессе основную роль должны играть (в области собственной полосы поглощения галогенида серебра) ионы брома, то фотохимический акт должен, очевидно, сопровождаться образованием положительных дырок, которые при выходе на поверхность кристалла (наружную или внутреннюю) превращаются в атомы брома. Следовательно, важное значение для устранения рекомбинации будет иметь процесс связывания брома. Эту функцию обычно приписывают только желатине, но имеются указания на возможность участия в этом процессе также примесных центров [17]. Наконец, примесные центры должны участвовать в ионном процессе, т. е. в самом акте формирования центров скрытого изображения, обладающих способностью инициировать и ускорять процесс проявления.

4.1. Электронодонорная функция примесных центров. Длинноволновая светочувствительность (за пределом собственной полосы поглощения галогенида серебра) является несомненно примесной, т. е. она вызвана соответствующими примесными центрами, которые создают ее своей электронодонорной функцией. Вместе с тем было показано, что первичные центры, ответственные за тонкую структуру в примесном спектре поглощения, обладают фотоэлектрическими свойствами [1]. Об этом свидетельствуют, во-первых, соответствие между тонкой структурой и полосами в спектре фотопроводимости и фотовольтаического эффекта и, во-вторых, явление «выцветания» фотохимически окрашенных галогенидов серебра.

Для изучения электронодонорной функции первичных центров при действии света определялась [18] примесная спектральная светочувствительность, распределение которой по спектру сравнивалось с примесным спектром поглощения. Данные о примесной спектральной светочувствительности (S'_λ) получались дифференциальным методом, заключавшимся в вычислении значений $S'_\lambda = S_{\lambda,t} / S_{\lambda,0}$, где $S_{\lambda,0}$ и $S_{\lambda,t}$ — спектральная светочувствительность соответственно в некоторый начальный момент и при времени t (второго созревания или купания в растворе химического сенсibilизатора). Вместе с тем легко показать, что S'_λ равна отношению $I_{\lambda,0} / I_{\lambda,t}$, где I — энергетическая сила света. Иными словами, здесь соблюдается полная аналогия с измерением примесного спектрального поглощения, что делает закономерным указанное выше сопоставление. Уместно заметить, что относительную спектральную светочувствительность определял также Мейкляр, который обнаружил при этом селективные полосы в коротковолновой части спектра.

Исследование нормального химического созревания и химической сенсibilизации купанием в растворах гидразина, тиомочевины и солей инертных металлов (золота, платины и иридия) во всех случаях показало

дискретный характер примесной спектральной светочувствительности с хорошим совпадением селективных полос с тонкой структурой соответствующего примесного спектра поглощения [19]. Для иллюстрации на рис. 11 приведены кривые примесной спектральной светочувствительности при нормальном химическом созревании. Такие же кривые при сенсibilизации солью иридия резко селективны (см. наст. сб., стр. 26, рис. 3). Полученные результаты указывают, во-первых, на химическое единство

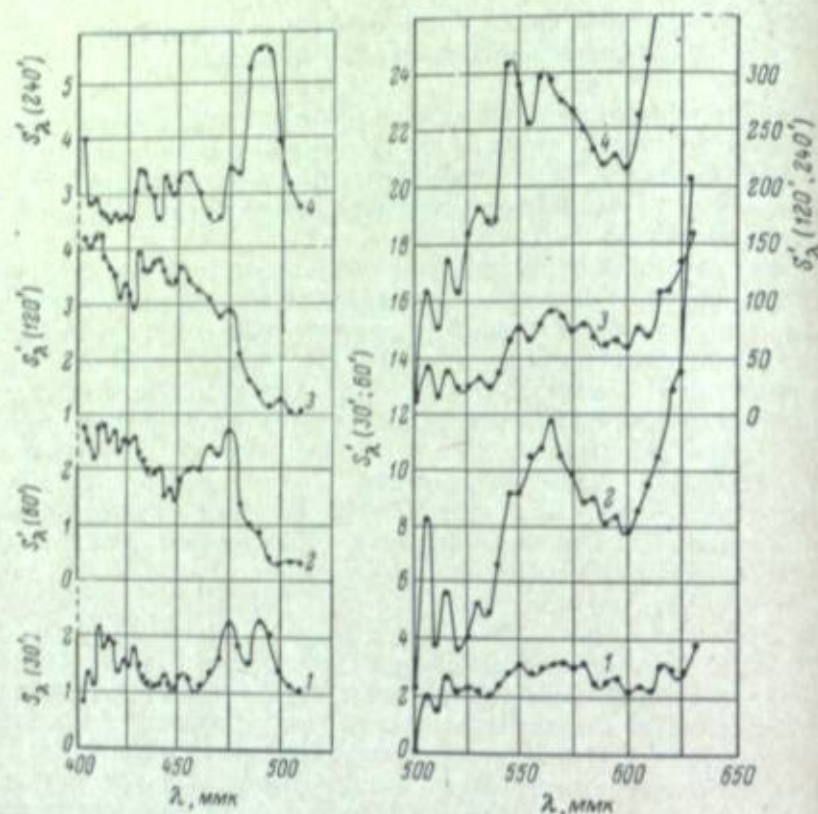


Рис. 11. Кривые примесной спектральной светочувствительности при нормальном химическом созревании.
1 — продолжительность второго созревания 30 мин.; 2 — 1 час.; 3 — 2 часа;
4 — 4 часа (Ж. Л. Броуи).

всех видов химической сенсibilизации и, во-вторых, на электронодонорную функцию примесных центров. Иными словами, во всех случаях химической сенсibilизации образуются примесные центры в виде элементарных (атомно-молекулярной дисперсности) частиц разных металлов (серебро, золото, платина, иридий и др.), и эти образования принимают участие в первичном фотохимическом акте, освобождая фотоэлектроны.

Таким образом, из изложенного можно сделать вывод, что коротковолновая («синяя») светочувствительность складывается из двух долей — из преобладающей доли собственной светочувствительности, вызванной электронодонорной функцией ионов брома, и дополнительной доли, имеющей примесную природу. Длинноволновая светочувствительность является полностью примесной — до достижения оптимума общей светочувствительности ($S'_{\lambda, \text{max}}$) она обусловлена первичными центрами, имеющими полосы поглощения в длинноволновой области спектра; в дальнейшем же начинают, по-видимому, действовать вторичные (предколлоидные) центры.

ответственные только за светочувствительность вне полосы поглощения галогенида серебра. Характерно при этом, что в длинноволновой области примесная светочувствительность значительно выше, чем в коротковолновой (рис. 12, кривые 1 и 2), однако ее абсолютные значения на несколько порядков меньше этих значений у «синей» светочувствительности. Это объясняется, очевидно, именно тем, что длинноволновая светочувствительность создается электронодонорной функцией только примесных центров.

4.2. Бромакценторная функция примесных центров. Наличие подобия между кривыми изменения спектрального поглощения и коротковолновой светочувствительности во втором созревании привело [20] вначале к выводу о бромакценторной функции первичных центров. Однако рассмотренные выше данные указали на электронодонорную функцию этих центров, которая обнаруживает существенное влияние на «синюю» светочувствительность. В связи с этим естественно возникает вопрос о существовании бромакценторной функции. Ответ на него может быть получен [21], во-первых, из сопоставления кривых кинетики во втором созревании примесной общей (S'_2) и коротковолновой ($S'_{\lambda, 450}$) светочувствительности (см. рис. 12, кривые 3 и 1). Как видно из этих данных, та и другая величины достигают максимального значения в один и тот же момент второго созревания, однако прирост первой (кривая 3) заметно больше (примерно на 60%) прироста второй (кривая 1). Так как в отношении обеих величин учтено как бромакценторное влияние желатины (что следует из самого метода измерения примесной светочувствительности), так и влияние электронодонорной функции первичных центров (что вытекает из подобия кинетических кривых светочувствительности и примесного поглощения), то можно думать, что увеличенный прирост S'_2 обусловлен другой параллельной функцией первичных центров, а именно бромакценторной, но она не единственная, как предполагалось раньше, а сосуществует с электронодонорной функцией.

Вторым подтверждением этой функции могут служить результаты люминесцентных исследований роли серебряных примесных центров в процессе фотолиза галогенидов серебра. Прежде всего следует отметить особо важное значение исследования Голуба [22], показавшего, что в формировании центров свечения первостепенная роль принадлежит серебряным образованиям атомно-молекулярной дисперсности. Это подтверждается также опытом [23] влияния на люминесценцию хлоросеребряной эмульсии окисления хромовой смесью, что вызывает понижение интенсивности свечения и последующего ультрафиолетового облучения, которое вновь повышало интенсивность люминесценции.

При изучении люминесценции монокристаллов хлорида серебра было показано [24, 25], что свечение хорошо возбуждается ультрафиолетовым светом, который поглощается решеткой кристалла, т. е. ионами хлора. Так как при этом в первичном акте образуются электроны проводимости и положительные дырки, то следует допустить, что последние могут

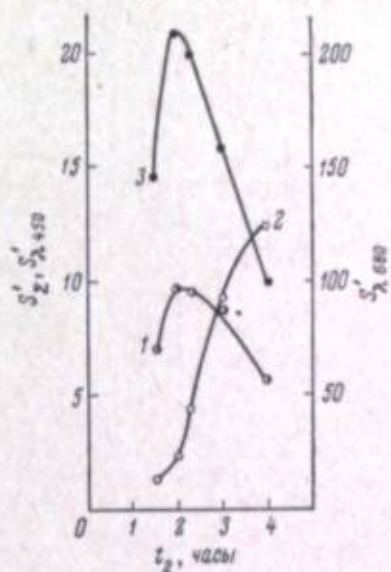


Рис. 12. Изменение относительной общей S'_2 (3), примесной коротковолновой $S'_{\lambda, 450}$ (1) и длинноволновой светочувствительности $S'_{\lambda, 680}$ (2) с продолжительностью второго созревания (Б. Г. Варшавер).

сии был обнаружен [23] симбатный ход зависимостей, во-первых, между изменениями интенсивности люминесценции и светочувствительности и, во-вторых, между изменениями вспышечных свойств и плотности вуали со временем второго созревания, что можно считать подтверждением установленных типичных свойств того и другого вида примесных центров.

Поскольку первичные центры не могут служить ловушками электронов, то, очевидно, они не могут расти по механизму Герни и Мотта. Но так как они способны захватывать положительные дырки, то, следовательно, они должны также локализовать (адсорбировать) подвижные ионы серебра, что дает основание считать возможным их рост по механизму Митчелла (схема II). Свойство серебряных центров адсорбировать ионы серебра было экспериментально обнаружено Матейеком [30] в работе о температурной зависимости темновой проводимости бромида серебра. Крамалей [35] в исследовании поглощения света в растворах серебра и золота также приходит к выводу о существовании примесных центров того и другого металла в виде положительно заряженных частиц.

Приведенные данные о свойствах примесных центров позволяют высказать предположение о сосуществовании трех предложенных механизмов [23], а именно, параллельно с образованием простейших частиц серебра по схеме III, происходит их рост по схеме II; это должно вести к понижению соответствующих энергетических уровней до того критического положения, когда отдельные центры становятся ловушками электронов, т. е. с этого момента фотолит будет идти по схеме I. Механизм роста по Герни и Мотту может, однако, сосуществовать с двумя другими с самого начала действия света, если в эмульсионных микрокристаллах центры — акцепторы электронов уже образовались в процессе химической сенсibilизации. К сказанному следует еще добавить, что проявление той или иной функции примесных центров в ранней стадии фотолита носит, по-видимому, чисто вероятностный характер [36].

4. 5. Механизм начальной стадии процесса проявления. Фотографическое проявление представляет собой избирательное восстановление тех эмульсионных микрокристаллов, в которых образовались центры скрытого изображения. Избирательность является наиболее характерной особенностью системы галогенид серебра — проявитель, причем эта особенность связана как с состоянием микрокристаллов, так и со свойствами проявляющего раствора.

Еще в 1877—1879 гг. Лермантов [37] показал, что проявление осуществляется путем электрохимического процесса, в котором центры проявления играют роль серебряного электрода. Это может быть иллюстрировано следующим опытом, поставленным названным автором: если растворы проявляющего вещества и азотнокислого серебра отделить друг от друга пергаментной перегородкой и замкнуть их серебряной пластинкой, то на конце, погруженном в раствор соли серебра, начинают выделяться кристаллики металлического серебра. Если учесть, кроме того, что эмульсионные микрокристаллы окружены желатиной, которая в силу своих защитных свойств затрудняет восстановительный процесс, повышая энергию активации химической реакции проявления, то из описанного модельного опыта можно сделать вывод об условиях, которым должны удовлетворять центры проявления: они должны, во-первых, быть окружены свободными ионами серебра, во-вторых, снижать энергию активации реакции восстановления, в-третьих, обладать электроакцепторными свойствами и, в-четвертых, иметь электронную проводимость.

При исследовании локализации химического проявления было показано [38], что в индукционном периоде наблюдается растворение твердой фазы эмульсии. Это позволяет думать, что при нормальном проявлении первое условие выполняется. Далее, электрографическое и микрофото-

графическое исследование центров скрытого изображения и вуали показало, что до начала соларизации и инверсии вуали те и другие центры имеют аморфное строение [39]. Следовательно, можно думать, что они вследствие высокого энергетического потенциала должны быть каталитически активными. Действительно, Шеберстов [40] обнаружил снижение энергии активации со временем химического созревания и ее повышение при разрушении или дезактивации центров. Таким образом, второе условие можно считать также выполненным.

Поскольку центры скрытого изображения и вуали являются аморфными, то они, вероятно, не должны обладать электропроводностью. Между тем важность этого свойства была показана Фаерманом и Воейковой [41], изучавшими действие зольных веществ на физическое проявление. Прибавляя к физическому проявителю, защищенному желатиной, разные золи, они убедились, что только те золи ускоряли восстановительный процесс, которые обладали электронной или смешанной проводимостью. Поэтому можно предполагать [42], что в индукционном периоде центры скрытого изображения и вуали «достраиваются» до того состояния, когда они начинают удовлетворять всем четырем условиям.

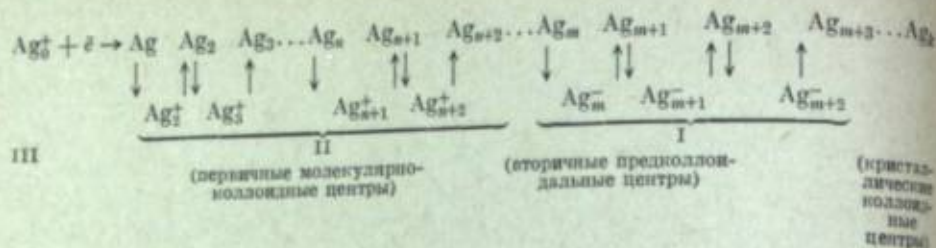
Из приведенных соображений следует, что центрами скрытого изображения могут быть частицы серебра разных размеров, в большей или меньшей степени приближающиеся к тому критическому состоянию, которое характерно для центров проявления. Следовательно, можно говорить о существовании скрытого изображения разной дисперсности, что подтверждается различиями фотографического действия экспозиций разной продолжительности. При изучении этого вопроса было показано, что центры скрытого изображения тем меньше, чем короче выдержка. К числу таких работ относятся, например, исследования Картужанского [43], распространившего указанную закономерность также на скрытое изображение, создаваемое ионизирующими частицами.

Можно себе представить следующий механизм «достройки» центров. Вторичные (предколлоидные) центры, как указывалось выше, обладают, вероятно, электроакцепторными свойствами, поэтому они могут захватывать электроны от восстановителя и, притягивая затем ионы серебра, увеличиваться в размере (см. схему III). С ростом таких центров увеличивается их термодинамическая неустойчивость, что вызывает локальное упорядочение структуры. С появлением в центре кристаллического участка, когда создается сочетание электропроводящей части с электроакцепторной и каталитически активной, оказываются выполненными все условия, и микрокристалл начинает быстро восстанавливаться. Индукционный период определяется, вероятно, временем достройки, т. е. близостью к состоянию центров проявления отдельных вторичных центров, подросших при действии света. Так как по ходу проявления образуются новые активные центры, то этот процесс имеет автокаталитический характер.

Рост примесных центров в стадии проявления можно представить себе также по схеме II и I, но тогда вследствие более продолжительного индукционного периода процесс будет все меньше отличаться от спонтанного проявления, т. е. будет все больше нарушаться избирательность, а следовательно, ухудшаться качество фотографического изображения.

5. Краткое обобщение

Если основываться на изложенных представлениях о физико-химических превращениях при созревании, образовании скрытого изображения и проявлении, то фотографический процесс можно изобразить следующей общей схемой, показывающей механизм роста центров при их эволюции:



Эта схема может быть применена к любой стадии фотографического процесса, причем совершающиеся здесь превращения с физико-химической точки зрения представляют собой восстановительно-окислительные реакции, последовательно налагающиеся друг на друга и протекающие в отдельных стадиях с различной скоростью и до разного предела. В этой общей схеме отображается принцип химического единства фотографического процесса. Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что можно говорить лишь о подобии отдельных стадий, но не об их тождестве. При этом специфические особенности каждой стадии заключаются в следующем:

Факторы, обуславливающие процесс	Химическая сенсибилизация	Фотолиз	Проявление
Доноры электронов.	Желатина.	Ионы брома, Ag-центры.	Ионы (молекулы) проявителя.
Акцепторы электронов.	Ag_0^+ .	Ag_0^+ , Ag_n^+ , Ag_m^- .	Ag_m^- .
Дополнительные условия.	Дефекты решетки.	Акцепторы брома (желатина, первичные центры).	Растворенные Ag-центры проявления.

Что касается центров скрытого изображения и вуали, то они относятся, по-видимому, к группе вторичных центров, наиболее близких к состоянию центров проявления, причем явления поляризации и инверсии вуали связаны, вероятно, с уменьшением каталитической активности вследствие глубокой кристаллизации аморфных центров. При длительном действии света может, кроме того, иметь место ребромирование аморфной части центров, неполностью закристаллизовавшихся.

Таким образом, в отношении роли примесных центров при образовании скрытого изображения можно считать справедливыми все три ранее предложенные гипотезы [42]: во-первых, примесные центры обладают фотоэлектрическими свойствами, т. е. они сами светочувствительны (Той); во-вторых, они являются акцепторами брома (Хикман) и, в-третьих, они концентрируют атомы серебра (Шепард). При этом возникновение скрытого изображения осуществляется, по-видимому, не за счет увеличения количества свободного серебра при фотолизе, а в результате своеобразного перераспределения его атомов, а именно: положительные дырки окисляют серебро в некоторых первичных центрах, тогда как фотоэлектроны восстанавливают ионы серебра, но в другом месте. При этом только в отдельных выгодных местах возникают центры скрытого изображения. Отсюда вытекает, что благоприятный исход действия света является статистическим результатом, на эффективность которого существенное влияние оказывают локальные нарушения эмульсионных микрокристаллов.

Автор приносит благодарность своим постоянным научным сотрудникам за многолетнее научное сотрудничество.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Е. А. Кириллов, Тонкая структура в спектре поглощения фотохимически окрашенного галогенного серебра. Изд. АН СССР, 1954; Z. wiss. Phot., 1955, 50, 253.
- [2] К. В. Чибисов, Z. wiss. Phot., 1964, 58, №№ 1—3.
- [3] К. В. Чибисов. Основные проблемы химии фотографических эмульсий. Изд. МГУ, 1962, 103.
- [4] E. Klein, R. Matejес, Z. angew. Phys., 1960, 12, 26.
- [5] К. В. Чибисов, Phot. Korr., 5. Sonderheft, 1962, 27.
- [6] А. А. Михайлова, см.: К. В. Чибисов, Тр. НИКФИ, 1961, 42, 27.
- [7] Ж. Л. Броун, Ж. Научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 354.
- [8] А. Б. Пятницкая, Ж. С. Попова, Ж. Л. Броун, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, № 4.
- [9] Е. А. Кириллов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 70.
- [10] Е. А. Кириллов, Е. А. Нестеровская, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 401.
- [11] J. Eggert, F. G. Kleinschrod, Z. wiss. Phot., 1940, 39, 155, 165; H. Agens, J. Eggert, F. G. Kleinschrod, Z. wiss. Phot., 1943, 42, 33.
- [12] Б. Г. Варшавер, Л. Я. Крауш, К. В. Чибисов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 413.
- [13] Б. Г. Варшавер, Ж. Л. Броун, К. В. Чибисов, ДАН СССР, 1959, 126, 1021.
- [14] К. В. Чибисов, Б. Г. Варшавер, Z. wiss. Phot., 1962, 56, 185.
- [15] А. Б. Пятницкая, Л. П. Мельничук, Ж. Л. Броун, К. В. Чибисов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, № 5.
- [16] Б. Г. Варшавер, К. В. Чибисов, Кинотехника (научно-техн. сб. НИКФИ), 1963, вып. 3, 26.
- [17] J. M. Hedges, J. W. Mitchell, Phil. Mag., 1953, 44, 357.
- [18] Ж. Л. Броун, Е. А. Кириллов, К. В. Чибисов, ДАН СССР, 1963, 149, 353.
- [19] Ж. Л. Броун, К. В. Чибисов, Z. wiss. Phot., 1964, 58, №№ 10—12.
- [20] Ж. Л. Броун, Б. Г. Варшавер, К. В. Чибисов, Z. wiss. Phot., 1960, 54, 25.
- [21] Ж. Л. Броун, Б. Г. Варшавер, Л. П. Мельничук, К. В. Чибисов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 38.
- [22] С. И. Голуб, Материалы V совещ. по люминесц. (Тарту) 1957, 107.
- [23] В. М. Белоус, К. В. Чибисов, ДАН СССР, 1964, 156, 121.
- [24] G. C. Farnell, P. C. Burton, H. Hallaman, Phil. Mag., 1950, 41, 157.
- [25] P. Aline, Phys. Rev., 1957, 105, № 2.
- [26] В. М. Белоус, Оптика и спектроскопия, сб. 1, 1963, 193; Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 386.
- [27] Ж. Л. Броун, см.: К. В. Чибисов, Кинотехника (научно-техн. сб. НИКФИ), 1963, вып. 3, 22.
- [28] R. W. Gurney, N. F. Mott. Electronic Processes in Ionic Crystals. Oxford, 1940.
- [29] J. W. Mitchell, Phot. Korr., 1957, 1 Sonderheft.
- [30] R. Matejес, Naturwiss., 1956, 43, 533; Z. Phys., 1957, 148, 454.
- [31] П. В. Мейкляр. Физические процессы при образовании и распаде центров скрытого фотографического изображения. Дисс., Казань, 1961.
- [32] В. М. Белоус, Н. Г. Дьяченко, Опт. и спектроск., 1961, 10, 649.
- [33] В. М. Белоус, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, № 5.
- [34] В. М. Белоус, Укр. физ. журн., 1963, 8, 1345.
- [35] Е. П. Крамалей, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 342.
- [36] К. В. Чибисов, Усп. химии, 1958, 27, 277 (288).
- [37] В. В. Лермантов, Ж. Русск. физ. общ., 9, 301, 1877; В. В. Лермантов. О химическом и фотографическом действии света. СПб., 1879.
- [38] Ж. Л. Броун, К. В. Чибисов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 59; Z. wiss. Phot., 1963, 57, 166.
- [39] И. М. Ратнер, К. В. Чибисов, В. А. Каргин, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 7.
- [40] В. И. Шеберстов, В. П. Донатова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 277; В. И. Шеберстов, А. С. Хейман, М. С. Бородкина, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 182.
- [41] Г. П. Фаерман, Е. Д. Воейкова, Усп. научн. фотогр., 1955, 4, 150.
- [42] К. В. Чибисов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 3.
- [43] А. Л. Картужанский, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 276.

Ж. Л. БРОУН, Л. П. МЕЛЬНИЧУК

О ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ НА ПРИМЕСНУЮ СПЕКТРАЛЬНУЮ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

1. Введение

Светочувствительность фотографической эмульсии связана не только с собственными несовершенствами кристаллической решетки эмульсионных микрокристаллов, но в значительной степени и с примесными центрами, образующимися в местах кристаллографических дефектов в результате химической сенсibilизации.

Решение вопроса о составе примесных центров встречало большие экспериментальные затруднения. При изучении кинетики химического созревания К. В. Чибисов с сотрудниками [1—3], сопоставляя результаты сенситометрических и химико-аналитических методов исследования, показал существование закономерной взаимосвязи между кривыми, характеризующими накопление негалогенного серебра, и изменением светочувствительности и вуали. Температурная зависимость скорости изменения всех трех величин имела вид параллельных прямых. Такая постоянно наблюдаемая связь указанных фотографических характеристик обусловлена, по данным авторов цитируемых работ, протеканием одного общего восстановительного процесса, ведущего к образованию серебряных примесных центров.

Еще одним веским доказательством серебряной природы примесных центров явились фундаментальные спектрофотометрические исследования Е. А. Кириллова с сотрудниками [4]. Изучение спектрофотометрическим методом действия на фотографические слои восстановителя (гидразина) и соединений с лабильной серой [5, 6] показало, что эти вещества осуществляют химическую сенсibilизацию путем увеличения концентрации первичных серебряных центров. Не было обнаружено какого-либо различия в свойствах примесных центров, получившихся при обоих видах сенсibilизации. Отсюда был сделан вывод о химической тождественности примесных центров различного происхождения и об единстве химической сенсibilизации как восстановительного процесса.

Серебряные центры, с которыми связана тонкая структура в примесном спектре поглощения [4], как показано Е. А. Нестеровской [7], способны разрушаться под действием света из области их поглощения («выцветание центров»), причем спектральные положения максимумов поглощения и выцветания совпадают. По данным этой работы, механизм разрушения центров связан с отщеплением электрона и с переходом его в зону проводимости кристалла, что находится в согласии с теорией Герни и Мотта. Следовательно, явление разрушения должно сопровождаться внутренним фотоэффектом. Действительно, все максимумы в спектре поглощения и выцветания [4—7] совпадают с максимумами фотопроводимости, обнару-

женными Е. А. Кирилловым и А. С. Фоменко [8] в AgBr и AgCl. С внутренним фотоэффектом в AgBr связан также изученный Н. М. Зайдманом [9] фотовольтаический эффект на бромосеребряных электродах. Оказалось, что и в этом случае наблюдается полное соответствие между максимумами тонкой структуры и системой максимумов в спектральном распределении фотовольтаического эффекта, что опять-таки указывает на фотоэлектрическую активность примесных центров. Если это так, то серебряные центры своей электронодонорной функцией должны определенным образом влиять на спектральное распределение примесной светочувствительности. В самом деле, если построить кривую относительной спектральной светочувствительности, то, как показано в работе [10], в коротковолновой области наблюдается появление селективных полос. При этом кривые относительной спектральной светочувствительности оказываются сходными по форме с кривой спектральной фотопроводимости кристаллов AgBr, отнесенной к единице поглощенной энергии. Отсюда следует, что в эмульсионных микрокристаллах образуются электронодонорные центры.

Подробное исследование вопроса о существовании дискретного характера примесной спектральной светочувствительности оптически несенсибилизированных фотографических эмульсий было выполнено в работах [11, 12], в которых обнаружено наличие резко выраженных дискретных полос примесной спектральной светочувствительности, совпадающих в пределах ошибки измерения с полосами тонкой структуры, что также указывает на электронодонорную функцию примесных центров.

Настоящая работа имела целью расширить полученные ранее данные о дискретном характере примесной спектральной светочувствительности [11, 12] путем изучения спектросенситометрических свойств липпмановской эмульсии, химически сенсibilизированной гидразином и тиомочевинной, а также солями инертных металлов.

2. Экспериментальные данные

Испытуемым материалом служила липпмановская бромосеребряная фотографическая эмульсия, выбор которой диктовался следующими причинами [13]: 1) большой суммарной поверхностью, что имеет значение для усиления эффекта химической сенсibilизации; 2) малой светочувствительностью, во избежание действия измерительного света при спектрофотометрировании; 3) высокой дисперсностью, для уменьшения относительного влияния светорассеяния при спектрофотометрировании. Эмульсия изготовлялась по рецепту Айвса, но с половинным содержанием солей [4] и поливалась в количестве 5 мл на стеклянную пластинку размером 9×12 см².

Ранее было показано [5, 6], что обработка таких эмульсионных препаратов в растворах гидразина и тиомочевинной малой концентрации в щелочной среде (pH=10, 17) приводит к образованию серебряных примесных центров, т. е. к химической сенсibilизации. В настоящем исследовании эмульсионные препараты обрабатывались в растворах гидразина ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$; $C=0.2 \cdot 10^{-3}$ М; pH=10, 17) от 5 до 40 мин. и тиомочевинной ($CS(NH_2)_2$; $C=10^{-3}$ М; pH=10, 17) от 1 до 16 мин.

Контрольная и сенсibilизированные пластинки подвергались спектросенситометрическому испытанию. Спектральная светочувствительность определялась стандартным методом на спектросенситометре ИСП-73 [14]. Проявление спектросенситограмм, обработанных гидразином, велось в глициновом проявителе в течение 4 мин., а спектросенситограмм, обработанных тиомочевинной, в том же проявителе — в течение 10 мин.

Измерение оптических плотностей почернений велось на микрофотометре МФ-2 через 2.5 мкм в границах спектросенситограммы 400—450 мкм, а далее — через 5 мкм. При расчете относительной спектральной свето-

относительно контрольного слоя с той же частотой точек измерения, что и при спектросенситометрических испытаниях. В таблице, приведенной выше, сопоставлены положения максимумов полос поглощения и относительной спектральной светочувствительности.

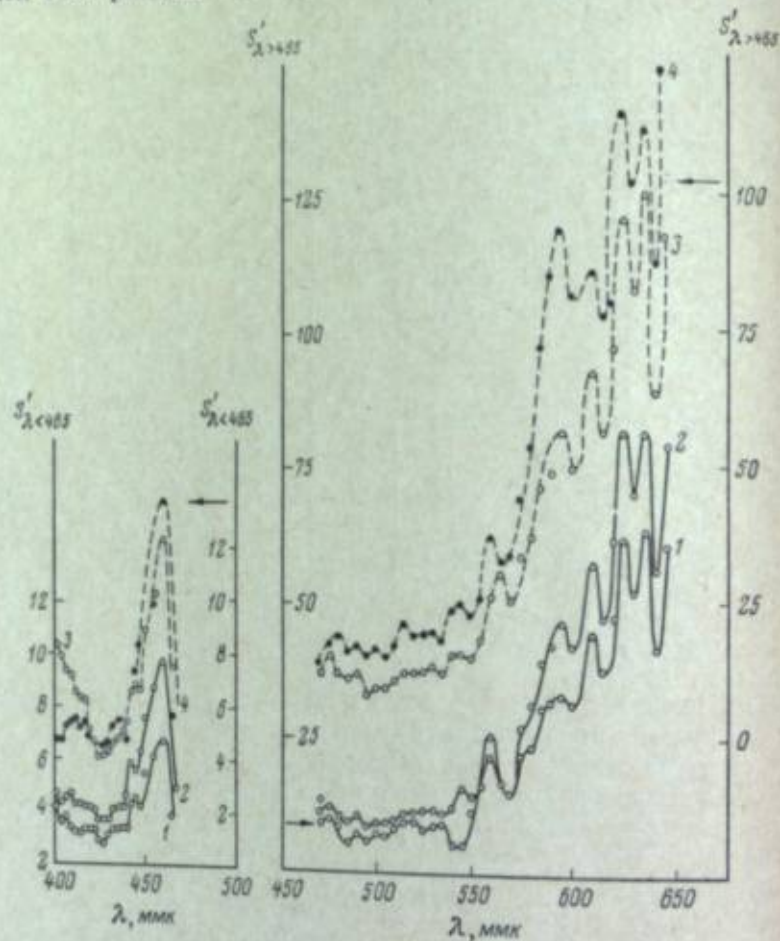


Рис. 3. Кривые относительной спектральной чувствительности липшмановской эмульсии, sensibilizированной солью иридия. 1, 2, 3, 4 — соответственно 10, 20, 30 и 40 мин. обработки.

Вновь обнаружено вполне удовлетворительное совпадение, поэтому можно думать, что иридиевые и платиновые центры молекулярно-коллоидной степени дисперсности обладают электронодонорной функцией и по своим свойствам подобны золотым и серебряным примесным центрам.

3. Обсуждение результатов

Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты обнаруживают некоторые общие особенности, а именно: наличие во всех рассмотренных случаях дискретных полос примесной спектральной светочувствительности, совпадение положений этих полос с максимумами прямой области (для $\lambda > 460$ мμ) по сравнению с коротковолновой.

Из сравнения всех экспериментальных данных следует, что не существует какого-либо принципиального (качественного) различия в фотографическом действии различных химических sensibilizаторов. Можно думать, что изученные в настоящей работе виды химической sensibiliza-

ции приводят к одному и тому же процессу — образованию примесных центров из соответствующих металлов, вероятно, под действием восстановительной функции желатины [18]. Эволюцию образованных таким образом центров можно представить так, что вначале возникают центры атомно-молекулярного типа, которые в дальнейшем претерпевают изменения, подобные остальдовскому созреванию. В силу своей металлической природы примесные центры различной степени дисперсности обладают электронодонорной функцией, благодаря чему создается примесная спектральная светочувствительность не только в длинноволновой, но и в коротковолновой областях спектра. Эта примесная спектральная светочувствительность имеет дискретный характер, поскольку поглощение образующихся центров характеризуется тонкой структурой, и добавляется к собственной светочувствительности микрокристаллов эмульсии.

Помимо описанных в настоящем исследовании общих особенностей, наблюдаются также индивидуальные количественные отличия, касающиеся в основном уровня примесной спектральной светочувствительности, создаваемого тем или иным sensibilizатором, и характером изменения S'_λ в процессе sensibilizации. Причиной таких различий можно, по-видимому, считать химические свойства применявшихся sensibilizаторов, способность к «коагуляции» образующихся примесных центров, их фотоэлектрические свойства и, возможно, другие данные.

Таким образом, новые экспериментальные данные подтверждают полученные ранее [5, 6, 18] результаты об единстве химической sensibilizации как восстановительном процессе, приводящем к центрообразованию, и об участии примесных центров в формировании светочувствительности фотографической эмульсии.

4. Выводы

1. Исследована примесная спектральная светочувствительность липшмановской эмульсии, sensibilizированной гидразином и тиомочевинной, а также солями иридия и платины.
2. Найдено, что во всех случаях примесная спектральная светочувствительность имеет дискретный характер.

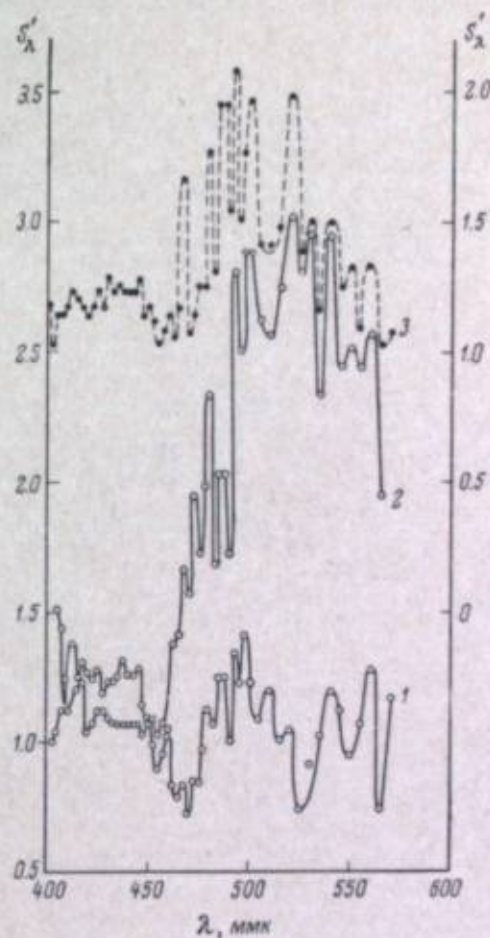


Рис. 4. Кривые относительной спектральной чувствительности липшмановской эмульсии, sensibilizированной солью платины. 1, 2, 3 — соответственно 5, 10 и 15 мин. обработки.

3. Показано, что положения максимумов селективных полос примесной спектральной светочувствительности соответствуют полосам тонкой структуры примесного спектра поглощения.

В экспериментальной части работы принимала участие М. А. Барг, которой авторы выражают благодарность.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. А. Михайлова, К. В. Чибисов, Тр. НИКФИ, 1948, 8, 54.
- [2] К. В. Чибисов, Усп. научн. фотогр., 1957, 5, 5.
- [3] К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова, Усп. научн. фотогр., 1951, 1, 167; Ж. физ. химии, 1949, 23, 1387; ДАН СССР, 1950, 70, 453, 659.
- [4] Е. А. Кириллов. Тонкая структура в спектре поглощения фотохимически окрашенного галогенида серебра. Изд. АН СССР, М.—Л., 1954.
- [5] Е. А. Кириллов, Ж. Л. Броун, К. В. Чибисов, ДАН СССР, 1954, 98, 3; 1955, 102, 6.
- [6] Ж. Л. Броун, Е. А. Кириллов, К. В. Чибисов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, 1, 98.
- [7] Е. А. Нестеровская, ДАН СССР, 1953, 90, 4, 587; Сб. физ.-мат. факультета и НИИ физики Одесск. гос. ун-ва., 1954, 5, 45.
- [8] Е. А. Кириллов, А. С. Фоменко, Тр. Одесск. гос. ун-ва., 1951, 3, 7.
- [9] Н. М. Зайдман, Ж. физ. химии, 1952, 26, 1791; ДАН СССР, 1953, 88, 693.
- [10] П. В. Мейндлер, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1960, 5, 141; П. В. Мейндлер, З. П. Игнатьева, М. З. Пескова, М. Д. Эберман, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1961, 6, 264.
- [11] Ж. Л. Броун, Е. А. Кириллов, К. В. Чибисов, ДАН СССР, 1963, 149, 2.
- [12] Ж. Л. Броун, Б. Г. Варшавер, Л. П. Мельничук, К. В. Чибисов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 38.
- [13] А. А. Михайлова, Ж. Л. Броун, К. В. Чибисов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, 1, 344.
- [14] Ю. Н. Гороховский. Спектральные исследования фотографического процесса. Физматгиз, 1960.
- [15] Л. П. Мельничук, Ж. Л. Броун, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 465.
- [16] И. М. Ратнер, Тр. НИКФИ 1961, 42, 44.
- [17] Ж. Л. Броун, Опт. и спектроск., 1959, 7, 421.
- [18] Р. А. Левицкая, Ж. Л. Броун, К. В. Чибисов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1960, 5, 361.

Ю. М. ПРОХОЦКИЙ

СОВМЕСТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА В УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ

1. Введение

В подавляющем большинстве современных галогенидо-серебряных фотографических материалов используются не чистые соли (AgBr , AgCl или AgJ), а их смеси. Чаще всего практикуется добавление к бромиду серебра небольших количеств йодида (в негативных материалах). Смешанные хлорбромосеребряные эмульсии самого различного состава используются при производстве фотобумаг и фототехнических материалов. Реже встречаются другие сочетания галогенидов. Свойства получаемых светочувствительных эмульсий зависят как от качественного и количественного состава галогенида серебра, так и от структуры самих эмульсионных микрокристаллов.

Изучению совместного осаждения галогенидов серебра и влиянию на этот процесс различных факторов посвящено относительно небольшое число работ. Недостаточно изучены фотографические свойства смешанных галогенидо-серебряных эмульсий в зависимости от способа осаждения твердой фазы. Предлагаемый обзор является, насколько известно автору, первой попыткой обобщить литературные данные по совместному осаждению галогенидов серебра и рассмотреть этот процесс, исходя из общих закономерностей физического созревания галогенидо-серебряных эмульсий.

2. Общие замечания

Известно, что галогениды серебра очень мало растворимы в воде [1], но растворяются в аммиаке. При увеличении концентрации аммиака растворимость их возрастает [2]. В обоих случаях растворимость уменьшается в ряду: хлорид, бромид, йодид. Очевидно, из насыщенного раствора смеси галогенидов в первую очередь должна выпадать менее растворимая соль. Это имеет место при выпаривании аммиачного раствора, содержащего AgCl , AgBr и AgJ [2] (рис. 1); йодид и бромид осаждаются полностью даже в присутствии 150-кратной концентрации хлорида. Однако в условиях огромных пересыщений, возникающих в момент образования твердой фазы галогенидо-серебряной фотографической эмульсии, ни о каком селективном осаждении не может быть и речи, так как раствор в этот момент оказывается пересыщенным по отношению ко всем галогенидам серебра, что приводит к выпадению смешанных кристаллов [3] в соответствии с общими закономерностями образования твердой фазы AgHal .

Исходя из современных представлений о физическом созревании [4], можно представить механизм образования смешанных кристаллов следующим образом. В первый момент образования твердой фазы появляются

устойчивые зародыши критического размера за счет коагуляции более мелких частиц [5], состоящих из различных галогенидов серебра и имеющих размеры порядка молекулярных. Последующий рост зародышей происходит за счет поступления вещества из раствора, причем в силу все еще очень большого пересыщения все галогениды осаждаются одновременно. В результате образуются кристаллы, в которых ионы различных галогенидов серебра распределены по закону случая. Дальнейшее укрупнение кристаллов может происходить как за счет оствальдовского созревания [6, 7], так и за счет процессов слияния¹ [8—10].

Оствальдовское созревание характеризуется растворением более мелких кристаллов и осаждением их вещества на более крупные кристаллы. Рост последних происходит согласно общим законам роста кристаллов [11—13], так как смешанные кристаллы, в которых ионы различных веществ распределены по закону случая, должны вести себя как частицы гомогенной фазы. Образующиеся кристаллы имеют октаэдрическую форму, обусловленную присутствием избыточных ионов и различных примесей желатины [14].

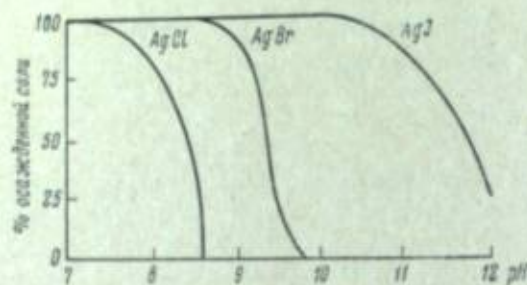


Рис. 1. Влияние pH на осаждение AgCl, AgBr и AgI из насыщенного аммиачного раствора. По оси ординат — процент осажденной соли (Фиршинг).

Рост кристаллов может также осуществляться либо путем эпитаксических срастаний [15], либо слияния кристаллов желатиновыми оболочками [16] (желатина может оказаться внутри кристаллов [17]). По-видимому, эпитаксические срастания возможны лишь в момент образования зародышей и в начальной стадии процесса укрупнения, пока кристаллы не достигли критического размера и не покрылись достаточно прочной желатиновой оболочкой [18]. В дальнейшем имеет место срастание мелких кристаллов с крупными. Это явление легко объяснить, если допустить, что желатина не заполняет всей поверхности кристалла, а образует сетку [19], через которую могут проникать мелкие кристаллы. На подобный механизм роста кристаллов, когда очередной слой строится из частиц, имеющих размеры мономеров, указывал еще раньше Косель [20]. Срастание происходит также между октаэдрическими кристаллами, имеющими различный заряд поверхности [21].

Слияние кристаллов желатиновыми оболочками сопровождается рекристаллизацией, аналогичной оствальдовскому созреванию, что приводит к образованию единого кристалла [17, 22, 23]. Избыток ионов галогена (NaI^-) ускоряет этот процесс [23]. Тот факт, что образование кристаллов после слияния происходит в результате рекристаллизации, подтверждается данными об отсутствии в этих условиях диффузии ионов NaI^- [24—27].

Мы описали общий случай одновременного осаждения двух и более галогенидов, при котором образуются смешанные кристаллы. При последовательном осаждении [21] или при смешивании готовых эмульсий, содержащих различные галогениды серебра [17], картина получается иной.

¹ Термин «слияние» употребляется вместо термина «коалесценция» (в котором различные авторы вкладывают разный смысл) для обозначения совокупности процессов, способствующих росту эмульсионных микрокристаллов, помимо чисто оствальдовского созревания.

AgCl и AgBr имеют кристаллическую решетку типа NaCl и кристаллизуются в форме правильных октаэдров [28]. Постоянные решеток этих солей равны 5.547 Å [29] и 5.775 Å [30] соответственно. Хлорид и бромид серебра изоморфны между собой и при совместном осаждении образуют смешанные кристаллы [31] в соответствии с законом Вегарда [32].

Иодид серебра при кристаллизации обнаруживает полиморфизм [33]. При комнатной температуре образуются либо оптически активная гексагональная модификация βAgI , либо кубическая модификация типа сфалерита γAgI . Определяющими факторами для образования той или иной модификации являются природа избыточного иона (Ag^+ или I^-) и наличие примесей [33]. При температуре выше 145° образуется кубическая модификация αAgI . Переход в α -модификацию при комнатной температуре происходит лишь под давлением выше 3000 кг/см². Значения постоянных кристаллической решетки αAgI , полученные различными авторами, несколько различны. Якобе [34] определил постоянную решетку йодида серебра при комнатной температуре и давлении 3550 кг/см² и нашел ее равной 6.08 Å. Рено, Дюран, Эрвье и Пурадье [35] методом экстраполяции получили величину 6.10 Å. В более поздних исследованиях Шато [36] установлено значение $a_{\text{AgI}} = 6.14$ Å.

AgI кристаллизуется в кубической форме совместно с другими галогенидами серебра при комнатной температуре, образуя смешанные кристаллы, представляющие твердый раствор [36, 37].

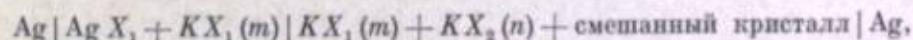
Сильные напряжения, возникающие в кристаллической решетке, увеличивают фотохимическую активность смешанных кристаллов Ag (Br, I).

Если смешанные галогенидо-серебряные кристаллы, образующие гомогенную фазу, находятся в равновесии с раствором галогенидов щелочных металлов, то в системе устанавливается равновесие [38]

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{\gamma_{X_1}}{\gamma_{X_2}} \cdot \frac{[KX_1] X_2}{[KX_2] X_1} \cdot \frac{L_{\text{Ag} X_1}}{L_{\text{Ag} X_2}}, \quad (1)$$

где f_1, f_2 — коэффициенты активности галогенидов серебра в твердой фазе; $[KX_1], [KX_2]$ — концентрации галогенидов щелочных металлов в растворе; X_1, X_2 — молярные доли этих галогенидов; $L_{\text{Ag} X_1}, L_{\text{Ag} X_2}$ — произведения растворимости галогенидов серебра; γ — коэффициент активности в растворе.

Воспользовавшись приведенным соотношением, можно, зная состав раствора, вычислить отношение коэффициентов активности $\frac{f_1}{f_2}$. Чтобы определить значения коэффициентов активности, достаточно определить значение одного из них, например f_1 , измерением э. д. с. гальванического элемента [39]



где m — концентрация KX_1 , находящегося в равновесии с твердой фазой; n — концентрация KX_2 , находящегося в равновесии с твердой фазой; $\text{Ag} X_1$ более растворимо, чем $\text{Ag} X_2$. В этом случае э. д. с. не зависит от m и равна

$$E = -\frac{RT}{F} \ln X_1 f_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{X_1}{f_1}, \quad (2)$$

откуда вычисляется f_1 .

Изменение изобарного потенциала для одного моля твердого раствора определяется по приводимому ниже уравнению [39], которое вытекает из закона действующих масс

$$\Delta Z = RT (X_1 \ln f_1 + X_2 \ln f_2 + X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2). \quad (3)$$

Зная изобарный потенциал и поверхность, можно определить поверхностное натяжение кристаллов ($\text{эрг}/\text{см}^2$).

Энтальпия образования твердого раствора (ΔH) может быть определена с большой точностью из сопоставления экспериментальных результатов с вычисленными для идеального твердого раствора [39]. Из классического уравнения

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$$

находится изменение энтропии смешанных кристаллов.

Твердые растворы обычно образуют вещества изоморфные, с близкими значениями постоянных решеток. Если же различие между постоянными решеток чистых веществ очень велико, то эндотермичность взаимодействия между ними будет такой, что изменение свободной энергии окажется положительным, а это теоретически невозможно. Поэтому в подобном случае будет существовать две твердые фазы [39].

Все приведенные рассуждения относятся к случаю смешанных кристаллов, состоящих из двух различных галогенидов. Вопрос о совместном осаждении трех галогенидов серебра практически не изучен вовсе, поэтому мы его не касаемся.

3. Система AgCl—AgBr

Максимум светочувствительности хлорида серебра лежит в более коротковолновой области спектра по сравнению с чувствительностью бромида серебра [40, 41]. Применение его в промышленности ограничено небольшим ассортиментом позитивных и специальных фотоматериалов [42] в основном из-за низкой светочувствительности. Гораздо чаще используется твердый раствор AgCl и AgBr. Изменяя соотношение этих галогенидов, можно добиться проявления смешанными кристаллами тех или иных свойств, присущих каждой из солей в отдельности [43, 44].

Тот факт, что AgCl и AgBr смешиваются во всех отношениях в соответствии с законом Вегарда [32], впервые отметил Уилси [31]; однако параметры решеток были определены им недостаточно точно.

Твердый раствор AgCl и AgBr получается в случае замещения одного галогенида другим (более растворимого менее растворимым) при взаимодействии осадка AgCl с раствором, содержащим Br^- . Кинетику такого замещения изучал Шваб [45]. Подобное замещение в присутствии желатин исследовал Шульц [46], который показал, что процесс ограничен диффузией в определенном слое; по изменению потенциала в растворе можно судить о том, что в поверхностном слое кристалла произошло замещение Cl^- на Br^- . Желатина влияет на кинетику процесса.

Эггерт и Фишер [47] добивались частичного замещения хлорида серебра на бромид купанием хлоросеребряных пластинок в растворе KBr. бромида серебра на хлорид — купанием бромосеребряных пластинок в растворе KCl. О замещении можно было судить по изменению формы характеристической кривой. Процесс замещения при старении осадка AgCl в растворе, содержащем ионы Cl^- и Br^- , исследовали Кольгофф и Ютци [48]. Они показали, что замещение приводит к образованию на поверхности кристаллов AgCl ободочки AgBr, после чего обмен ионами резко замедляется. Скорость замещения зависит от отношения $\frac{[\text{Br}^-] \text{ в растворе}}{[\text{Ag}^+] \text{ в осадке}}$ и тем выше, чем больше это отношение. Адсорбция на поверхности кристаллов желатин или некоторых красителей препятствует обмену ионами с раствором.

В результате изучения равновесия [49]



в твердой фазе после сплавления и закалки на воздухе рентгеновским анализом установлено наличие ионной диффузии, приводящей к образованию двух твердых растворов Ag(Cl, Br), чистых AgCl и AgBr и твердого раствора K(Cl, Br). Равновесие достигается быстро [50]. На большом числе примеров Гордон [51] показал, что в случае совместного осаждения из раствора, содержащего ионы Cl^- и Br^- , образуются смешанные кристаллы в соответствии с законом гомогенного распределения.

На соблюдение при совместном осаждении AgCl и AgBr закона гомогенного распределения указывают, в частности, данные Ю. Н. Гороховского [40, 41] о спектральной светочувствительности осадков различных галогенидов, полученных различными способами. Гороховским [40] введено понятие длинноволновой границы спектральной светочувствительности, которая для смешанных хлоробромосеребряных эмульсий является линейной функцией состава твердой фазы [52, 21]. Линейной функцией состава твердого раствора AgCl и AgBr является постоянная кристаллической решетки [31, 35], а также спектр отражения [35]. Шато [39] предложил аналитическую форму закона Вегарда для постоянной решетки a смешанных кристаллов AgCl и AgBr

$$a = 5.5502 + 2.246 \cdot 10^{-2}b, \quad (4)$$

где b — концентрация AgBr в молярных процентах, a — постоянная решетки в Å.

Изменение коэффициентов активности f_{AgCl} и f_{AgBr} в твердом растворе, вычисленных по формулам (1) и (2), в зависимости от молярных долей AgCl и AgBr приведены на рис. 2 [39]. Твердый раствор AgCl и AgBr образуется всегда с поглощением тепла. Поэтому для того чтобы началось образование твердого раствора в смеси сухих порошков AgCl и AgBr, последнюю нужно несколько дней выдерживать при температуре 100—200° [53], что не противоречит данным для подобных систем [49, 50].

В случае образования идеального твердого раствора изменение энтальпии (ΔH) должно быть равно изменению изобарного потенциала ($\Delta Z'$)

$$\Delta H = \Delta Z' = RT (X_{\text{AgCl}} \ln f_{\text{AgCl}} + X_{\text{AgBr}} \ln f_{\text{AgBr}}). \quad (5)$$

Данные, полученные Шато [39] (рис. 3), подтверждают предположение, что AgCl и AgBr образуют идеальный твердый раствор. Максимальное значение энтропии твердого раствора AgCl и AgBr, определенное по формуле

$$\Delta S = -\frac{\Delta z - \Delta H}{T} = -R(X_{\text{AgCl}} \ln X_{\text{AgCl}} + X_{\text{AgBr}} \ln X_{\text{AgBr}}), \quad (6)$$

равно — 2.59 кал./М и отвечает эквимолекулярному содержанию этих галогенидов.

Образование идеального твердого раствора наступает при быстром смешении реагирующих веществ. При медленном приливании раствора нитрата серебра к раствору, содержащему смесь Cl^- и Br^- , как показали Берри и Марино [54, 55], устанавливается равновесие между несколь-

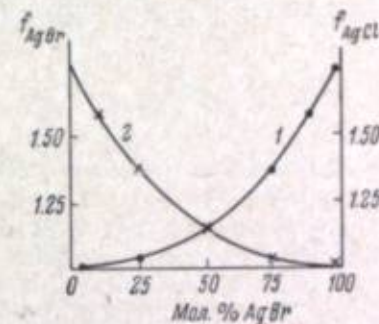


Рис. 2. Изменение коэффициентов активности AgCl (1) и AgBr (2) при образовании твердого раствора этих галогенидов. $t = 25^\circ$ (Шато).

кими твердыми фазами. Указанные авторы считают, что вначале выпадает AgBr , как менее растворимая соль; затем твердый раствор AgCl и AgBr , состав которого зависит от исходных концентраций галогенидов, концентрации желатин и скорости осаждения; далее выпадает почти чистый хлорид серебра. Механизм осаждения зависит от температуры [54]. При температуре выше 50° в случае равного содержания ионов Cl^- и Br^- образуется одна равновесная фаза с эквимолекулярным содержанием AgCl и AgBr . В общем случае после осаждения устанавливается равновесие (точнее, квазиравновесное состояние), характеризующееся наличием двух или более кристаллических фаз. Аналогичный процесс идет и в смеси готовых AgCl - и AgBr -эмульсий [54]. При осаждении в избытке Ag^+ осадок представляет одну фазу с тем же относительным содержанием галогенидов, что и в исходном растворе [54].

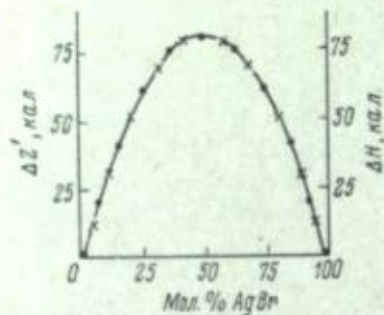


Рис. 3. Изменение энтальпии (ΔH) и изобарного потенциала ($\Delta Z'$) при образовании твердого раствора AgCl и AgBr .

$t = 25^\circ$ (Шато); крестики — $\Delta Z'$; точечки — ΔH .

Электронно-микроскопические исследования процесса осаждения в смеси Cl^- и Br^- при медленном прибавлении Ag^+ позволяют представить следующий механизм образования смешанных кристаллов [55]. Сначала выпадают кристаллы менее растворимого галогенида. При взаимодействии с ионами более растворимого галогенида первоначально выпавшие кристаллы либо распадаются на более мелкие кристаллики и зародыши, либо просто растворяются. В результате таких процессов в системе устанавливается определенное равновесие [55] (см. также [48]).

Некоторые положения, выдвинутые Берри и Марино [54, 55], кажутся спорными, однако основной вывод сводится к тому, что состав осадка, состоящего из различных галогенидов, в сильнейшей степени зависит от условий осаждения. Имеются данные о том, что, управляя процессом совместного осаждения, можно получить эмульсии с микрокристаллами, имеющими определенные свойства [56]. Прохоцкий и Виленский [52] показали, что при последовательном осаждении AgCl и AgBr в условиях избытка ионов Ag^+ получаются кристаллы с неоднородным строением, на что, в частности, указывает изменение длинноволновой границы спектральной светочувствительности таких кристаллов по сравнению с кристаллами аналогичного состава, полученными совместным осаждением (на длинноволновую границу при обычном проявлении влияет в основном состав поверхностного слоя микрокристаллов, определяющего поглощение света [57]). Дальнейшее изучение кристаллов, полученных последовательным осаждением, с применением рентгеноструктурного анализа [58], позволило установить у них слоистую структуру [21]. Образование хлорбромосеребряных кристаллов слоистого строения происходит следующим образом [21].

Сначала образуются «ядра» (AgHal_1). Затем в систему вводится количество Ag^+ , необходимое для создания «оболочки» (AgHal_2), и производится осаждение последней в избытке Ag^+ . При таком способе осаждения образуется также «промежуточный слой», представляющий твердый раствор AgCl и AgBr определенного состава. Образование промежуточного слоя объясняется [21] слипанием мелких кристалликов AgHal_1 и образующихся зародышей AgHal_2 , имеющих различный заряд поверхности. Слоистые микрокристаллы получают и при смешивании готовых кристаллов AgCl и AgBr [17]. Механизм роста в этом случае сводится к слипанию мелких

кристаллов AgCl с более крупными кристаллами AgBr , что приводит к образованию хлоросеребряной оболочки, которая растет также в силу остwaldовского созревания.

Равновесие во всех случаях достигается в результате рекристаллизационных процессов, аналогичных остwaldовскому созреванию. Предположение Ленджера [59] об ионной диффузии между AgCl и AgBr в свете более поздних исследований [24, 27] кажется маловероятным.

4. Система $\text{AgBr}-\text{AgJ}$

Хорошо известно, что введение йодида в решетку бромида серебра существенно влияет на свойства последнего. Роль AgJ исследовали Болдсифен, Сиз и Рейвик [60], которые пришли к выводу, что способ введения йодида не влияет на свойства кристаллов. Содержание AgJ в крупных кристаллах, как правило, выше, чем в мелких. Введение йодида калия в готовую эмульсию вызывает снижение светочувствительности. Хьюз и Малендайт [61] отметили сложный характер влияния относительного содержания AgJ на спектральные свойства йодобромосеребряной эмульсии. Работами Чибисова с сотрудниками было установлено влияние AgJ на процесс физического созревания [62], на характер спектральной светочувствительности [63] и на образование центров светочувствительности в йодобромосеребряных эмульсионных микрокристаллах [64].

Влияние йодида на внутреннюю и поверхностную светочувствительность AgBr -эмульсий изучали Ото и Совень [65]. Фудзисава [66] показал, что добавление AgJ влияет на отклонение AgBr -эмульсий от закона взаимозаместимости. В приведенных работах [64—66] отмечается тенденция к образованию внутреннего скрытого изображения у AgBr , J -эмульсий. Подробный обзор работ, касающихся влияния AgJ на фотографические свойства эмульсий, сделан недавно Мудровичем [67]. Митчелл [68, 69] считает, что роль AgJ в высокочувствительных фотографических эмульсиях сводится к увеличению в кристаллах числа дислокационных нарушений, на существование которых указывают опыты, поставленные Фудзисавой, Мицуки и Куботера [70].

Наличие повышенной концентрации дислокационных нарушений в йодобромосеребряных эмульсионных микрокристаллах можно объяснить [4] данными Тиллера [13] о влиянии примеси, изменяющей параметры решетки, на рост кристаллов, с одной стороны, и представлениями Руайе [15] об эпитаксиальных сращениях — с другой. Шор [71, 72] считает, что во всех случаях AgJ играет роль, связанную с образованием центров кристаллизации при осаждении, однако если вводить J^- после осаждения (вторичный йодид), то результат его действия будет совершенно другим, что не соответствует представлениям Сиза, Болдсифена и Рейвика [60]. Шор [72] утверждает, что вторичный йодид влияет лишь на собственную светочувствительность эмульсии и не влияет на спектральную, однако из экспериментальных результатов этого автора такой категоричный вывод вряд ли может быть сделан. Сомнительным кажется утверждение, будто добавление AgJ повышает в кристаллах концентрацию междуузельных ионов Ag^+ . Что касается образования йодидом серебра центров кристаллизации [71, 73], то это, по-видимому, имеет место лишь при определенном способе осаждения (во всяком случае не при моментальной эмульсификации). Например, Берри [74] не обнаружил дислокаций в йодобромосеребряных кристаллах, содержащих свыше 1 мол. % AgJ . Результаты, полученные Берри [74], не находятся в противоречии с общими представлениями [13, 15] и лишь раз подтверждают значение способа осаждения при образовании твердой фазы. Вторичный йодид, как следует из работ Чернецкого и Тежака [75] и Шульца [46], замещает часть брома на поверхности кристаллов, образуя йодосеребряную обо-

- [43] A. Hautot, H. Sauvenier, *Sci. et ind. phot.*, 1960, 31, 137.
 [44] A. Hautot, *Phot. Sci. and Eng.*, 1960, 4, 254.
 [45] G. M. Schwab, *Sci. et ind. phot.*, 1943, 14, 15.
 [46] A. Schulze, *Wiss. Photogr. Internat. Konferenz Köln, 1956; Sci. et ind. phot.*, 1958, 29, 68.
 [47] J. Eggert, R. Fischer, *Z. Elektrochem.*, 1958, 62, 230, 352.
 [48] I. M. Kolthoff, H. C. Jutz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1634.
 [49] G. Watelle-Marion, M. Vaufrey, *C. R.*, 1961, 252, 885; *Sci. et ind. phot.*, 1961, 32, 85.
 [50] G. Watelle-Marion, R. Boyer, M. Vaufrey, *C. R.*, 1961, 252, 3595; *Sci. et ind. phot.*, 1961, 32, 233.
 [51] L. Gordon, *Rec. Chem. Progr.*, 1956, 17, 125; *Sci. et ind. phot.*, 1957, 28, 149.
 [52] Ю. М. Прохоцкий, Ю. Б. Виленский, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1960, 5, 363.
 [53] H. Chateau, M. C. Moncet, J. Pouradier, *Wiss. Phot. Internat. Konferenz Köln, 1956; Sci. et ind. phot.*, 1956, 27, 402; 1957, 28, 41, 81.
 [54] C. R. Berry, S. J. Marino, *Phot. Sci. and Techn.*, 1955, 2, 149.
 [55] C. R. Berry, S. J. Marino, *Phot. Sci. and Techn.*, 1957, 4, 22.
 [56] Пат. США 2777181.
 [57] Б. А. Барщевский, *ДАН СССР*, 1949, 65, 25.
 [58] С. А. Белик, Ю. М. Прохоцкий, М. И. Руденко, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1961, 6, 231.
 [59] A. Langer, *J. Chem. Phys.*, 1942, 10, 321; 1943, 11, 11.
 [60] W. D. Baldisiefen, V. B. Sease, F. F. Renwick, *Phot. J.*, 1966, 163.
 [61] E. Huse, C. E. Meulendyke, *Phot. J.*, 1926, 66, 306.
 [62] К. В. Чибисов и др., *Тр. НИКФИ*, 1932, 1, 29.
 [63] Б. Г. Варшавер, Л. Я. Крауш, К. В. Чибисов, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1957, 2, 413.
 [64] К. В. Чибисов, *Усп. химии*, 1953, 22, 1226.
 [65] A. Hautot, H. Sauvenier, *Sci. et ind. phot.*, 1958, 29, 289.
 [66] S. Fujisawa, *J. Soc. Sci. Phot. Japan.*, 1956, 19, 5; *Sci. et ind. phot.*, 1956, 28, 364.
 [67] M. Mudrovčić, *Fotokem. ind.*, 1955, 4, 9; *Sci. et ind. phot.*, 1957, 28, 149.
 [68] P. V. Clark, J. W. Mitchell, *J. Phot. Sci.*, 1956, 4, 3.
 [69] J. W. Mitchell, N. F. Mott, *Phil. Mag.*, 1957, 2, 1149.
 [70] S. Fujisawa, E. Mizuki, K. Kubotera, *Phot. Sensitivity, 1st Symposium*, 1957, 2, 74; *Sci. et ind. phot.*, 1959, 30, 51.
 [71] М. И. Шор, *Кинофотохим. пром.*, 1941, 7, № 7, 61.
 [72] М. И. Шор, Б. Г. Воя, *Тр. Ленингр. института киноинж.*, 1955, 3, 15.
 [73] Н. Р. Новикова, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1959, 4, 149.
 [74] C. R. Berry, *J. Appl. Phys.*, 1956, 27, 636; *Sci. et ind. phot.*, 1957, 28, 149.
 [75] B. Cernecki, B. Težak, *Croat. Chem. acta.*, 1956, 28, 13; *Sci. et ind. phot.*, 1956, 27, 284.
 [76] O. Stasiw, J. Teltow, *Z. anorgan. Chem.*, 1949, 259, 143.
 [77] H. Raymond, J. Pouradier, *J. Chem. Phys.*, 1955, 52, 133; *Sci. et ind. phot.*, 1955, 26, 240.
 [78] T. Barth, G. Lunde, *Z. phys. Chem.*, 1926, 122, 293.
 [79] H. Chateau, *These Conserv. Nat. Arts et Metier, Paris*, 1955 (инт. по 1955).
 [80] W. Schottky, *Z. Elektrochem.*, 1939, 45, 33.

С. М. ЛЕВИ

ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ

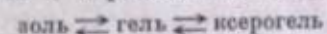
1. Введение

Использование высокомолекулярных соединений сыграло решающую роль в создании и широком распространении современного фотографического процесса. Первым шагом в этом направлении было открытие в начале 1851 г. коллоидного процесса, но решающий прогресс был достигнут позже, когда для получения фотографической эмульсии была применена желатина, являющаяся до настоящего времени непревзойденным материалом при изготовлении фотографических слоев. Это обусловлено выгодным сочетанием в желатине ряда химических, коллоидных и физических свойств, а также тем, что она обладает высокой фотографической активностью [1] хорошими адсорбционными свойствами и образует на микрокристаллах галогенидов серебра устойчивые адсорбционные оболочки [1—5].

Защитные свойства желатины имеют решающее значение для получения светочувствительных материалов, так как обеспечивают определенное качество фотографической эмульсии [1]:

- определенную степень дисперсности и коллоидную стабильность микрокристаллов галогенидов серебра в фотографической эмульсии;
 - способность фотографической эмульсии к физическому и химическому созреванию;
 - избирательность проявления экспонированных микрокристаллов.
- Защитные оболочки желатины на микрокристаллах галогенидов серебра не мешают их перекристаллизации и обеспечивают равномерное распределение микрокристаллов в эмульсии.

Способность желатины к образованию обратимой системы



и достаточная вязкость ее растворов позволяют создать удобную технологию синтеза и нанесения эмульсии на подложку [1, 4, 5]. Набухаемость и проницаемость желатиновых гелей для обрабатывающих растворов позволяют осуществлять фотографическую обработку эмульсионного слоя.

Однако желатиновые эмульсионные слои имеют ряд существенных недостатков. Желатина образует довольно рыхлые, сильно набухающие гели, с низкой температурой плавления и малой прочностью, что особенно сильно сказывается, когда слои находятся в набухом состоянии в процессе фотографической обработки. Для устранения этого дефекта эмульсионные слои дубят.

При дублении одновременно с увеличением теплоустойчивости слоя возрастают его хрупкость и упругость, что также отрицательно сказывается

метки на физико-механических свойствах пленки. В табл. 1 приведены характеристики физико-механических свойств эмульсионных слоев [5]. Из этих данных следует, что пленки желатин обладают высокой упругостью и прочностью, а пленки — низкой температурой плавления и высокой прочностью.

Таблица 1

Физико-механические свойства фотоэмульсионных слоев и ламинации (дегустация) и ламинация (тиски)

Слой	Свойства	Ламинация (тиски)	Ламинация (дегустация)
Набухший	Температура плавления, °C	21	От 40 и выше 110
	Прочность слоя (по Дюрувскому) в г.	Менее 20	От 30 до 200 и более
Набухший	Удельная прочность, г/см ²	8	120
	Удельная прочность, г/см ²	14	19
	Удельная прочность, г/см ²	2,8	1,9
	Удельная прочность, г/см ²	2,8	1,9

Несомненно физико-механические свойства эмульсионного слоя обусловлены тем, что молекулы желатина находятся в нем в виде спирально-образных клубков, которые легко агрегируются [7]. В результате такой конфигурации молекул они образуют рыхлые гели и коагелаты при односторонней упругости и прочностью. По этим свойствам эмульсионные слои резко отличаются от полимерной пленки (основы пленки). Указанные различия в физико-механических свойствах отдельных слоев слоистой системы не только приводит к усилению прочностных характеристик системы в целом, но в ряде случаев может служить источником разрушения материала при его эксплуатации [5, 6]. Различия в физико-механических свойствах слоев системы особенно сильно сказываются при использовании пленки в условиях, отличных от нормальных.

Коллоидно-механические свойства желатина не всегда обеспечивают удовлетворение требований системы дисперсии эмульсионных микрокристаллов, что обнаруживается при пленочно-фотографической обработке. Это обстоятельство, с одной стороны, затрудняет получение эмульсионных слоев с высокой плотностью упаковки микрокристаллов галогенида серебра и с другой, — приводит к снижению качества изображения. Указанный дефект с особой силой проявляется при создании радиографических материалов и был подробно исследован В. М. Уларовой с сотрудниками [8].

При использовании процесса для удаления избыточных электролитов после физического созревания в эмульсии должно находиться такое количество желатина, при котором она может образовать студень. Последним определяется минимальное соотношение количества желатина к количеству серебра в эмульсии, т. е. минимально возможная плотность упаковки галогенидов серебра. Так как это соотношение сравнительно велико, то в ряде случаев оно является препятствием для получения фотоэмульсионных материалов с требуемыми свойствами.

До недавнего времени указанные недостатки не являлись препятствием для изготовления и использования светочувствительных материалов. Однако применение фотоэмульсионного метода в новых областях промышленности и науки вызвало необходимость резкого увеличения содержания галогенидов серебра в слое и соответственно сокращения в нем количества

желатина, а также существенного улучшения физико-механических свойств пленки.

Как следует из сказанного выше, решение данной задачи при использовании желатина в качестве вязкой среды и пленкообразующего эмульсионного слоя связано с большими трудностями, что привело к изысканию синтетических полимеров, могущих полностью или частично заменить желатину.

2. Классификация полимеров, предложенных для использования при изготовлении светочувствительных фотографических слоев

В настоящее время в литературе [1, 4, 5, 9] описано огромное количество полимеров, которые могут быть использованы при изготовлении фотографических материалов. Эти высокомолекулярные соединения имеют различное строение, поэтому затруднительно составить их единую химическую классификацию, удобную для всех случаев. Возможны по меньшей мере три следующие классификации: во-первых, классификация полимеров, применяемых при изготовлении фотографических материалов, по признаку технологического назначения. По этому признаку могут быть намечены следующие шесть групп.

1. Защитные полимеры, используемые в физическом созревании с целью повышения коллоидной устойчивости микрокристаллов галогенидов серебра. 2. Осадители твердой фазы галогенидов серебра фотографической эмульсии. 3. Полимеры дисперсионной среды фотографической эмульсии, т. е. фотографически инертной среды, в которой проходит химическое созревание. 4. Пленкообразующие полимеры эмульсионных и защитных слоев. 5. Полимеры — химические сенсibilizatory. 6. Полимерные добавки эмульсионного слоя — дубители, цветные краскообразующие компоненты и т. д.

П. В. Козлов [5] рассматривает следующие группы полимеров, используемые для фотографических слоев.

1. Полимеры фотографической эмульсии: а) полимеры, предназначенные для рационализации технологии удаления растворимых солей после первого созревания; б) полимеры — частичные и полные заменители желатина в фотографической эмульсии и эмульсионных слоях.

2. Полимеры для цветофотографических процессов: а) полимеры — компоненты цветного проявления; б) полимеры для однослойных фотографических пленок: полимеры для стабилизации гидрозолей галогенидов серебра, полимеры — образователи дискретных частиц («пакетов»), полимеры — стабилизаторы дисперсных частиц, полимеры — регуляторы вязкости пакетной эмульсии и пленкообразующего фотографического слоя.

3. Полимеры для других фотографических процессов.

Денау [9] предложил следующую систему физико-химической классификации синтетических полимеров — заменителей желатина в эмульсионных фотографических слоях: 1. Водорастворимые производные целлюлозы. 2. Водорастворимые конденсированные полимеры — линейные полимеры [10] и различные их производные с повышенной растворимостью, достигаемой введением в молекулу эфирных [11] или гидроксильных групп [12], полиамиды нелинейного строения, содержащие карбоксильные группы [13] и т. д. 3. Виниловые и акриловые полимеры и их сополимеры, содержащие в своем составе карбокси-, сульфо- или аминогруппы. Этот класс полимеров впервые описан в 1930 г. [14]. Позднее в качестве дисперсионной среды галогенидосеребряных эмульсий описаны сополимеры малеиновой, акриловой и метакриловой кислот [15]; полиакриламид [16] и сополимеры с акриловой кислотой, ее эфирами, акрилонитрилом [16]; сульфированный полистирол [17], поливинилсульфат и поливинилсульфокислота [18]. 4. Виниловые полимеры с аминогруппой и

четвертичными аммонийными группами — поливиниламины [19], поливинилпиридин [20] и все полимеры, содержащие в своем составе аминный азот [21], особенно соединения N-виниллактамов [22]. 5. Синтетическими полипептиды и амфотерные полимеры, получаемые сополимеризацией акриловой или метакриловой кислот с мономерами, содержащими амидные группы, диэтиламинэтилметакрилат [23], винилпиридин [24], аллиламин [25] и их производные [26, 27]. 6. Поливиниловый спирт (ПВС) и его производные.

Несмотря на достоинства системы классификации синтетических полимеров по признаку их химического строения, мы будем придерживаться далее классификации по признаку технологического использования, так как это практически более удобно.

3. Защитные полимеры

Синтетические полимеры, применяемые в качестве защитных коллоидов при физическом созревании, описаны в ряде работ [1, 4, 5, 29—36]. Они должны защищать микрокристаллы галогенидов серебра от коагуляции и не препятствовать при этом процессу перекристаллизации. Как следует из работ Эвва [29], Царева [33—36] и других исследователей [5, 30—32], большинство полимеров, которые могут быть использованы при изготовлении фотографических материалов, обладают защитными свойствами, но задерживают или полностью прекращают перекристаллизацию. Это обстоятельство позволило Эвва предложить классификацию полимеров по влиянию на процесс перекристаллизации, разделив их на группы: эластичные полимеры, не препятствующие перекристаллизации, неэластичные полимеры, прекращающие перекристаллизацию, и полужесткие полимеры, только частично задерживающие перекристаллизацию [1, 4, 5].

Согласно результатам многочисленных исследований установлено, что ПВС и другие линейные полимеры с плотной упаковкой цепей, образующие на микрокристаллах галогенидов серебра плотные защитные оболочки, полностью прекращают перекристаллизацию [5, 9, 29, 30—36 и др.]. Так, например, максимальный диаметр микрокристаллов бромида серебра, полученных при физическом созревании в растворах ПВС, равен 0,1 мк, а хлорида серебра — 0,05 мк, т. е. на порядок меньше, чем можно получить при защите желатиной. Эвва и Дерс [29, 32] предполагают, что образование жестких защитных слоев на микрокристаллах галогенидов серебра рядом исследованных ими линейных гомополимеров, в том числе и ПВС, вызвано наличием в их составе большого числа регулярно повторяющихся сильно полярных групп, например, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$ и т. п. Эти группы обуславливают большее сродство по сравнению с желатиной синтетических полимеров к галогенидам серебра.

Для подтверждения предположения о влиянии полярных групп на образование жестких полимерных оболочек на микрокристаллах галогенидов серебра Эвва с сотрудниками получил ряд производных ПВС, в которых заменил сильно полярные группы менее полярными радикалами. Такие производные давали на кристаллах галогенидов серебра эластичные и полужесткие адсорбционные оболочки.

Японские ученые [30] в результате обстоятельных исследований установили, что процесс перекристаллизации галогенидов серебра при физическом созревании в растворах ПВС в присутствии катионных поверхностно-активных веществ (первичных алкил- и арилалкиламинов, производных N-алкилпиридиния, пиколина, хинолина и производных гуанидина, пирролидона и хинолина) протекает так же, как в желатине. Ими было установлено, что рост кристаллов хлорида серебра начинается при введении в эмульсию наряду с ПВС указанных поверхностно-активных

веществ в количествах, превышающих критическую концентрацию мицеллообразования. Это обстоятельство позволило высказать цитируемым авторам предположение, что в процессе кристаллизации галогенидов серебра наряду с участками кристалла, на которых адсорбирован ПВС, имеются и участки с защитным слоем исследуемого поверхностно-активного вещества. При соударении кристаллов по таким участкам возникает контакт поверхностно-активных веществ, которые образуют между собой мицеллы, освобождая при этом поверхность кристаллов. Тогда кристаллы плотно соприкасаются в плоскости контакта и срастаются, т. е. имеет место рост кристаллов за счет коалесценции. На рис. 1 дана схема этого процесса.

П. В. Козлов [5] развивает представления, близкие к взглядам Эвва [29—31], о причинах образования защитных слоев ПВС, задерживающих перекристаллизацию: молекулярные цепи ПВС с их часто расположенными сильно полярными гидроксильными группами образуют весьма плотно упакованные пачки; такое свойство ПВС резко отличает от других жестких полимеров. Поэтому ПВС, являющийся аморфным веществом [37], кристаллизация которого невозможна из-за нерегулярности строения цепных молекул, обладает высокой относительной контракцией [38]. Высокая степень ориентации молекул ПВС, затрудняющая его растворение, значительно уменьшается замещением даже небольшой части его гидроксильных групп; при этом повышается гибкость его цепей и уменьшается плотность упаковки [39].

Исследованиями Б. А. Царева с сотрудниками [33] было установлено, что несовместимость ПВС с желатиной обусловлена различной степенью гидратации этих двух полимеров. При одновременном присутствии в растворе обоих полимеров более гидрофильная желатина вытесняет менее гидрофильный ПВС, вызывая его коагуляцию. Как было показано [33], повышение гидрофобности желатины задубливанием до снижения набухаемости на 30—40% или гидрофилизация ПВС ацеталированием позволяет достигнуть совместности обоих веществ.

В недавно опубликованных работах Б. А. Царева с сотрудниками [32—36] показано, что такие полимеры, как сополимеры глиоксальмочевинны и поливинилацетата 2,4-дисульфобензальдегида, полиметилмочевинны и поливинилацетата 2,4-дисульфобензальдегида не задерживают перекристаллизацию бромида серебра и, следовательно, не препятствуют нормальному ходу физического созревания, а также последующему химическому созреванию.

Методы получения способных к перекристаллизации эмульсионных микрокристаллов, защищенных ПВС, указаны в ряде патентов. Так, например, для проведения физического созревания в среде полимера рекомендуются следующие технологические приемы: смешивание ПВС

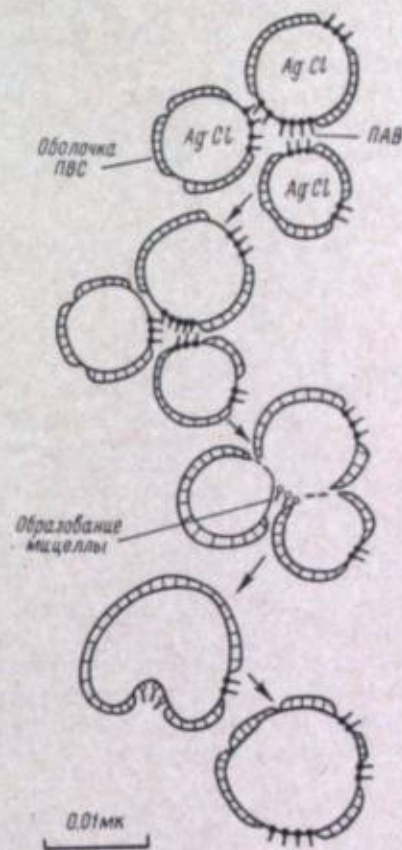


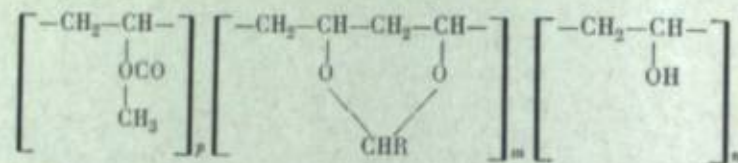
Рис. 1. Влияние катионных поверхностно-активных веществ на коалесценцию микрокристаллов галогенидов серебра.

с желатиной [40] или ее производными [41, 42],¹ проведение физического созревания эмульсии при высоких температурах [43]; использование в физическом созревании неполностью гидролизованного поливинилацетата [44].

Нами было проведено исследование влияния защитных полимеров в первом созревании на кристаллизацию галогенидов серебра и на стабильность их золей.

Для исследования были использованы: образцы ПВС 1, 2 с молекулярным весом соответственного порядка 75000 и 35000, образец ПВС без ацетильных групп, образцы поливинилацетата 4,5 с содержанием ацетильных групп соответственно 2.5 и 8.44%, образцы алкоксиполивинилацетатов, синтезированные в НИОПиК Э. Д. Корневой, данные о строении которых охарактеризованы в табл. 2, сополимеры метакрилата метакриловой кислоты (ММК), стирола и малеинового ангидрида (стиромаль); последние два полимера синтезированы в Шосткивском филиале НИКФИ А. А. Титовым.

Общая формула алкоксиполивинилацетатов



В табл. 3 и 4 приведены данные о распределении микрокристаллов галогенидов серебра, первое созревание которых проведено в растворе одной желатины или в смеси желатины с метоксиполивинилацетатом.² Из этих опытов следует, что при полном ацеталировании ПВС имеет место уменьшение размеров кристаллов и соответственно снижение светочувствительности; при частичном ацеталировании ПВС, наоборот, наблюдается увеличение размеров кристаллов и соответственно возрастание светочувствительности. Частичная замена желатины на алкоксиполивинилацетат сдвигает кривую распределения микрокристаллов галогенидов серебра в сторону больших размеров с одновременным уменьшением высоты ее максимума.

Таблица 2

Строение исследованных поливинилацетатов				
Обозначение	n	m	p	R
01	0	100	0	
02	55	45	0	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$
03	75.5	24.5	0	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$
04	68.5	41.5	0	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$
05	41.7	47.88	10.42	$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5$
06	35.6	53.4	11.00	$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5$

Защитные свойства полимеров были также исследованы на золях бромида серебра³ со средним размером микрокристаллов 0.05 мк². Золи были защищены различными количествами испытуемых полимеров. Защищенные золи подвергались центрифугированию; защитное действие по-

¹ Получение и свойства производных желатины описаны в книге П. В. Козлова «Полимеры в кинематографии и фотографии» [5].
² Эта часть работы проведена при участии А. М. Чураевой.
³ Эта часть работы выполнена Т. К. Стенановой.

Таблица 3

Влияние дисперсионной среды (0.5% водный раствор полимера) на кристаллизацию бромида серебра в первом созревании

Образец	Отношение желатина/полимер	Средний размер кристаллов, мк ²	Положение максимума		Наибольший класс, %
			класс	%	
01	1:0	1.01	3	30	26
01	2.5:1	0.86	3	21.5	30
01	1:1	0.83	3	26	55
02	1:0	1.00	4	26	20
02	2.5:1	1.07	4	24	32
02	1:1	1.50	4	17	32
4	1:0	1.00	4	26	23
4	2.5:1	1.08	3	33	24

Таблица 4

Влияние дисперсионной среды (0.5% водный раствор полимера) на фотографические свойства сенсibilизированной эмульсии

Образец	Отношение желатина/полимер											
	1:0				2.5:1				1:1			
	S, %	τ	D ₅₀	ā	S, %	τ	D ₅₀	ā	S, %	τ	D ₅₀	ā
01	100	2.8	0.11	1.01	92	2.4	0.22	0.86	92	2.4	0.23	0.33
02	100	2.7	0.10	1.0	120	2.9	0.19	1.07	112	2.4	0.12	1.5
4	100	2.8	0.11	1.01	98	2.9	0.12	1.08				

лимера оценивалось по величине оптической плотности фугата. Чем выше защитные свойства полимера, тем меньшее количество микрокристаллов переходит в осадок при центрифугировании и, следовательно, тем больше оптическая плотность фугата [45].

На рис. 2, 3 представлены агрегативная устойчивость золей бромида серебра, защищенных ПВС, поливинилацетатом, стиромалем и ММК. Первые два полимера защищают золь бромида серебра, проходя в зависимости от концентрации через две ранее описанные области — псевдостабильности и сенсibilизации [45]. По своим защитным свойствам эти полимеры близки к желатине, но дают такие суспензии бромида серебра, которые не способны к перекристаллизации. Два других полимера — стиромаль и ММК не адсорбируются на золях бромида серебра и поэтому не оказывают влияния на их агрегативную устойчивость.

На рис. 4 и 5 показаны защитные свойства поливинилацетатов, стиromaля и ММК по отношению к золям бромида серебра, сенсibilизированного желатиной. Метокси- и этоксиполивинилацетаты обладают небольшим защитным действием; стиромаль и ММК обладают высоким защитным действием по отношению к золям бромида серебра, сенсibilизированного желатиной. Однако защитное действие стиromaля сопровождается сшиванием желатиновых оболочек микрокристаллов и, следовательно, сильной коалесценцией кристаллов; такое свойство стиromaля мешает процессу

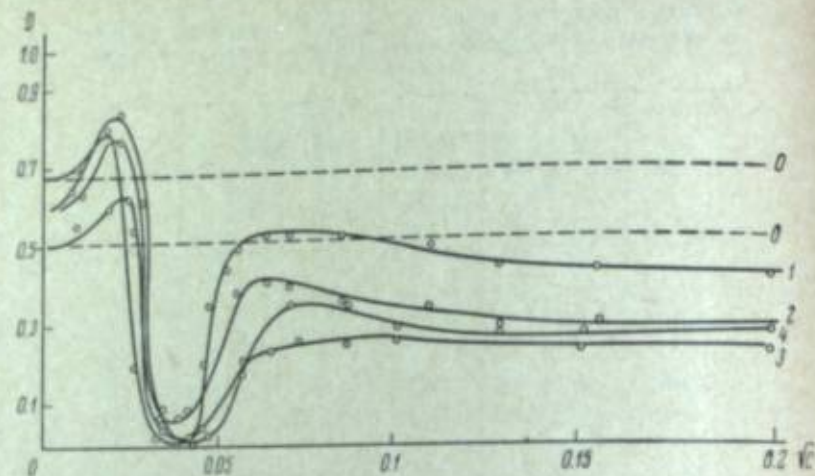


Рис. 2. Влияние ПВС и поливинилацетата на агрегативную устойчивость зольей бромида серебра.
Цифры у кривых соответствуют номерам образцов, описанных в тексте.

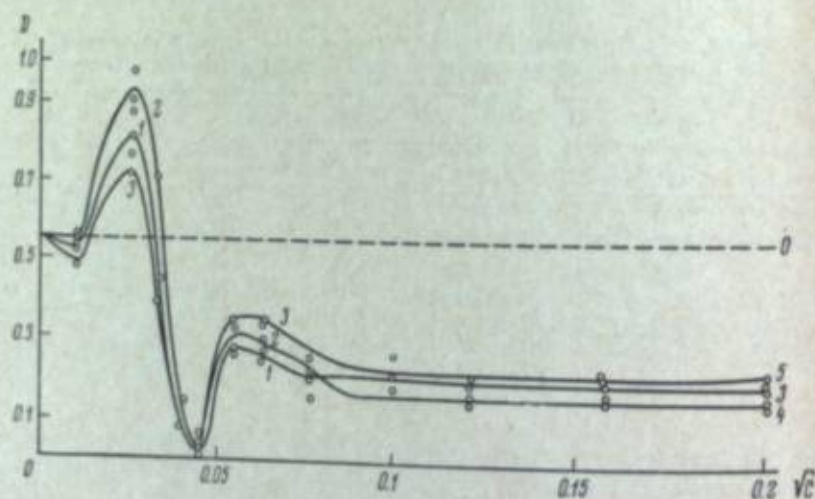


Рис. 3. Влияние поливинилацетата на агрегативную устойчивость зольей бромида серебра.
Цифры у кривых соответствуют номерам образцов, описанных в тексте.

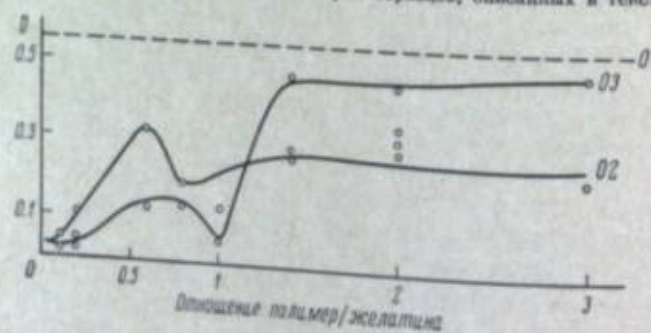


Рис. 4. Влияние поливинилацетатов на стабильность зольей бромида серебра, сенсibilизированного желатиной.
Цифры у кривых соответствуют номерам образцов, описанных в тексте.

первого созревания. ММК стабилизирует микрокристаллы бромида серебра, сенсibilизированные желатиной, что может повысить степень дисперсности микрокристаллов после физического созревания и улучшить характер кривой распределения.

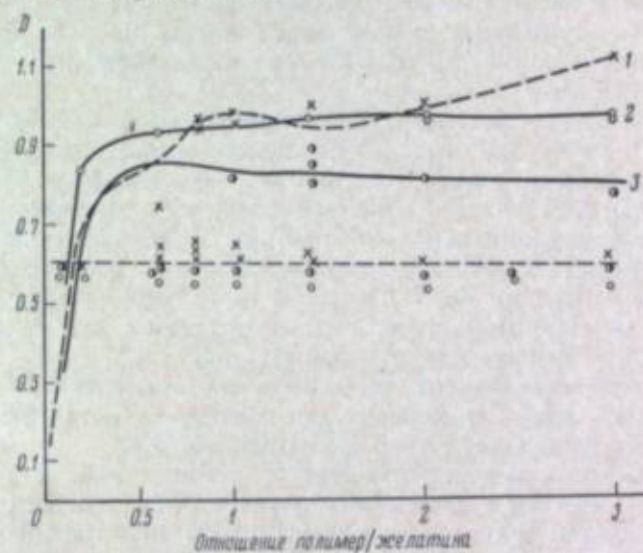


Рис. 5. Влияние стиромалеина (1), полуамида стиромалеина (2) и сополимера ММК (3) на стабильность зольей бромида серебра, сенсibilизированного желатиной.
Точками, соединенными пунктиром, показаны защитные свойства собственно зольей бромида серебра.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают большие возможности регулирования гранулометрических свойств эмульсии, которые открывает использование синтетических полимеров в первом созревании.

4. Полимерные осадители твердой фазы фотографической эмульсии

Увеличение плотности упаковки микрокристаллов галогенидов серебра в эмульсионном слое является важнейшим средством улучшения фотографических свойств светочувствительных материалов [46]. Для получения тонкослойных материалов, обладающих рядом принципиальных особенностей [46], необходимо создание технологического процесса, в котором представляется возможным отделить микрокристаллы галогенидов серебра от дисперсионной среды, содержащей избыточные электролиты, и вновь диспергировать эти микрокристаллы в желатиновой или иной дисперсионной среде фотографической эмульсии. Как известно, при промывочном способе синтеза фотографической эмульсии нельзя создать условия, при которых удельное содержание серебра (весовое отношение пленкообразующего вещества эмульсионного слоя к металлическому серебру), обозначаемое ρ , было бы меньше 1.8. При меньших соотношениях пленкообразующего вещества к серебру следует использовать синтез эмульсии с выделением твердой фазы.

Среди различных способов выделения твердой фазы эмульсии осаждение ее полимерами занимает существенное место [47—51]. Осаждение твердой фазы эмульсии при помощи полимеров может быть осуществлено по двум принципиально различным схемам. Первая схема основана на том, что фотографическая эмульсия смешивается с раствором полимера, обладающим способностью в зависимости от значения pH переходить из

растворимого в нерастворимое состояние. При переходе полимера в нерастворимое состояние он увлекает в осадок микрокристаллы галогенида серебра, разделяя при этом эмульсию на твердую фазу и дисперсионную среду, содержащую избыточные электролиты. После декантации осадка его промывают и изменением pH переводят полимер-осадитель в растворимое состояние, что приводит к пептизации осадка; этот процесс проводят в растворе желатин или иного полимера, предназначенного для химического созревания.

В качестве осадителей могут быть применены различные полимеры, содержащие в своем составе карбоксильные группы, способные к образованию растворимых солей, и полимеры, содержащие в своем составе сульфогруппы, образующие комплекс желатина-полимер. К первой группе относятся, например, сополимеры акриловой и метакриловой кислот и их эфиров [47, 48], алкилвиниловых эфиров и малеинового ангидрида (или кислоты) [49, 50, 51] и др. В патентной литературе описаны также кислоторастворимые и амфолитные полимеры, используемые главным образом для амниачных эмульсий [19, 52].

Для высаживания твердой фазы применяется, например, сополимер винилбутилового эфира и малеинового ангидрида («повималь») в виде 10% водного раствора натриевой соли (pH ≈ 7) [50].

Нами был использован сополимер, в котором наряду со звеньями кислого эфира имеются и звенья дикарбоновой кислоты. Этот сополимер имеет характеристическую вязкость $[\eta] = 0.49$; при фракционировании водой из раствора ацетона дает шесть фракций, свойства которых указаны в табл. 5.

Свойства фракций повимала

Характеристическая вязкость фракции $[\eta]$. . .	1.17	0.71	0.52	0.48	0.29	0.10
Количество фракции, % . . .	5.6	21.6	21.0	12.9	8.8	13.5
Количество натриевой соли повимала на 1 г желатинной эмульсии, необходимое для высаживания	Не высаживает.	2.05	2.10	1.94	1.60	Не высаживает.

При подкислении натриевой соли повимала (до pH ≈ 2—3) 98% ее переходит в кислоту и выпадает в осадок; в смеси растворов желатина-повимала (1 : 2) 98% обоих полимеров осаждаются при подкислении. Наиболее условия выделения твердой фазы фотографической эмульсии имеют место при соотношении желатина/повимала 1 : 3 при снижении pH до 3.5 (см. табл. 7). Для выделения твердой фазы первое созревание проводится в 0.5% растворе желатин. В табл. 6 и 7 приведены данные о свойствах позитивной эмульсии, полученной методом выделения твердой фазы повималем [50].

Выделение твердой фазы эмульсии сополимером ММК [48] осуществляется по той же схеме, что и повималем. Оптимальное количество ММК для выделения твердой фазы эмульсии составляет 0.8—1 весовых частей желатин, использованной для физического созревания (табл. 7). Сополимер ММК вводится в виде 10% раствора с pH ≈ 7, полученного растворением полимера водным раствором едкого натрия; количество уксусной кислоты, необходимое для осаждения ММК, должно быть примерно в 2 раза более эквивалентного количества.

Увеличение концентрации желатин в первом созревании требует соответственно увеличения количества полимера и времени осаждения.

Свойства эмульсионного слоя позитивной пленки

Способ приготовления эмульсии	p	Физико-механические свойства					Фотографические свойства			
		модуль упругости, кг/мм ²	предел прочности, кг/мм ²	предел упругости, кг/мм ²	T _{св.}	прочность, г	S _{св.}	γ	D _{св.}	R
Осаждение повималем	1.1	80	4.0	4.0	100	>300	0.7	2.3	0.03	130
Обычный промышленный способ	2.6	—	—	—	100	>300	1.2	2.4	0.03	115

Таблица 7

Оптимальное количество полимера, необходимое для выделения твердой фазы эмульсий различных сортов

Сорт эмульсии	Количество желатин (г) в 1 кг эмульсии	Оптимальное количество ММК для осаждения твердой фазы	Отношение ММК/желатин	Оптимальное количество повимала	Отношение повимала/желатин
Позитивная	3.7	3.2	0.86	9	2.5
Негативная	2.0	1.7	0.85	5	2.5
Микратная	13.5	10.0	0.75	—	—
Рентгеновская	19.2	16.0	0.84	—	—

Таблица 8

Свойства эмульсионных слоев, полученных выделением твердой фазы ММК

Сорт пленки	p	Фотографические свойства					Физико-механические свойства				
		наносеребра, г/м ²	S	γ	D _{св.}	R	толщина слоя, мк	T _{св.}	прочность слоя, г	набухательность, %	
Позитивная	опытная	2.4	3.6	1.6	3.3	0.03	125	7	>100	400	360
	типовая	2.6	3.6	1.5	3.3	0.03	116	11	>100	400	380
Рентгеновская	опытная	0.85	40	105	4.0	0.11	53	32	>100	310	150
	типовая	1.4	30	80	3.3	0.12	45	43	50	150	100

В табл. 8 приведены свойства позитивной и рентгеновской пленок с эмульсионными слоями, полученными выделением твердой фазы ММК.

Полимерные осадители второй группы сами не переходят в нерастворимое состояние, а при определенных pH образуют с желатинной водонерастворимые комплексы, подобные комплексам желатина-поверхностно-активное вещество, описанным в [52]. К числу таких комплексобразующих полимеров относятся высокомолекулярные соединения, содержащие в своем составе сульфато- или сульфогруппы, например, поливинилацетат сульфобензальдегида ПВАС, поливинилсульфат — ПС и т. д. [53].⁴

⁴ В последнее время опубликована серия статей Ю. Б. Виленского, Д. А. Душейко и Н. А. Петровой [108—110], посвященных исследованию взаимодействия ряда полимеров с желатинной и использованию их в качестве осадителей твердой фазы фотографической эмульсии.

Комплексообразование ПС и ПВАС может быть охарактеризовано данными, приведенными в табл. 9, из которых следует, что лишь в пределах соотношений полимер/желатина от 1 : 10 до 1 : 4 происходит образование комплекса в количестве около 80% при снижении pH раствора до значений менее изоэлектрической точки желатин; при увеличении количества полимера происходит постепенное разрушение комплекса.

Таблица 9

Образование комплекса полимер-желатина при pH ≈ 4.2

Отношение полимер/желатина	ПВАС (10% ацетальирования)		ПВАС (15% ацетальирования)		ПС	
	характер осадка	выход, %	характер осадка	выход, %	характер осадка	выход, %
1:20	Осадок не образовался.	—	Небольшой осадок.	15	Густой мутный раствор.	—
1:10	Плотный осадок.	67	То же.	15	Клейкий осадок.	80
1:4	То же.	72	Плотный осадок.	64	Плотный осадок.	80
1:2	Раствор мутный.	—	Небольшой осадок.	12	Осадок.	52
1:1.5	То же.	—	То же.	5	»	50
1:1	Раствор прозрачный.	—	»	5	»	44
1.25:1	То же.	—	»	5	»	31

ПС обладает несколько лучшими осаждающими свойствами, чем ПВАС, но оба полимера — хорошие осадители, даже при малых добавках к эмульсии. При сравнении ПС и ПВАС можно высказать предположение, что ПВАС вступает в связь с желатиной только одной из двух сульфогрупп; при наличии в полимере 15% ацетальированных групп ПВАС обладает несколько лучшим осаждающим действием по сравнению с полимером, имеющим 10% ацетальных групп.

Для выделения твердой фазы эмульсии ПС и ПВАС на 1 г эмульсионной желатины расходуется 0.3–0.5 г полимера в виде 10% водного раствора; для осаждения твердой фазы проводят снижение pH эмульсии 50% уксусной кислотой до 3.5. Осадок промывают, пептизируют

Таблица 10

Фотографические и физико-механические свойства эмульсионного слоя, полученного методом выделения твердой фазы ПВАС и ПС

Свойства	ПВАС		ПС	
	позитивная эмульсия	рентгеновая эмульсия	позитивная эмульсия	рентгеновая эмульсия
S_d	1.1	110	1.0	115
T	3.05	3.5	2.9	3.5
D_0	0.03	0.10	0.02	0.08
Толщина слоя, мк	8	32	7	30
Прочность набухшего слоя, г	240	290	260	315
$T_{св}$		Более 100		
Набухаемость слоя, %	250	170	240	160
Разрешающая способность, лин./мм	115	—	119	—

10% водным раствором соды и эмульсию подвергают химическому созреванию и сенсibilизации, после чего наносят на подложку. В табл. 10 приведены свойства эмульсионного слоя позитивной и рентгеновской эмульсий, синтезированных с выделением твердой фазы ПВАС и ПС.

В настоящее время можно считать бесспорным, что метод выделения твердой фазы при синтезе фотографической эмульсии обладает существенными техническими и экономическими преимуществами по сравнению со способом промывки. Среди различных способов выделения твердой фазы можно отдать предпочтение осаждению высокомолекулярными и поверхностно-активными веществами, так как эти способы не требуют сложной аппаратуры, а осаждающие вещества оказывают положительное влияние на фотографические свойства эмульсионного слоя и качество изображения.

5. Использование полимеров в качестве дисперсионной среды фотографической эмульсии

Использование полимеров в качестве дисперсионной среды фотографических эмульсий при частичной замене желатин, по-видимому, не имеет широкого распространения, так как целесообразнее проводить химическое созревание в среде желатин и потом добавлять полимер. Поэтому значительно больший интерес представляет использование полимеров как пленкообразующих веществ, вводимых в обычную фотографическую эмульсию перед ее поливом на подложку. В качестве таких частичных заменителей желатин описано большое количество различных по строению высокомолекулярных соединений, в первую очередь ПВС. Однако ПВС должен совмещаться с желатиной. Проблема совмещения была рассмотрена ранее [5, 29, 30, 33 и др.]. В ряде патентов описано использование ПВС в сочетании с метакрилатом, поливинилпиридином [54], полиакриламидом [55], а также с сополимерами акриловой кислоты [56], поливинилпирролидоном [29], эфирами сульфата целлюлозы [57]. С этой целью также рекомендовано использовать в качестве дисперсионного средства катионные [58] и анионные поверхностно-активные вещества [59].

Второй важной задачей использования ПВС является разработка способа его перевода в гель. Как известно, получение эмульсионного студия необходимо для синтеза эмульсии методом промывки и для полива как кюветным, так и экструзионным способами. Для решения этой задачи рекомендуются следующие приемы: добавление незамещенных гидроксилсодержащих ароматических соединений, например α -нафтола, резорцина и т. п. [60], замещенных диоксибензойной, галловых кислот, орцина [61], 4,5-дифенилимидазола дисульфокислот [62], производных 1,3,5-триамина [63], белков или продуктов их гидролиза [64], ацетацетариламов, например, ацетацетанилида [65], водорастворимых солей оксиароматических амидов, например, β -нафтилсалициламида [66], бензидина и диаминостильбенпроизводных [67], алифатических β -кетон амидов [68], сополимеров акриловой кислоты и акриламида [69], красителя конго красного и веществ подобного строения [70], хлорофталатэтилцеллюлозы [71]. Студение среды может быть осуществлено при использовании студнеобразующих производных ПВС [72] или различных сополимеров, способных к студнеобразованию [73, 74].

Помимо различных добавок, которые позволяют обеспечить образование студия ПВС, имеют значение и чисто технологические приемы, позволяющие осуществить процесс промывки: диализ [74, 75] или электродиализ [76], промывка в замороженном состоянии [21], а также различные варианты осаждения, например, при помощи центрифуги [77], сильными электролитами и органическими растворителями [1, 78], кислото-

нерастворимым производным синтетических пептидов [79] и производным желатинны [5], изменением pH эмульсии [80], анионными органическими полимерами [81] и поверхностно-активными веществами [82].

Были проведены исследования по получению фотографических эмульсионных слоев на основе ПВС без желатинны. Для этого была исследована их сенсibilизируемость серосодержащими сенсibilизаторами [29, 33, 35, 83], золотом [29, 31, 82], полиэтиленiminaми, триэтанoламинам [29, 35], солями платины, палладия и т. п. [57].

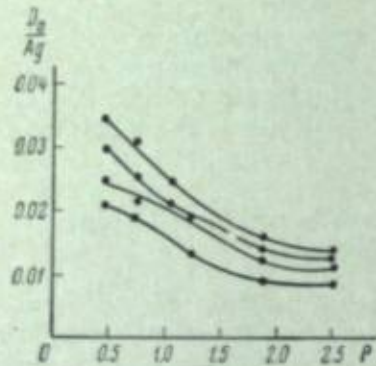


Рис. 6. Влияние удельного содержания желатинны (ρ) на величину вуали (отношение плотности вуали к содержанию серебра в слое).

рошо дубятся галогеносодержащие поливинилацетаты аминсоединениями [86, 87], а также полуэфирами ПВС и малеиновой кислоты, совместно с желатинной (при $pH > 8$) [89].

Дубление ПВС ацетатом хрома и бензоилацетоном описано Б. А. Церевым [33]. Для дубления слоев из ПВС используются продукты конденсации формальдегида и меламина [90], а также продукты конденсации формальдегида [91] и диметилмочевины [92]. Описан также ряд других способов дубления слоев ПВС, например, спирто-водным раствором [93], тепловой обработкой [94] и т. п.

Другие полимеры, используемые как дисперсионные среды эмульсий, приведены ранее в системе классификации Депау (см. стр. 43). Б. А. Церев [35], В. В. Бабкин и С. С. Иванов [36] провели синтез фотографической эмульсии, используя в качестве дисперсионной среды в первом и втором созревании сополимеры глиоксальмочевины и поливинилацетата 2,4-дисульфобензальдегида (I), полиметилмочевины и поливинилацетата 2,4-дисульфобензальдегида (II), α -ацетиламиноакриловой кислоты и N-винилпирролидона (III) и получили эмульсии со свойствами, указанными в табл. 11.

Таблица 11
Свойства фотографических эмульсий, синтезированных с использованием соединений I, II, III в качестве дисперсионной среды (сенсibilизация роданидом золота)

Полимеры	$S_{0,85}$	D_0	Количество (мл) 0,04 М раствора роданида золота
I	3,0	0,06	2
II	2,0	0,06	4
III	1,0	0,06	—

Подобные эмульсии на синтетических полимерах синтезировал также Эвва [99]. Эти исследования показали возможность получения светочувствительных эмульсионных слоев без желатинны.

6. Пленкообразующие полимеры

Применение синтетических полимеров (самостоятельно или в смеси с желатинной) в качестве пленкообразующих веществ связано с необходимостью улучшения фотографических и физико-механических свойств эмульсионного слоя. Это особенно важно при получении эмульсионных слоев с уменьшенным содержанием желатинны, что само по себе приводит к увеличению оптической плотности вуали, а также к меньшей фрикционной устойчивости и большей хрупкости эмульсионного слоя. На рис. 6 приведены экспериментальные данные о влиянии удельного содержания полимера (ρ) на плотность вуали. Величина последней дана по отношению к содержанию серебра в слое. Применение полимеров оказывает положительное влияние как на фотографические, так и физико-механические свойства.

Улучшение физико-механических свойств желатиновых эмульсионных слоев путем частичной замены желатинны синтетическими полимерами в известной мере сводится к их пластификации. Пластификация желатиновых эмульсионных слоев предполагает повышение пластичности и уменьшение тепловой и объемной усадки. Наряду с этим применение полимеров в качестве пленкообразующего повышает теплоустойчивость и прочность эмульсионного слоя и уменьшает его набухаемость. Замена желатинны полимерами в эмульсионном слое может осуществляться двумя способами. Первый из них предусматривает резкое снижение количества желатинны по сравнению с количеством, предусмотренным по обычным рецептам, и лишь замену ее небольшой частью равным по весу количеством полимера. Второй способ предусматривает замену желатинны равным количеством полимера. В табл. 12—16 приведены данные о влиянии на фотографические и физико-механические свойства замены желатинны различными

Таблица 12

Влияние добавления ММК и стиромали на фотографические свойства эмульсии

f	Фотографические свойства	время проявления, мин.														
		Контрольная эмульсия			10% ММК			20% ММК			10% стиромали			20% стиромали		
		6	9	15	6	9	15	6	9	15	6	9	15	6	9	15
2,2	$S_{0,85}, \%$	100	129	174	95	125	170	100	135	174	100	124	162	100	125	160
	T_0	1,9	2,0	2,0	2,2	2,3	2,3	2,0	2,1	2,2	2,0	2,0	2,1	2,3	2,2	2,3
	D_0	0,13	0,16	0,25	0,14	0,18	0,25	0,14	0,17	0,27	0,14	0,16	0,24	0,16	0,18	0,23
4,1	$S_{0,85}, \%$	110	136	182	129	162	194	160	194	280	112	132	168	114	136	172
	T_0	1,9	2,2	2,2	2,0	2,1	2,2	2,6	2,7	2,9	1,8	1,8	1,9	2,2	2,1	2,3
	D_0	0,16	0,24	0,32	0,10	0,12	0,17	0,11	0,14	0,18	0,17	0,23	0,34	0,18	0,25	0,34

полимерами. В табл. 12 контрольным принят опыт с $\rho=2.2$ без добавления полимера. В табл. 15 приведены также данные о влиянии полимеров на физико-механические свойства эмульсионных слоев.

Из приведенных данных следует, что снижение удельного содержания пленкообразующих веществ (желатина + полимер) и увеличение плотности упаковки микрокристаллов галогенидов серебра, а также изменение защитных свойств дисперсионной среды в эмульсионном слое приводит

Таблица 14

Фотографические и физико-механические свойства эмульсионного слоя фотографической пленки с $\rho=1.8$, в котором 30% желатины заменено ПВАС

Сорт	Дубитель, мл/л	Фотографические свойства			Физико-механические свойства			Коэффициент дубления при $t=40^\circ$	Пленкообразующий слой
		S	τ	D	$T_{сл.}$	прочность, г	набухательность, %		
1	Ацетат хрома, 10	0.8	3.0	0.03	45	140	240	Слой сполз. 1.0	Желатина + ПВАС
	Глиоксаль, 10	0.8	3.2	0.03	100	740	250		
2	Ацетат хрома, 10	4.0	3.3	0.04	55	170	165	Слой сполз. 0.95	Желатина + ПВАС
	Глиоксаль, 10	4.5	3.2	0.05	100	140	190		
3	Ацетат хрома, 10	4.7	3.2	0.03	55	120	230	Слой сполз. 0.95	Желатина + ПВАС
	Глиоксаль, 20	4.6	3.1	0.03	100	690	215		
	Глиоксаль, 20	4.7	3.1	0.03	100	840	180		

Таблица 15

Влияние частичной замены желатины в аммиачной негативной эмульсии на физико-механические свойства эмульсионного слоя

Свойства эмульсионного слоя	Контрольный	10% ММК		Контрольный	Повыс. 20%	Стиромаль, %	
		10%	20%			6	3
Удельное содержание желатины + полимер	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0
Модуль упругости, кг/мм ²	100	50	50	80	50	60	50
Разность между пределами прочности и упругости, кг/мм ²	0.2	0.5	0.2	0	0	0.6	0.5
Дубление	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	32
Температура сползания	340	300	270	350	300	30	10
Прочность набухшего слоя, г	0.05	0.5	0.6	0.03	0.38	Слой разрушился.	

Примечание. Под коэффициентом дубления подразумевается отношение прочности слоя после фотографической обработки при $t=40^\circ$ С к прочности, измеренной при $t=20^\circ$ С.

Таблица 15

Влияние поливинилацетата на физико-механические свойства пленок

Свойства	Контрольная желатиновая пленка	Обозначение образца			
		04	04	05	06
Тепловая усадка ¹ , %	1.7	1.06	1.4	0.6	1.5
Модуль упругости ² , кг/мм ²	2.5	0.98	0.8	0.2	1.34
Предел прочности, P, кг/мм ²	68; 140	68; 180	60; 108	68; 100	78; 118
Предел упругости, P _к , кг/мм ²	3.2; 5.6	3.2; 4.6	3.2; 3.2	2.8; 4.6	3.4; 4.6
P - P _к = ΔP	3.2; 5.6	2.4; 4.6	3.0; 3.2	2.6; 4.6	2.6; 4.6
	0; 0	0.8; 0	0.2; 0	0.2; 0	0.8; 0

¹ Первая цифра — поперечная усадка, вторая — продольная.

² Испытание проведено на двух динамометрах; вторые цифры относятся к динамометру с большим модулем упругости.

Таблица 16

Влияние ПВАС 06 на фотографические свойства эмульсии с $\rho=1.1$

Фотографические свойства	Контрольная эмульсия			10% полимера				20% полимера				
	время проявления, мин.											
	6	9	12	15	6	9	12	15	6	9	12	15
S _{0.85} , %	100	110	120	140	105	130	130	145	120	140	—	150
τ	1.8	2.1	2.1	2.0	2.0	2.1	2.2	2.2	2.3	2.3	2.4	2.4
D ₀	0.15	0.17	0.18	0.23	0.13	0.15	0.16	0.21	0.12	0.13	0.14	0.17

к увеличению светочувствительности и уменьшению плотности оптической вуали. Это явление еще не имеет достоверного объяснения. Однако таким свойством обладают не все полимеры. Так, стиромаль, обладающий способностью интенсивно взаимодействовать с желатиной, «сшивать» ее, не оказывает влияния на светочувствительность и вуаль эмульсионных слоев.

При замене желатины равным количеством полимера, т. е. без изменения удельного содержания полимера и желатины, имеет место только улучшение физико-механических свойств эмульсионного слоя.

Частичная замена желатины эластичными полимерами улучшает физико-механические свойства эмульсионного слоя и пленки в целом. Происходящее при этом практически важное повышение коэффициента дубления подтверждает правильность предположенного механизма раздубливания желатиновых слоев [95].

7. Привитые сополимеры желатины

Синтетические полимеры при изготовлении эмульсионных слоев могут применяться не только в виде смеси, но также в виде привитых сополимеров желатины [96], что представляет большой практический интерес благодаря возможности сочетания свойств основной и боковых высокомолекулярных цепей. Такой прием осуществляется прививкой к желатине различных мономеров, полимеры которых обладают полезными для эмульсионных слоев свойствами, (например, полимеры акрилонитрила

обладают высокой прочностью и термостойкостью, а полимеры эфир-акриловой и метакриловой кислот (большой эластичностью) [97].

Сополимеризационная прививка мономеров к желатине осуществляется при нагревании водного раствора желатинизатора в течение 40—50 мин при температуре 85° с мономером в присутствии персульфатного катализатора; желатина и мономер для изготовления эмульсионных слоев используются в отношении от 1:1 до 1:2. В табл. 17 приведены фотографические и физико-механические свойства эмульсионных слоев, полученных заменой 30% желатинизатора на ее привитый сополимер (желатина/акриламид/метилметакрилат).

Таблица 17

Фотографические и физико-механические свойства эмульсионного слоя позитивной пленки

Образец	δ	τ	D_0	$T_{св.}$	Прочность, г	Коэффициент дубления
Типовой	0.9	3.1	0.02	100	400	0.01
С сополимером	1.2	3.1	0.02	100	450	0.5

8. Использование полимеров для защитных и промежуточных слоев

При получении современных светочувствительных, особенно многослойных и тонкослойных материалов большая роль принадлежит различным по составу защитным и промежуточным слоям. Применение защитных слоев позволяет получать тонкослойные материалы с малым удельным содержанием полимера, но свободные от фрикционного вуалеобразования присущего незащищенным слоям.

Полимерные защитные покрытия обладают рядом важных преимуществ по сравнению с желатиновыми (в том числе и задубленным) слоями. Как

Таблица 18

Физико-механические свойства защитных слоев

Защитный слой	Свойства набухшего слоя		Свойства сухого слоя				
	прочность, г	$T_{св.}$	модуль упругости, кг/мм ²	предел прочности, кг/мм ²	предел упругости, кг/мм ²	прочность, %	разрушающее усилие
Эмульсионный желатиновый слой (без защитного слоя, без дубления)	50	33	80	3.5	3.2	100	1.0
Тот же слой с защитным слоем из желатинизатора, задубленного ацетатом хрома	850	> 100	140	4.3	4.3	320	1.6
Тот же слой с защитным слоем из ПВС + желатинизатора в отношении 1:2	250	> 100	90	4.6	3.4	160	2.5
Тот же слой с защитным слоем из меламиновой смолы	180	> 100	96	3.8	3.0	140	2.3

следует из экспериментальных данных (табл. 18 и 19), в сухом состоянии полимеры обладают большой абразивоустойчивостью и поэтому предохраняют слой от механических и тепловых повреждений, а также от образования фрикционного вуали. Полимерные защитные слои набухают меньше чем желатиновые, а в набухом состоянии обладают большей механической прочностью и теплоустойчивостью по сравнению с желатиновыми слоями. Большая абразивоустойчивость полимерных покрытий определяется тем, что при механическом воздействии такие слои претерпевают не хрупкие деформации, как желатина, а пластические и поэтому разрушаются труднее.

В табл. 20 приведены данные Б. А. Царева с сотрудниками [33] о защитно-механических (фрикционная устойчивость) свойствах защитных слоев (толщиной 2 мк) из различных полимерных материалов.

Таблица 20

Защитно-механические свойства различных защитных слоев [33]

Защитный слой	ρ	Прочность фрикционного вуалеобразования, г	$T_{св.}$	Прочность набухшего слоя, г
Желатиновый (задубленный)	1.5	450	64	300
ПВС	2.0	600	70	280
ПВС	1.5	500	98	800
ПВС	2.0	650	96	850
ПВАС	1.5	550	100	900
ПВАС	2.0	600	100	850

Таким образом, применение синтетических полимеров в качестве пленкообразующего вещества позволяет решать ряд важных задач при формировании фотографических и физико-механических свойств эмульсионных и защитных слоев фотографических материалов, а также пленки как слоистой системы в целом.

9. Другие применения синтетических полимеров как добавок к эмульсионным и вспомогательным слоям

Другие применения полимеров при изготовлении эмульсионных и вспомогательных слоев весьма разнообразны. Мы остановимся лишь на самых важных.

Большой интерес представляют полимерные дубители, так как с их помощью удается повысить механическую прочность и фрикционную устойчивость эмульсионного слоя, сохранив при этом его эластичность. К числу таких дубителей принадлежат сополимеры меламина и формальдегида [98], различные полисахариды [99], сополимер полуэфиров с гидроксильными группами и малеинового ангидрида [100]. Полимеры-дубители вводятся в сравнительно больших количествах (порядка 10%) к весу желатинизатора. В работе Клинке [101] приведены интересные результаты

Таблица 19

Усилие, разрушающее защитные слои

Защитный слой	Разрушающее усилие
Задубленная желатина	1.0
Слой из ПВС	2.5
Слой из ММК	1.5
Слой из поливинилацетата	2.8

исследования полимерного дубителя — сополимера ПВС и маленового ангидрида с молекулярным весом 33 000. В этом сополимере составные части соединены в основном за счет водородных связей. Вследствие большого числа таких связей дубители не оказывают влияния на диффузионные свойства слоя и, следовательно, на кинетику проявления, одновременно создавая прочный и теплоустойчивый эмульсионный слой.

Большие перспективы имеет применение полимеров в области получения цветных и особенно однослойных цветоувствительных материалов. Эта проблема уже рассматривалась ранее [5, 102, 103], так же как и проблема использования полимерных цепей для получения компонентов цветного проявления в эмульсионных слоях [104—106] (в последнем случае в молекулу полимера вводят радикалы, обладающие красящим свойством).

Применение полимеров окситилена в качестве химических сенсоров рассмотрено в настоящем сборнике (см. стр. 85).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. Л. Зеллиман, С. М. Леви. Основы синтеза и полива фотографических эмульсий. Изд. «Искусство», М., 1960.
- [2] S. E. Sheppard, R. H. Lambert, D. Swinehart, J. Chem. Phys., 1945, 13, 372; S. E. Sheppard, R. C. Keenan, Nature, 1928, 121, 28.
- [3] J. Rougadier, J. Roman, Sci. et ind. phot., 1952, 23, 4.
- [4] Б. В. Дерягин, С. М. Леви. Физико-химия нанесения тонких слоев и движущуюся подложку. Изд. АН СССР, 1959.
- [5] П. В. Козлов. Полимеры в кинематографии и фотографии. Изд. «Искусство», 1960; И. М. Фридман. Продление жизни кинофильма. Госкиноиздат, 1941. П. В. Козлов, И. М. Фридман, Тр. НИКФИ, 1947, вып. 7; И. М. Фридман, Сб. «Цветная кинематография», изд. «Искусство», 1955; И. М. Фридман. Эксплуатация кинокопий. Изд. «Искусство», 1959.
- [6] И. М. Фридман, С. М. Леви, Тр. НИКФИ, 1958, 26, 43.
- [7] С. М. Леви, Коллоид ж., 1960, 22, 599.
- [8] В. М. Уварова, М. Ф. Родичева, К. М. Романовская, Тр. НИКФИ, 1957, 11, 21.
- [9] A. de Rauw, Phot. Kor., 1964, 100, № 2, 21.
- [10] Пат. США 2220455.
- [11] Пат. США 2384072.
- [12] Пат. США 2875059.
- [13] Пат. США 2465109.
- [14] Пат. США 1976679.
- [15] Герм. пат. 646712.
- [16] Пат. США 2458420; 2632704; 2476527.
- [17] Герм. пат. 912778.
- [18] Япон. пат. 3582.
- [19] Пат. США 2434423; Брит. пат. 902891.
- [20] Пат. США 2484456.
- [21] Пат. США 2276322.
- [22] Пат. США 2495 918.
- [23] Бельг. пат. 561161.
- [24] Бельг. пат. 568155.
- [25] Пат. США 2949442.
- [26] Франц. пат. 1104541.
- [27] Пат. США 2967175.
- [28] Брит. пат. 631738; 786344.
- [29] F. Evva, Z. wiss. Phot., 1952, 47, 39, 84, 145; 1953, 48, 209; 1957, 52, 1, 64; 1958, 53, 136; Z. Phys. Chem., 1953, 202, 208.
- [30] J. Ohjama, Sci. et ind. phot., 1953, 24, 344; J. Ohjama, F. Futaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, 243; 1958, 31, 10; Sci. et ind. phot., 1957, 27, 41.
- [31] A. Narath, M. Garnet, Z. wiss. Phot., 1955, 50, 204, 225.
- [32] H. Ders, Kolloid Z., 1954, 135, 134, Magy. Kém. Folyoirat, 1952.
- [33] Б. А. Царев, В. В. Ганцман, Г. Г. Мартыш, В. П. Яковлева, Тр. Ленингр. института кинож., 1959, 5, 16.
- [34] Б. А. Царев, Л. М. Богданов, Г. Г. Мартыш, В. И. Личарская, Техн. кино и телевид., 1960, 6, 8.
- [35] Б. А. Царев, В. В. Бабкин, Л. М. Зайцева, Тр. Ленингр. института кинож., 1963, 9, 17.
- [36] В. В. Бабкин, С. С. Иванов, Тр. Ленингр. института кинож., 1963, 9, 25.
- [37] В. А. Каргин, И. Я. Петров, Ж. физ. химии, 1951, 25, 345.
- [38] В. С. Клименков, В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Сб. Хим. и физ. химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1952, стр. 231.
- [39] А. А. Тагер, М. К. Иовлева, Ж. физ. химии, 1958, 32, 1774.
- [40] Пат. ФРГ 937867.
- [41] Пат. США 2614930.
- [42] Пат. США 2494041; 2525753; 2614928; 2614930; Брит. пат. 861414; Франц. пат. 971748.
- [43] Брит. пат. 861396.
- [44] Брит. пат. 586153.
- [45] С. М. Леви, Т. К. Степанова, Коллоид ж., 1964, 27, 57. Тезисы докладов на V коллоид. конференц. АН СССР, Одесса, 1962.
- [46] В. Л. Зеллиман, Техн. кино и телевид., 1960, № 2, 9; В. Л. Зеллиман, В. А. Дмитриева, Техн. кино и телевид., 1964, № 2, 7; Г. А. Истомина, Техн. кино и телевид., 1961, № 2, 1.
- [47] Авт. свид. СССР 156841.
- [48] Пат. ФРГ 1045228.
- [49] Авт. свид. СССР 148720.
- [50] Брит. пат. 648472.
- [51] Брит. пат. 861984; 861985; Пат. США 2565418.
- [52] H. Rankhurst, R. Smith, Trans. Farad. Soc., 1944, 40, 565; 1945, 44, 6, 30; 1947, 47, 6.
- [53] Пат. ФРГ 1085422.
- [54] Бельг. пат. 586983; Пат. США 2484456.
- [55] Брит. пат. 646712.
- [56] Пат. США 2632704.
- [57] Брит. пат. 828217.
- [58] Пат. ФРГ 1139738; Бельг. пат. 547029.
- [59] Бельг. пат. 547029; 529419.
- [60] Пат. США 2249536.
- [61] Пат. США 2249538.
- [62] Пат. США 2571506.
- [63] Пат. США 2582357.
- [64] Пат. США 2576820.
- [65] Брит. пат. 626954.
- [66] Пат. США 2249537.
- [67] Пат. США 2580762.
- [68] Пат. США 2464411.
- [69] Пат. США 2505537.
- [70] C. Dittmar, W. Y. Priest, J. Polym. Sci., 1955, 18, 275.
- [71] Пат. США 2964405.
- [72] Пат. США 2536980.
- [73] Г. Н. Лапшин, Высокомолекулярные соединения, 1962, 4, 468.
- [74] Брит. пат. 638457.
- [75] S. Umano, M. Nakano, Sci. et ind. phot., 1952, 23, 468.
- [76] Пат. США 2827428.
- [77] Авт. свид. СССР 77808.
- [78] Бельг. пат. 568153; Пат. США 2579016.
- [79] Пат. США 2710805.
- [80] Пат. США 2863769.
- [81] Пат. США 2976150.
- [82] A. Steigmann, Sci. et ind. phot., 1955, 26, 289.
- [83] Бельг. пат. 474236.
- [84] Пат. США 2904539; 2808331.
- [85] Пат. США 2747998.
- [86] Пат. США 2865893.
- [87] Пат. США 2808331.
- [88] Пат. США 2860986.
- [89] Бельг. пат. 597207.
- [90] Пат. США 2367511.
- [91] Пат. США 2841676.
- [92] Брит. пат. 611847.
- [93] Франц. пат. 1158162.
- [94] S. Umano, D. Makamura, Rept. Gov. Chem. Ind. Res. Inst. (Tokyo), 1953, 48, 229.
- [95] С. М. Леви, Л. П. Швадченко, С. Н. Кочнева, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 51.
- [96] Брит. пат. 808894; 793549; Франц. пат. 1117525; 1117526.

- [97] И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. Химия синтетических полимеров. Химиздат, 1960.
- [98] Франц. пат. 1035063.
- [99] Бельг. пат. 566352; Пат. ФРГ 1073305.
- [100] Бельг. пат. 365862; Голланд. пат. 89812.
- [101] D. Klinkke, Z. wiss. Phot., 1963, 57, 154.
- [102] Бельг. пат. 552537.
- [103] Брит. пат. 711488; Пат. США 2698794; Канад. пат. 523667.
- [104] A. B. Jeppens, W. A. Stauton, I. P. Weiss, J. Soc. Mot. Pict. Eng., 1950, 12, 5, 455; D. Mc Queen, D. W. Woodward, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4930; O. Wahl, Z. angew. Chem., 1952, 74, 259.
- [105] В. С. Чельцов, С. А. Бонгард, А. Н. Иорданский, Хим. науки и пром., 1958, 3, 576.
- [106] Пат. США 2698796.
- [107] Пат. США 2724852.
- [108] Д. А. Душейко, Н. А. Петрова, Ю. Б. Вилениский, Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 14, 264, 411.
- [109] Ю. Б. Вилениский, Е. В. Блажко, Д. А. Душейко, А. М. Нармова, Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 302.
- [110] Ю. Б. Вилениский, Д. А. Душейко, Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 460.

С. М. ЛЕВИ, Л. П. ШВАДЧЕНКО, С. Н. КОЧНЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДУБЛЕНИЯ ЭМУЛЬСИОННЫХ СЛОЕВ

Физико-механические свойства желатиновых эмульсионных слоев определяются меж- и внутримолекулярными связями желатины. Однако прочность и особенно теплоустойчивость таких связей недостаточна для получения пригодного для использования фотографического материала, вследствие чего эмульсионные слои приходится дубить.

Как известно, дубление — это процесс образования межмолекулярных мостичных связей [1]. У желатины такие мостичные связи образуются по аминным или карбоксильным группам и в незначительной степени по оксигруппам. Таким образом, в первом случае происходит блокирование основных групп, что приводит к снижению рН белка; во втором случае, наоборот, блокируются кислотные группы белка и приводит к увеличению рН. Такое взаимодействие дубителей с белком позволяет разделить все дубители на три группы [2]: 1) ацидоидные дубители, т. е. вступающие в связь с аминогруппами; 2) базонидные дубители, т. е. вступающие в связь с карбоксильными группами белка и 3) смешанные дубители, т. е. вступающие в связь по амино- и карбоксигруппам.

Для количественной характеристики дубления растворов желатины и фотографической эмульсии были выбраны следующие величины: 1) вязкость и предельное напряжение сдвига растворов желатины и расплавов эмульсии [3]; 2) температура сползания ($T_{сп.}$), набухаемость (Q) и прочность (P_r) набухшего эмульсионного слоя; 3) модуль упругости, пределы прочности (P) и упругости (P_2) при деформации растяжения на приборе Полляни желатиновых и эмульсионных пленок, отделенных от подложки. Пластичность пленок характеризовалась разностью между пределами прочности и упругости $\Delta P = P - P_2$. Указанные методы испытаний описаны в литературе [2, 3].

Для исследования использовались 5 и 10% растворы и гели и ксерогели желатины, фотографические эмульсии, полученные на этих желатинах, и следующие дубители: формальдегид, глиоксаль, ацетат хрома, 1,3,5-триакрилоилгексагидро-1,3,5-триазины (соединение I) и 1,3-диакрилоил-1,3,5-триакрилоилгексагидро-5β-хлорпропионилтриазины (соединение II), смесь диглицидного хлорпропиленглицинового и триглицидного пропилениглицидного эфиров глицерина (соединение III).

Дубители, вступающие во взаимодействие с белком, образуют прочные связи между молекулами. Молекулы желатины при дублении малыми количествами дубителя образуют устойчивые агрегаты, что приводит к изменению характеристической вязкости желатины [4]. В табл. 1 приведены характеристические вязкости трех образцов желатины, задубленных формальдегидом (желатина 1), глиоксалем (желатина 2) и ацетатом

Таблица 1

Влияние дубления на характеристическую вязкость растворов					
Дубитель	Количество, Мл	После двух часов выстаивания		После четырех часов выстаивания	
		$[\eta]$	$[\eta]M_0$	$[\eta]$	$[\eta]M_0$
Желатина 1					
Формаль-дегид	0	0.25	—	0.20	—
	0.02	0.28	1.1	0.30	1.5
	0.04	0.315	1.3	0.34	1.7
	0.08	0.37	1.5	0.42	2.1
	0.12	0.42	1.7	0.52	2.6
0.16	0.46	1.8	0.66	3.3	
Желатина 2					
Глиок-саль	0	0.17	—	0.19	—
	0.01	0.21	1.25	0.25	1.3
	0.02	0.28	1.7	0.27	1.5
	0.04	0.32	1.9	0.30	1.7
Желатина 3					
Ацетат хрома	0	0.60	—	0.58	—
	0.0066	0.72	1.2	0.74	1.3
	0.0275	0.82	1.35	0.86	1.5

хрома (желатина 3) при выстаивании; через $[\eta]_0$ обозначена вязкость исходного незадубленного раствора желатини.

Эти данные показывают, что при дублении образуются устойчивые связи между молекулами желатини. Агрегирование молекул желатини может быть охарактеризовано соотношением характеристических вязкостей задубленной и незадубленной желатини. Степень агрегирования желатини при дублении прежде всего зависит от количества дубителя и продолжительности дубления. При дальнейшем увеличении количества дубителя и продолжительности процесса происходит образование объемной структуры, приводящей к росту предельного напряжения сдвига растворов. При дублении также изменяется рН желатини, повышается температура сползания и прочность набухшего слоя; упругость задубленного пленок возрастает. В табл. 2—6 приведены данные об изменении вязкости и рН 5% растворов желатини, задубленной различными количествами ацетата хрома, формальдегида, глиоксала и соединения III, после выстаивания в течение 4 часов при температуре 40° С. Количество дубителя дано в молях на 1 л желатини.

Для определения физико-механических свойств использовались боаммиачные эмульсионные слои ($\rho \approx 1.8$), содержащие 5% желатини. Свойства слоя определялись после полива («начало дубления») и по окончании последующего задубливания, т. е. достижения постоянных значений температуры сползания и прочности эмульсионного слоя («конец дубления»).

Из данных приведенных, в табл. 2—6, следует, что ацетат хрома дубит преимущественно по карбоксильным группам и обладает высокими дубящим действием; это видно из сравнения с формальдегидом при близких концентрациях дубителя (опыт 4 в табл. 2 и опыт 5 в табл. 3). Ацетат хрома, образующий вокруг центрального иона Cr^{3+} сферу, состоящую из шести аддендов, легко создает объемную структуру, приводящую

¹ Под ρ понимается весовое отношение желатини/серебро в эмульсии.

Таблица 2

Влияние ацетата хрома на реологические свойства желатини и фотографической эмульсии

Номер опыта	Количество ацетата хрома, (М.л)	И		Вязкость, сп		Температура сползания, T _{сп.} , °С		Прочность набухшего слоя, г		Модуль упругости, кг/мм ²		Предел упругости, P _{в.} , кг/мм ²		Предел прочности, P _{р.} , кг/мм ²	
		1 час	4 часа	1 час	4 часа	начало дубления	конец дубления	начало дубления	конец дубления	начало дубления	конец дубления	начало дубления	конец дубления	начало дубления	конец дубления
1	—	5.9	5.8	3.9	3.9	34	34	50	60	88	88	2.8	2.8	3.4	3.4
2	0.00450	6.1	6.1	3.7	3.9	37	59	50	85	88	100	3.8	3.8	3.8	3.9
3	0.00675	—	—	—	—	37	84	45	95	88	100	3.6	3.9	3.8	3.9
4	0.00900	6.2	6.3	4.6	4.8	37	89	45	110	120	120	4.0	5.3	3.9	5.3

Таблица 3

Влияние формальдегида на реологические свойства желатини и фотографической эмульсии

Номер опыта	Количество формальдегида, М.л	рН		Вязкость, сп		Температура сползания, T _{сп.} , °С		Прочность набухшего слоя, г		Модуль упругости, кг/мм ²	Предел упругости, P _{в.} , кг/мм ²	Предел прочности, P _{р.} , кг/мм ²
		1 час	4 часа	1 час	4 часа	начало дубления	конец дубления	начало дубления	конец дубления			
1	—	5.6	5.5	3.7	3.5	36	36	50	70	140	6.4	6.2
2	0.0083	5.5	5.5	3.4	3.5	—	—	—	—	—	—	—
3	0.0165	5.6	5.5	3.6	3.9	37	42	50	260	170	6.2	6.1
4	0.0500	5.4	5.3	4.7	5.6	41	70	140	700	240	6.4	6.4
5	0.165	5.2	5.1	5.0	9.7	—	—	—	—	—	—	—
6	0.330	5.1	—	7.4	—	—	—	—	—	—	—	—

Влияние глицокала на реологические свойства желатины и фотографической эмульсии

Номер опыта	Количество глицокала, М/л	рН		Вязкость, сп		Температура сползания, $T_{сп.}$, °C		Прочность набухшего слоя	
		1 час	4 часа	1 час	4 часа	начало дубления	конец дубления	начало дубления	конец дубления
1	0	5.9	5.8	3.6	3.6	36	38	50	65
2	0.00085	5.85	5.8	—	—	—	—	—	—
3	0.0017	5.7	5.7	3.4	3.5	—	—	—	—
4	0.0052	5.3	5.3	4.1	4.3	88	> 100	880	> 100
5	0.0172	5.3	5.1	5.5	8.6	> 100	> 100	1500	> 1500
6	0.0344	5.2	Раствор потерял текучесть.	10.4	Раствор потерял текучесть.	—	—	—	—

к интенсивному росту предельного напряжения сдвига и являющуюся причиной снижения скорости проявления эмульсионного слоя. Обращение структуры при дублении приводит также к росту хрупкости эмульсионного слоя.

Формальдегид и глицокаль, как известно, дубят по аминогруппам, что приводит к уменьшению рН растворов желатины. Из сравнения опытов 4 в табл. 3 и 4 следует,

Таблица 5

Влияние соединения III на рН 5% раствора желатины при выстывании (40°) и $T_{сп.}$ желатиновой пленки

Количество дубителя, М/л	Время выстывания — 1 час		Время выстывания — 4 часа	
	рН	$T_{сп.}$, °C	рН	$T_{сп.}$, °C
0	6.0	34	6.0	34
0.0027	5.9	34	5.9	34
0.0071	5.9	34	5.9	34
0.0135	5.6	80	6.0	90
0.0270	5.8	100	6.0	100

что глицокаль при равных молекулярных концентрациях обладает большим дубящим действием, так как дубит обеими альдегидными группами. Соединение II является смешанным дубителем, образующим связи по обеим функциональным группам желатины, вследствие чего он не изменяет рН раствора задувленной желатины.

При набухании гелей из ксерогелей желатины в воде происходит изменение их физико-механических свойств. На рис. 1, 2 и 3 приведены кривые изменения температуры сползания, прочности и набухаемости желатинового фотоэмульсионного слоя, задувленного диффузионным способом формальдегидом в смеси с ацетатом хрома с активацией флороглюцином. Для исследования использован эмульсионный слой толщиной 10—12 мк на триацетатной подложке. Из кривых рис. 1—3 следует, что падение прочности. Это изменение протекает значительно интенсивнее при повышении температуры набухания. Температура сползания при набухании остается неизменной и поэтому не показана на графике.

На рис. 4 приведены результаты опытов по изменению физико-механических свойств при набухании желатинового фотоэмульсионного слоя (того же, что приведен на рис. 1) в кислой (рН ≈ 4, 5 и 6) и щелочной сре-

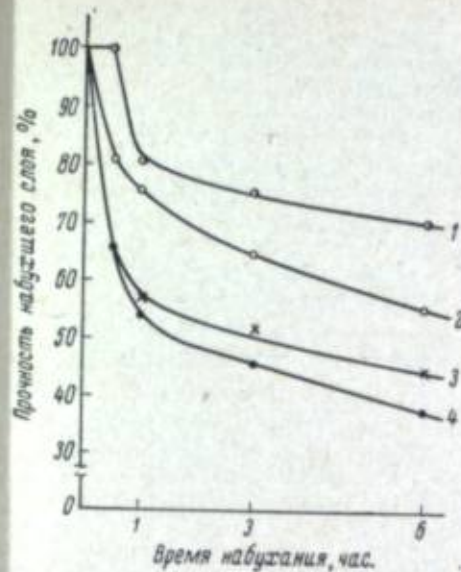


Рис. 1. Изменение прочности эмульсионного слоя, задувленного смесью ацетата хрома и формальдегида с активацией флороглюцином, при его набухании.

1 — $t=20^\circ$; 2 — $t=30^\circ$; 3 — $t=35^\circ$; 4 — $t=40^\circ$.

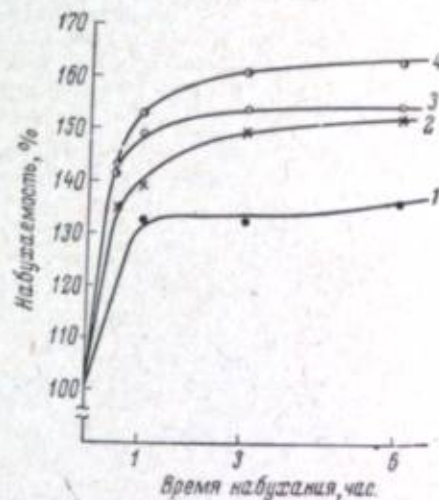


Рис. 2. Изменение набухаемости слоя во времени при различных температурах.

1 — $t=20^\circ$; 2 — $t=30^\circ$; 3 — $t=35^\circ$; 4 — $t=40^\circ$.

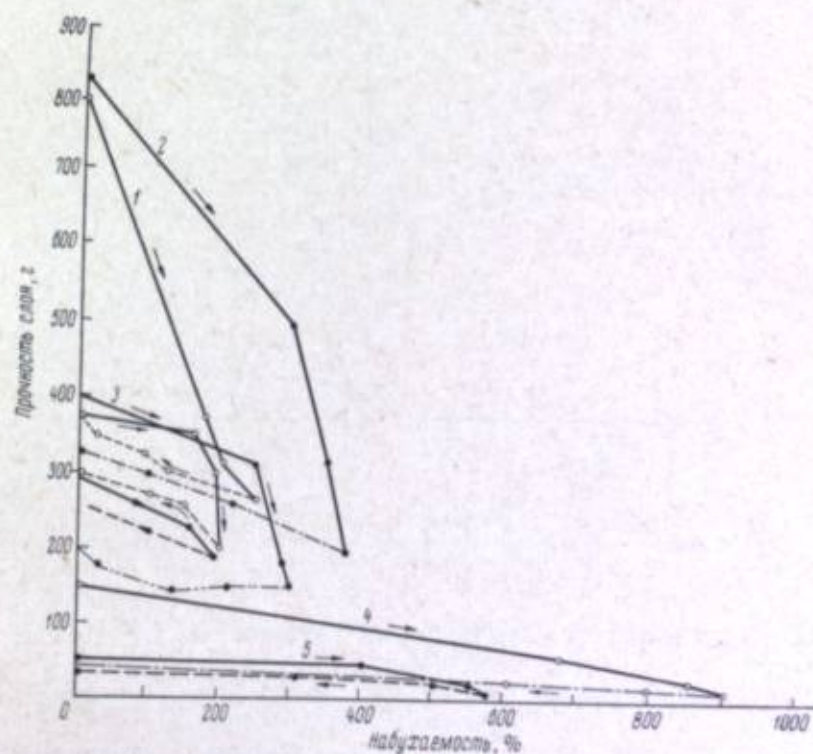


Рис. 3. Изменение прочности эмульсионных слоев, задувленных различными дубителями, при их набухании в воде (50°) в течение 24 час. и последующем высушивании.

Сплошная линия — набухание, пунктирная — высушивание; 1 — пленка, задувленная соединением III ($T_{сп.} > 100^\circ$); 2 — глицокалем ($T_{сп.} > 100^\circ$); 3 — соединением I ($T_{сп.} > 100^\circ$); 4 — ацетатом хрома ($T_{сп.} > 85^\circ$); 5 — незадувленная пленка — контрольная ($T_{сп.} = 33^\circ$).

Таблица 6

Влияние дубителей на прочность и продолжительность проявления слоя раствора желатина (P_{10}) при вытравливании (40°)

Дубитель	Концентрация, М	Прочность, г		Продолжительность проявления, часы	
		до вытравливания		после вытравливания	
		1	2	1	2
Контрольный опыт (без дубителя)	—	30,0	30,2	0,8	1,0
Формальдегид	0,0120	30,5	32,6	0,8	1,1
Пикриновая кислота	0,0108	30,2	30,6	1,2	1,6
Азотная кислота	0,00125	31,3	28,8	1,2	17,2

до (рис. 6) при температуре 40° . Из этих опытов следует, что в щелочной среде набухаемость возрастает, а прочность слоя падает; в кислой среде наблюдается падение прочности и увеличение набухаемости слоя, причем в меньшей мере, чем в щелочной среде. Температура сползания эмульсионного слоя при набухании не изменяется (остается выше 100°).

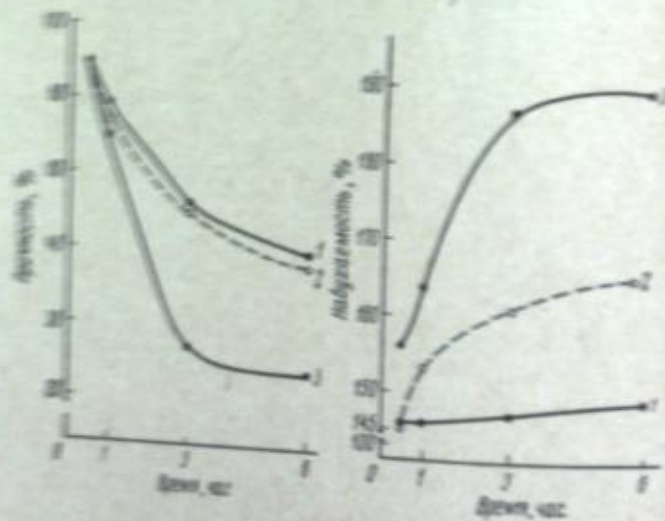


Рис. 4. Влияние продолжительности набухания пленки на физико-механические свойства эмульсионного слоя.
1 — pH=1; 2 — pH=6; 3 — pH=2.

В табл. 7 приведены экспериментальные данные о влиянии различных электролитов на набухание (слой набухал 30 мин.), прочность и температуру сползания эмульсионного слоя, задубленного формальдегидом в смеси с азотом хрома с активацией фтороглюцином.

Как видно из табл. 7, особенно сильное влияние на физико-механические свойства эмульсионного слоя при набухании оказывают сульфат натрия, едкий натрий и гидроокись аммония.

В табл. 8 приведены данные об изменении физико-механических свойств эмульсионного слоя при фотографической обработке пленки в проявителе Чабасова, а также в растворах некоторых веществ, входящих в состав

Таблица 7

Влияние 0,5 М раствора электролитов на набухаемость, прочность и температуру сползания задубленного эмульсионного слоя

Электролит	Прочность, г	Температура сползания, $T_{сп}$ ($^\circ\text{C}$)	Набухаемость, %
Исходная пленка	1000	> 100	—
Дистиллированная вода	650	≈ 100	240
Na_2CO_3	600	≈ 100	280
KBr	600	≈ 100	260
NaCl	600	≈ 100	240
NaNO_3	550	≈ 100	—
CH_3COOH	550	≈ 100	430
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	550	90—92	280
NH_4OH	500	> 100	550
Na_2SO_3	100	63	400
NaOH			Эмульсия сползла.

проявителя (в тех же концентрациях, в которых они вводятся в проявляющие растворы).

Измерения температур сползания, прочности и набухания производились после обработки слоя при двух температурах (30 и 35°), продолжительности процесса были следующие:

	30°	35°
Проявление, мин.	6	5
Ополаскивание, мин.	0,5	0,5
Промывка, мин.	23	16
Всего	29,5 мин.	21,5 мин.

Проведенные опыты показали, что при набухании эмульсионного слоя в обрабатывающих растворах, а также в растворах веществ, входящих в состав проявителя, происходит падение прочности слоя при сравнительно небольшом изменении температуры сползания. Особенно сильное изменение физико-механических свойств происходит в растворе сульфита. Повышение температуры обрабатывающего раствора приводит к увеличению скорости набухания и к уменьшению прочности слоя.

В табл. 9 приведены экспериментальные данные, показывающие изменение физико-механических свойств эмульсионного слоя, задубленного глюкокалем, формальдегидом, ацетатом хрома и соединением III в процессе фотографической обработки при повышенной температуре. Дубители в этом опыте были выбраны таким образом, чтобы дубление происходило по амино- и карбоксигруппам или по обеим группам одновременно. Все испытанные дубители при концентрации $0,010$ М/л, кроме

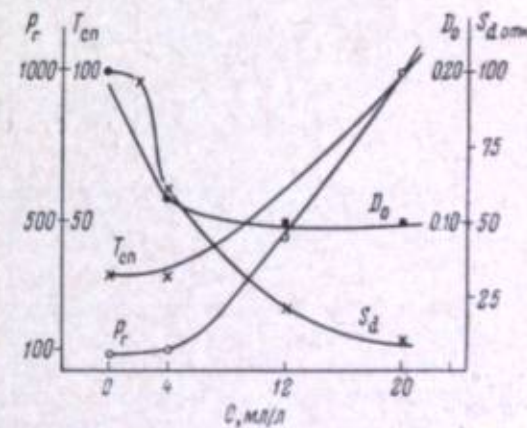


Рис. 5. Влияние количества соединения III на фотографические свойства и раздубливаемость эмульсионного слоя при фотографической обработке.

Таблица 8
Влияние процесса фотографической обработки на физико-механические свойства задубленного эмульсионного слоя

Обработывающий раствор	Момент измерения характеристик слоя	Температура обработки, °C	Продолжительность набухания, мин.	Физико-механические свойства набухшего слоя			Коэффициент дубления	
				T _{сп.} , °C	прочность набухшего слоя, г	набухаемость, %	по прочности	по набухаемости
Вода дистиллированная.	—	30	29.5	> 100	800	320	—	—
Проявитель Чибисова.	После ополаскивания.	30	6.5*	83	400	350	0.50	1.3
То же.	После набухания в воде.	30	6.5 + 23.0**	79	170	465	0.21	1.6
Раствор сульфата, 50 г/л.	После ополаскивания.	30	6.5	76	260	320	0.325	1.0
То же.	После набухания в воде.	30	6.5 + 23.0	73	150	490	0.187	1.3
Раствор соды, 31 г/л.	После ополаскивания.	30	6.5	> 100	650	390	0.81	1.2
То же.	После набухания в воде.	30	6.5 + 23.0	90	300	490	0.375	1.3
Проявитель Чибисова без сульфата.	После ополаскивания.	30	6.5	> 100	650	310	0.81	1.0
То же.	После набухания в воде.	30	29.5	> 100	630	370	0.79	1.1
Вода дистиллированная.	—	35	21.5	> 100	700	240	—	—
Проявитель Чибисова.	После ополаскивания.	35	5.5*	78	250	440	0.355	1.8
То же.	После набухания в воде.	35	5.5 + 16**	72	90	820	0.129	3.4
Раствор сульфата, 50 г/л.	После ополаскивания.	35	5.5	80	170	390	0.242	1.6
То же.	После набухания в воде.	35	5.5 + 16	76	90	670	0.129	2.8
Раствор соды, 31 г/л.	После ополаскивания в воде.	35	5.5	> 100	550	380	0.79	1.3
То же.	После набухания в воде.	35	5.5 + 16	90	250	580	0.355	2.6

* Продолжительность проявления и ополаскивания.

** Продолжительность набухания в воде после проявления.

*** Коэффициентом дубления называется отношение прочности или набухаемости или температуры сползания слоя после фотографической обработки к величине того же параметра до обработки.

формальдегида, обладающего одной дубящей группой, создают достаточно устойчивые связи, которые выдерживают без существенного изменения фотографическую обработку при температуре до 35°. Таким образом, эмульсионные слои, задубленные испытанными ацидонными или базонными дубителями, не обладают существенным различием в набухаемости при фотографической обработке и не раздубливаются, т. е. связи, образованные дубителем по амино- или карбоксигруппам, примерно равны.

Однако осуществить требуемую степень дубления эмульсионных слоев не представляется возможным, так как при тех концентрациях дубителя, при которых можно получить устойчивые в обработке слои, имеет место существенное снижение скорости проявления или ухудшение фотографических свойств пленки.

Таблица 9

Физико-механические свойства эмульсионного слоя, задубленного различными дубителями, до и после фотографической обработки при 35° C

Дубитель	Концентрация, М.л	Исходные свойства			Свойства после обработки			Коэффициент дубления	
		прочность, г	T _{сп.} , °C	набухаемость, %	прочность, г	T _{сп.} , °C	набухаемость, %	по прочности	по набухаемости
Соединение III	0.001	35	32	380	20	32	1250	0.55	3.3
То же	0.010	300	> 100	325	270	> 100	300	0.9	0.92
»	0.020	500	> 100	265	500	> 100	225	1.0	0.82
Глиоксаль	0.001	60	34	535	40	34	650	0.66	1.22
То же	0.010	350	> 100	235	350	> 100	225	1.0	~ 1.0
»	0.020	500	> 100	265	500	> 100	150	1.0	0.58
Ацетат хрома	0.001	40	36	750	20	36	220	0.5	0.3
То же	0.010	150	77	165	120	77	180	0.8	1.1
»	0.020	250	> 100	180	200	> 100	275	0.8	1.53
Формалин	0.001	40	55	—	20	34	500	0.5	—
То же	0.010	60	50	300	20	34	—	0.33	—
»	0.020	60	50	330	20	34	650	0.33	1.94
Контрольный (без дубления)	10	32	360	—	—	—	—	—	—

На рис. 5, 6, и 7 приведены кривые изменения прочности, температуры сползания, светочувствительности и вуали эмульсионного слоя после фотографической обработки в зависимости от количества дубителя. Из приведенных данных следует,

что максимально допустимые количества глиоксали определяются его влиянием на фотографические свойства, а соединения III — на скорость проявления. Эти количества дубителя значительно меньше требуемых для получения эмульсионного слоя, который не раздубливается в процессе фотографической обработки. Дубители — производные симметричного триамина оказывают незначительное влияние на фотографические свойства эмульсионного слоя и позволяют получить удовлетворительные по физико-механическим свойствам эмульсионные слои; однако эти дубители снижают коэффициент контрастности. По-видимому, для получения нераздубливаемых при фотографической обработке эмульсионных слоев следует применять полифункциональный дубитель или смеси дубителей, которые при дублении не создают плотную структуру и дубят по всем активным группам.

В табл. 10 и на рис. 3 приведены экспериментальные данные по изменению физико-механических свойств эмульсионного слоя в процессе

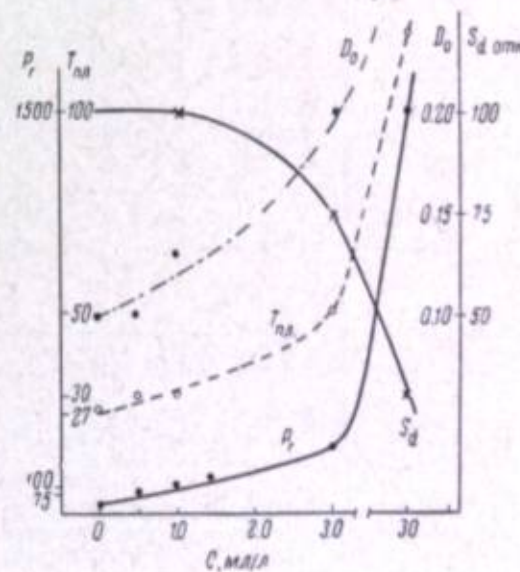


Рис. 6. Влияние количества глиоксали на фотографические свойства и раздубливаемость эмульсионного слоя при фотографической обработке.

Изменение физико-механических свойств эмульсионного слоя при фотографической обработке и сушке

Дубление пленки (дубитель, активатор, количество мл/л)				Коэффициент дубления			
флороглюцин (1%)	формалин (4%)	ацетат хрома (2%)	глицерин (100%)	при 20° С		при 45° С	
				до сушки	после сушки	до сушки	после сушки
80	—	—	—	50	66	—	—
80	150	—	—	53	84	22.5	38
80	150	100	—	72	84	25.5	43
80	150	150	—	72	84	31.5	43
80	150	50	—	73	84	29.5	40.5
80	150	50	15	77	82	23.5	45.0
80	150	100	15	74	78	27.5	44.0

набухания и последующей его сушке. В табл. 10 указано изменение температуры сползания и прочности эмульсионного слоя после фотографической обработки при температурах 20 и 45° и коэффициент дубления.

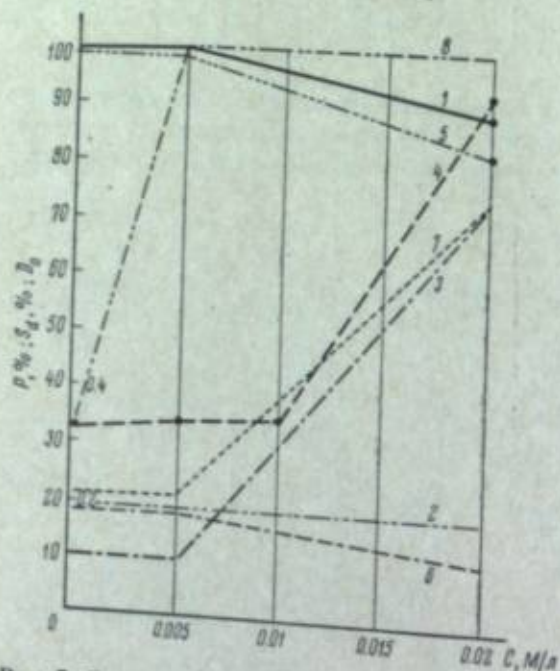


Рис. 7. Влияние количества соединений I и II на фотографические свойства и раздубливаемость пленок при фотографической обработке.
Соединение I: 1 — S_d, 2 — D_d, 3 — P, 4 — T_{ст}; соединение II: 5 — S_d, 6 — D_d, 7 — P, 8 — T_{ст}.

Полученные результаты позволяют высказать следующие соображения о причине раздубливания эмульсионных слоев при их набухании. В процессе фотографической обработки эмульсионный слой сильно набухает, что ведет к существенному уменьшению его прочности при незначительном изменении температуры сползания. Такое изменение физико-механических свойств протекает при дублении формальдегидом и его смесью с флороглюцином, а также и ацетатом хрома, т. е. не зависит от дубления по амидным или карбоксильным группам. Частичное восстановление прочности раздубленного эмульсионного слоя при неизменной температуре сползания указывает на то, что прочность набухшего эмульсионного слоя определяется разрушаемыми межмолекулярными связями, частично разрушаемыми и неразрушаемыми мостичными связями, которые образуются при дублении. Количество связей последнего вида определяет устойчивость слоя и характеризует его задубленность. Температура сползания набухшего эмульсионного слоя определяется неразрушаемыми мостичными связями, возникшими при дублении. Падение прочности связано со способностью эмульсионных слоев набухать. Вода, проника-

ющая при набухании в межмолекулярное и внутримолекулярное пространство, раздвигает молекулы желатинны, ослабляя или разрушая собственные и мостичные межмолекулярные связи. При сушке слоя молекулы желатинны вновь сближаются и происходит частичное восстановление нарушенных межмолекулярных связей.

Выводы

При набухании задубленных эмульсионных слоев происходит их раздубливание, выражающееся в изменении их реологических свойств: уменьшаются прочность и упругость и (в незначительной степени) температура сползания слоя. На кинетику процесса набухания влияют электролиты; особенно сильное влияние на набухание и раздубливание оказывают сульфит, едкий натр и аммиак. Наличие в обрабатываемых растворах электролитов, влияющих на кинетику набухания эмульсионного слоя, является причиной их интенсивного раздубливания при фотографической обработке. Устойчивость гелей к разрушению при набухании в присутствии электролитов определяется степенью задубленности, т. е. количеством мостичных связей, образованных при дублении.

После высушивания набухшего эмульсионного студня его прочность частично восстанавливается, но при этом не достигает исходного значения.

Уменьшение прочности эмульсионного слоя может быть обусловлено тем, что жидкость, проникающая в структуру слоя при набухании, раздвигает молекулы желатинны, разрушая при этом слабые и ослабляя прочные связи. При удалении влаги, проникшей в слой при набухании, молекулы вновь сближаются и нарушенные связи частично восстанавливаются.

Исследования показали, что степень дубления зависит от количества образуемых мостичных связей, однако допустимая степень дубления фотографических эмульсионных слоев ограничена влиянием дубителя на скорость проявления и фотографические свойства эмульсии. Следовательно, задача получения прочных эмульсионных слоев может быть решена наиболее полно полифункциональными дубителями или смесями дубителей, которые способны наряду с образованием большого количества мостичных связей сохранять рыхлую структуру слоя, не влияющую на кинетику проявления и фотографические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. Н. Михайлов. Химия дубящих веществ и процессов дубления. Гизлегпром, 1953.
- [2] С. И. Соколов, Сб. работ центр. научн. инст. кож. пром., Гизлегпром, 1941; С. И. Соколов, Р. И. Фридман, Коллоид ж., 1946, 8, 367.
- [3] Б. В. Дерягин, С. М. Левин. Физико-химия нанесения тонких слоев на движущуюся подложку. Изд. АН СССР, 1959.
- [4] I. Rougadier, Discuss. Farad. Soc., 1954, 16, 180.

С. М. ЛЕВИ, Г. М. ЦВЕТКОВ, А. И. БАБЧИН

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСТРУЗИОННОГО СПОСОБА ПОЛИВА ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

1. Введение

В последнее время в производстве кинофотоматериалов на гибкой подложке все большее внимание уделяется экструзионному способу полива [1]. Из различных модификаций этого способа значительный интерес представляют варианты многослойного экструзионного полива со свободным стеканием слоев в висящий мениск [1, 2] и с вакуумизацией подложки и пространства у входной части мениска [3]. Закономерности, присущие данным вариантам, действительно и для других случаев экструзионного полива, в том числе и для варианта с принудительной подачей эмульсии в висящий мениск. Поэтому в настоящей статье рассматриваются именно эти варианты экструзионного многослойного полива. Для простоты изложения мы в дальнейшем будем говорить только об эмульсионных слоях и расплавах фотографических эмульсий. Наши выводы могут быть отнесены также к вспомогательным и любым другим слоям.

Рассматриваемый экструзионный способ многослойного полива фотографических эмульсий имеет принципиальные особенности, отличающие его от обычного кюветного способа полива. Во-первых, подача к месту полива точно дозируемого, постоянного в единицу времени, заданного количества эмульсии, распределяемого на заданной поверхности подложки, в результате чего образуется эмульсионный (или вспомогательный) слой требуемой толщины. Во-вторых, нанесение эмульсии на подложку из висящего мениска, образующегося в узком зазоре между верхней гранью вертикальной стенки экструзера и поверхностью подложки, которая движется по поливному валлику. В-третьих, одновременное нанесение нескольких жидких эмульсионных и вспомогательных слоев в одной точке полива. Вакуумизация подложки и пространства у входной части мениска создает четвертую особенность новых способов полива.

Наряду с указанными основными чертами в экструзионном способе полива играют роль и некоторые другие факторы, которые будут рассмотрены ниже.

2. Работа плоских капилляров при экструзионном поливе

При экструзионном поливе формирование ламинарной, равномерной по толщине струи осуществляется подачей эмульсии через плоский капилляр. Эта струя образует отдельный эмульсионный слой заданной толщины и ширины. Таким образом, плоский капилляр выполняет функцию распределения потока. Равномерность распределения эмульсии в плоском

капилляре обеспечивается ее подачей из распределительной камеры под давлением. Величина давления определяется расходом жидкости, ее пластично-вязкостными свойствами и гидравлическим сопротивлением системы. Вследствие того, что сечение плоского капилляра в несколько раз меньше сечения распределительной камеры, скорость течения эмульсии в последней в несколько раз меньше, чем в плоском капилляре. В распределительной камере создается необходимое преобладание статического напора над динамическим, а в плоском капилляре — наоборот, преобладание динамического напора над статическим. По условиям гидродинамики это обеспечивает относительную равномерность распределения потока жидкости по всему сечению плоского капилляра [1].

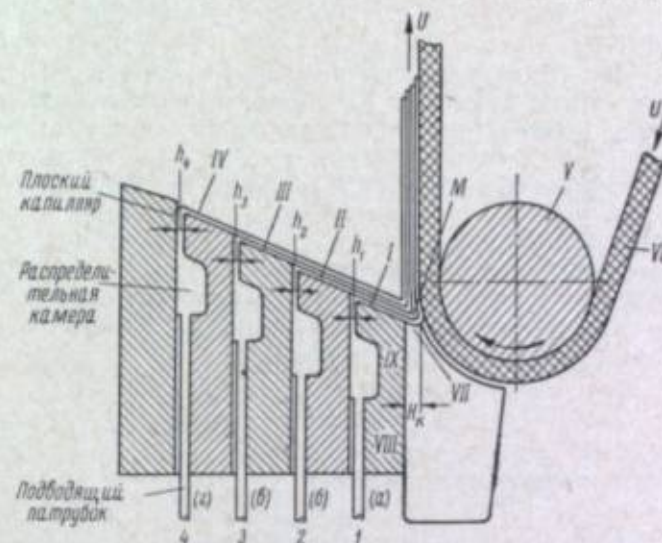


Рис. 1. Схема устройства экструзера со свободным стеканием эмульсии в висящий мениск.

1, 2, 3, 4 — капилляры подачи жидкости для образования нижнего (а), второго (б), третьего (в) и четвертого (г) слоев; M — висящий мениск; I, II, III, IV — наклонные плоскости; V — поливный валлик; VI — подложка; VII — плоский капилляр между вертикальной стенкой экструзера и подложкой; VIII — передняя стенка экструзера; IX — «губа» экструзера.

Для нанесения нескольких эмульсионных слоев подача эмульсии для каждого отдельного слоя осуществляется через произвольно расположенный плоский капилляр. Число капилляров определяется требуемым числом слоев, а их взаимное расположение — конструкцией экструзера и технологией полива. Обычно число капилляров в экструзере бывает от двух до четырех. Обозначим эти капилляры 1, 2, 3 и т. д. (рис. 1). Из капилляров эмульсия поступает на наклонную плоскость экструзера, по которой постепенно натекающие друг на друга жидкие слои стекают в висящий мениск.

Таким образом, нанесение на подложку слоя эмульсии заданной толщины регулируется двумя процессами: дозированием эмульсии, подаваемой в экструзер, и нанесением слоя этого дозированного количества эмульсии на движущуюся с определенной скоростью подложку VI. Существенно, что каждый из этих двух процессов регулируется независимо от другого. В общем случае при помощи многослойного плоскокапиллярного экструзера может быть осуществлен нанос n эмульсионных и вспомогательных слоев с толщиной Σh на подложку, движущуюся со скоростью U . Общая толщина всех наносимых слоев является суммой толщин n слоев

$$\Sigma h = h_1 + h_2 + h_3 + \dots + h_n$$

при этом между толщиной отдельных слоев существует постоянное соотношение:

$$h_1 : h_2 : h_3 : \dots : h_n = k_1 : k_2 : k_3 : \dots : k_n, \quad (2)$$

где k_1, k_2 — постоянные.

Полагая, что длина плоского капилляра в экструзере равна L , можно найти расход эмульсии $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_n$ для каждого отдельного слоя, который должен быть подан через соответствующий капилляр

$$\left. \begin{aligned} Q_1 &= h_1 UL, \\ Q_2 &= h_2 UL, \\ &\dots \\ Q_n &= h_n UL. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Суммарный расход эмульсии $\sum Q_n$, который должен быть подан через все капилляры, равен

$$\sum Q_n = Q_1 + Q_2 + Q_3 + \dots + Q_n = \sum h UL. \quad (4)$$

Количество жидкости Q_1, Q_2, Q_3, \dots , которое должно быть подано соответственно через плоские капилляры I, II, III ..., связано с размерами капилляра, величиной давления и пластично-вязкостными свойствами эмульсии уравнением Шведова—Бингема, интегрированного для данного случая Валоровичем и Гуткиным [4]

$$Q_i = \frac{3}{2} \frac{Ph^3}{\eta l} - \frac{h^2 \theta}{\eta} + \frac{\theta^3 l^2}{3\eta P^2}, \quad (5)$$

или для случая ньютоновой жидкости

$$Q_i = \frac{2}{3} \frac{Ph^3}{\eta l},$$

где Q_i — количество жидкости, протекающей в единицу времени на единицу длины капилляра (т. е. ее расход, идущий на нанесение отдельного слоя), η — вязкость жидкости (пуаз), θ — предельное напряжение сдвига жидкости (дин. см⁻²), l — высота плоского капилляра (см), $2h$ — капиллярный зазор (см), P — разность давлений, приложенных на концах капилляра (см вод. ст.).

Приводя уравнение (5) к виду, аналогичному уравнению Букингема, получаем

$$Q = \frac{V}{\tau} = \frac{Ph^3}{\eta l} \left[1 - \frac{3}{2} \frac{\theta l}{hP} + \frac{1}{2} \left(\frac{\theta l}{Ph} \right)^3 \right], \quad (6a)$$

где V — объем жидкости, протекающей через капилляр с длиной, равной единице, за время τ . В уравнении (6a) порядок h по сравнению с уравнением Букингема на единицу меньше в связи с тем, что оно приведено к единице длины капилляра L .

Для относительно малоцентрированных желатиновых растворов, к которым относятся большинство используемых при поливе фотографических эмульсий и растворов для образования вспомогательных фотографических слоев, а также для температур при поливе выше 35°, что обычно имеет место, можно полагать величину θ достаточно малой и с некоторым приближением считать ее равной нулю [5].

Пользуясь уравнением (6), можно с достаточной для практических целей точностью рассчитать размеры плоского капилляра по заданным Q, P, η или определить любую из требуемых величин по заданным остальным переменным. По уравнению (6) можно также определить технические допуски на точность изготовления плоского капилляра.

Равномерность распределения слоя эмульсии на полнотой подложке перпендикулярно направлению движения последней зависит от равномерности распределения эмульсии по длине плоского капилляра. Равномерность распределения в свою очередь зависит от гидродинамического условия «гашения» скоростного пара в распределительной камере перед плоским капилляром (рис. 1), иными словами, от достаточного преобладания статического давления в камере над динамическим (это условие подробно здесь не рассматривается), а также от геометрии плоского капилляра и степени чистоты («шероховатости») стенок последнего.

В геометрии плоского капилляра наиболее существенную роль играет соблюдение точности выполнения плоско-параллельности стенок, образующих капилляр, размера h .

3. Работа наклонных плоскостей экструзера

Эмульсия, вышедшая из плоских капилляров, поступает на наклонные плоскости I, II, III ... экструзера, по которым стекает в висящий мениск. В этом случае имеем свободное течение вязкой жидкости под действием силы тяжести. Действие последней определяется углом α расположения наклонных плоскостей к горизонту. Как показывают расчеты, течение слоев ламинарное ($Re < 20$). Основной характеристикой течения является профиль скоростей многослойной фотографической системы. Зная профиль скоростей, можно найти толщины $h_1, h_2, h_3, \dots, h_n$ каждого из слоев. Для получения профиля скоростей необходимо интегрировать уравнение течения вязкой жидкости Ньютона с учетом граничных условий.

При однослойном поливе в общем случае средние скорости потоков, профили скоростей потоков, а также поперечные сечения потоков на различных участках течения не одинаковы и не равны скорости движения подложки U и толщине наноса h . При многослойном поливе, когда каждый верхний слой настилается на нижний (или систему нижних слоев), картина еще более усложняется условиями совместного течения слоев по наклонной плоскости в виде единой многослойной системы.

В общем виде, исходя из условия неразрывности струи и условия материального баланса, можем написать

$$Q_n = U_n h_n = U_{n-1} h_{n-1} = U h_c, \quad (7)$$

$$Q_{n-1} = U_{n-1} h_{n-1} = U_{n-2} h_{n-2} = U_{n-1} h_{n-1} = U h_c, \quad (7a)$$

$$Q_{n-2} = U_{n-2} h_{n-2} = U_{n-3} h_{n-3} = U_{n-2} h_{n-2} = U_{n-3} h_{n-3} = \dots = U h_c, \quad (7b)$$

$$\sum Q_n = U \sum (h_{c1} + h_{c2} + \dots + h_{cn}), \quad (8)$$

где Q_n — количество эмульсии, поданное через первый капилляр, Q_{n-1} — через второй капилляр, Q_{n-2} — через n -й капилляр, $\sum Q_n$ — суммарная подача эмульсии через все n капилляров, U_n — скорость течения эмульсии через первый капилляр, U_{n-1} — через второй капилляр, U_{n-2} — через n -й капилляр; h_n — толщина эмульсии в первом капилляре, h_{n-1} — во втором, h_{n-2} — в n -м капилляре; U_n — скорость течения жидкости по первой наклонной плоскости, U_{n-1} — по второй плоскости, U_{n-2} — по n -й плоскости; h_{n1} — толщина слоя первой эмульсии на первой плоскости, h_{n2} — толщина слоя второй эмульсии на первой плоскости, h_{n3} — толщина слоя n -й эмульсии на n -й плоскости, $h_{(n-1)}$ — толщина слоя эмульсии на $(n-1)$ -й плоскости и т. д.; h_{c1} — толщина первого сырого слоя, h_{c2} — второго сырого слоя, h_{cn} — n -го сырого слоя.

Таким образом, картина течения слоев по наклонным плоскостям экструзера в процессе полива очень сложна.

4. Работа висящего мениска при экструзионном поливе

С наклонных плоскостей эмульсионные (и вспомогательные) слои поступают в висящий мениск (M — рис. 1). Последний устанавливается в верхней части плоского капилляра (VII), имеющего неправильную форму, которая определяется, с одной стороны, вертикальной стенкой ($VIII$) передней части экструдера и вакуумной камеры, а, с другой стороны, поверхностью подложки (VI), огибающей поливной валик (V).

В пространстве под висящим мениском (M) и на участке поверхности подложки перед точкой полива может быть создано некоторое разрежение воздушной среды (или частичная вакуумизация) при остаточном давлении q_1 . Величина разрежения

$$\Delta q = q_{\text{атм}} - q_1 \quad (9)$$

составляет обычно 20—100 мм вод. ст.

Разность давлений Δq прижимает мениск к поливной грани экструдера ($VIII$) и к поверхности поливаемой подложки (VI). При этом висящий мениск втягивается в капиллярный зазор (H_k) и деформируется. Кривизна его увеличивается. Давление воздуха на слоистую эмульсионную систему по направлению к поверхности подложки как бы выжимает воздушную прослойку, увлекаемую движущейся подложкой и препятствующую смачиванию поверхности последней при поливе. Благодаря этому резко увеличивается критическая скорость кинетического смачивания и получается возможность осуществления тонких наносов сырого слоя на высоких скоростях полива. Одновременно прижимающая сила Δq не дает слоистой системе в висящем мениске оторваться от поливной грани ($VIII$) под действием направленной вверх тянущей силы от движущейся подложки (что может иметь место, если силы адгезии эмульсии к подложке больше сил адгезии к смоченной стенке экструдера). Таким образом, вакуумизация играет очень важную роль при экструзионном поливе.

Можно представить, что процесс нанесения слоистой системы из висящего мениска при экструзионном поливе в общем виде описывается уравнением полива для случая деформации мениска в капилляре [6]

$$h_c = KR \left(\frac{U\eta}{\sigma} \right)^{2/3}, \quad (10)$$

где K — постоянная для данных условий полива, R — радиус кривизны мениска, U — скорость движения подложки, η — вязкость эмульсии, σ — поверхностное натяжение.

Из уравнения (10) видно, что уменьшение величины R дает возможность при сохранении заданного значения h_c увеличивать U или η или при данных U и η получать уменьшенное значение h_c .

Как показали исследования тех же авторов [7], радиус кривизны мениска при выносе из свободного зеркала эмульсии движущейся подложкой равен 0.25 см. При экструзионном поливе, с образованием висящего мениска в узком капиллярном зазоре (величина зазора H_k обычно находится в пределах от 0.01 до 0.04 см), с учетом деформирующего действия разрежения, можно ожидать, что размер радиуса кривизны будет меньше величины зазора H_k , или даже меньше половины этой величины. Однако вследствие увлечения жидкости из мениска движущейся вверх подложкой может иметь место обратная деформация мениска, приводящая к увеличению радиуса кривизны.

5. Сочетание условий, обеспечивающих экструзионный полив

Как следует из рассмотрения отдельных элементов экструзионного полива, суммарное количество эмульсии всех одновременно наносимых слоев, увлекаемой из висящего мениска движущейся подложкой, может

изменяться в широких пределах, ограничиваемых, с одной стороны, условиями кинетического смачивания и адгезией эмульсии к подложке, а с другой, — максимально возможным уносом эмульсии подложкой при данных условиях. Внутри границ имеет место экструзионный полив. За пределами границ условия экструзионного полива нарушаются.

Количество эмульсии Q_y , уносимой из висящего мениска движущейся подложкой при осуществлении экструзионного полива, всегда равно количеству эмульсии Q_n , подаваемой в экструдер как в отношении каждого отдельного слоя, так и в отношении суммарной многослойной системы, состоящей из n слоев.

Следовательно, при экструзионном поливе обязательно имеет место постоянство баланса прихода и расхода эмульсии в точке полива

$$Q_y = Q_n \quad (11)$$

Из уравнений (3), (4) и (11) следует

$$h_n = \frac{Q_{n_n}}{UL} = \frac{Q_{y_n}}{UL}, \quad (12)$$

$$\sum h = \frac{\sum Q_n}{UL} = \frac{\sum Q_y}{UL} \quad (12a)$$

или, выражая эти зависимости для величины наноса сухого слоя,

$$h_n = K'_n \frac{Q_{n_n}}{UL} = K''_n \frac{Q_{y_n}}{UL}, \quad (13)$$

$$\sum h = K'' \frac{\sum Q_n}{UL} = K'' \frac{\sum Q_y}{UL}, \quad (13a)$$

где K'_n и K''_n — коэффициенты, связывающие величины наноса сырого и сухого слоев, зависящие от состава эмульсии.

Вынос эмульсии подложкой из висящего мениска и условие сплошности покрытия при экструзионном поливе, определяемое условиями смачивания и адгезии эмульсии к подложке, зависят от сочетания ряда величин, являющихся как характеристиками свойств наносимой эмульсии, так и характеристиками условий нанесения. Они зависят, в частности, от вязкости эмульсии η , величины поверхностного натяжения σ , скорости полива U , величины наноса сырого слоя $h_{\text{сыр}}$, разности давлений среды над и под висящим мениском Δq , величины зазора H_k и, возможно, других, не выявленных еще условий полива. Таким образом, можно написать

$$Q_y = f(\eta, \sigma, U, h_{\text{сыр}}, \Delta q, H_k, \dots) \quad (14)$$

Зависимость (14) представляет интерес для дальнейших исследований, так как определяет режим экструзионного полива.

Нарушение условия (11) может иметь двойной характер. В случае наступления неравенства

$$Q_n < Q_y \quad (11a)$$

происходит уменьшение количества эмульсии в висящем мениске. Если это уменьшение достигает предельного значения, то мениск прорывается под действием силы Δq и продолжающегося расхода; полив прекращается. До достижения минимального количества эмульсии в висящем мениске убывание эмульсии приведет к увеличению деформации мениска под действием силы Δq , т. е. к уменьшению радиуса его кривизны. При этом, согласно уравнению (10), будет иметь место уменьшение величины h ,

вать с бесконечно малой скоростью в случае потери слоями текучести, т. е. при их студении. Диффузия вещества из слоев будет определяться законом Фика

$$\delta_m = D \frac{dC}{dn} dS dt, \quad (16)$$

где δ_m — количество вещества, продиффундировавшее за время dt через площадку dS , расположенную перпендикулярно к потоку; $\frac{dC}{dn}$ — градиент диффузии; D — коэффициент диффузии

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (17)$$

η — вязкость раствора, в котором протекает диффузия; k — постоянная Больцмана, r — эффективный радиус диффундирующего вещества.

Нам необходимо рассчитать концентрацию i -го компонента, продиффундировавшего в n -й слой многослойной системы, как функцию координат и времени

$$C_{in} = f(x, y, t). \quad (18)$$

Координата y пропорциональна времени движения пленки, $y = kt$. Так как пленка движется с постоянной скоростью, то решение нашей задачи можно свести к следующему виду:

$$C_{in} = f_1(x, t). \quad (18a)$$

Путем дифференцирования уравнения баланса массы вещества на участке (x_1, x_2) за промежуток времени (t_1, t_2) приходим к известному дифференциальному уравнению диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (19)$$

Математически оно аналогично уравнению теплопроводности. Нужно отметить, что решение уравнения (19) с переменным коэффициентом диффузии D весьма затруднительно, поэтому расчет диффузии следует вести, разбивая зону студения на ряд участков, в пределах каждого из которых температуру, а следовательно, и коэффициент диффузии можно считать постоянными. На каждом из этих участков следует при соответствующих граничных условиях интегрировать уравнение (19), причем решение задачи на предыдущем участке является начальным условием для решения уравнения (19) на последующем. Общее решение будет дано решением на последнем участке. Таким образом удается свести задачу к решению уравнения с постоянным коэффициентом диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (19a)$$

Строгое решение задачи можно получить, интегрируя уравнение (19a) для всей многослойной фотографической системы. Однако уже для двух неоднородных участков (для двух слоев) приходим к очень сложному аналитическому решению, а для трех и более слоев задача практически неразрешима. Поэтому приходится идти на некоторое сознательное упрощение задачи. Общую задачу разбиваем на две типовые: диффузия вещества в центральный слой и диффузия вещества в слой, граничащий с воздухом или подложкой. Так как нас интересуют решения при малой глубине диффузии и на сравнительно коротком промежутке времени, то можем считать, что слой, из которого поступает диффундирующее вещество,

имеет неограниченный запас этого вещества, т. е. приходим к задаче диффузии в слой с постоянными граничными условиями.

Рассмотрим задачу диффузии в центральный слой (рис. 4, а). Начальная концентрация вещества в слое равна $C_0 = \text{const}$, а на границах этого слоя концентрация соответственно равна

$$C(0, t) = C_1 = \text{const},$$

$$C(l, t) = C_2 = \text{const}.$$

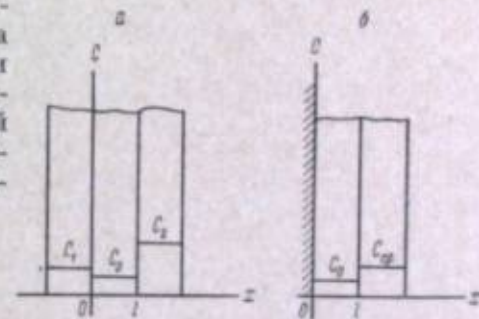
Нам требуется найти концентрацию $C(x, t)$ в слое при $t > 0$. Аналогичные задачи сравнительно легко решаются методом разделения переменных [8], а решение записывается в виде ряда Фурье. Решение данной задачи имеет вид

$$C(x, t) = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left\{ (C_0 - C_1) [1 - (-1)^n] + \right. \\ \left. + (-1)^{n+1} (C_1 - C_2) e^{-\left(\frac{\pi n}{l}\right)^2 D t} \sin \frac{\pi n}{l} x \right\}. \quad (20)$$

Теперь рассмотрим вторую типовую задачу о диффузии вещества в слой, граничащий с воздухом или подложкой (односторонней диффузии — рис. 4, б). Для решения этой задачи уравнение (19a) нужно интегрировать при следующих граничных условиях:

$$C(0, t) = C_{cp},$$

$$\frac{\partial C(l, t)}{\partial x} = 0,$$



определяемых отсутствием массопереноса на границе с подложкой или воздухом. Начальное условие: $C(x_1, 0) = C_0$. Эта задача решается тем же методом, что и предыдущая, и решение имеет вид

$$C(x, t) = C_{cp} - \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{C_{cp} - C_0}{2k+1} e^{-\left[\frac{\pi(2k+1)}{2l}\right]^2 D t} \sin \frac{\pi(2k+1)}{2l} x. \quad (21)$$

Ряды (20), (21) быстро расходятся, поэтому практически достаточно взять сумму нескольких первых членов.

7. Выводы

1. Установлены условия, определяющие скорость полива и величину наноса фотографической эмульсии; рассмотрены физические основы регулирования работы экструдера.

2. Описан предполагаемый механизм работы экструдера; на основании анализа работы висящего мениска показана приложимость к данному способу теории полива.

3. Рассмотрены условия несмешивания жидкостей эмульсионных и вспомогательных слоистых потоков на экструдере и при поливе, что позволяет рассчитать режим многослойного полива.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. М. Леви, Г. М. Цветков, В. И. Пейсахов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 209.
- [2] Пат. США 2681294.
- [3] Пат. США 2761791.
- [4] М. П. Валорович, А. М. Гуткин, Ж. техн. физ., 1946, 16, 324.
- [5] А. И. Бабчин, С. М. Леви, Ж. научн. и прикладн. фотогр. и кинематогр., 1965, 10, 64.
- [6] Б. В. Дерягин, С. М. Леви. Физико-химия нанесения тонких слоев на движущуюся подложку. Изд. АН СССР, М.—Л., 1959.
- [7] Б. В. Дерягин, С. М. Леви, Тр. НИКФИ, 1961, вып. 35, 61.
- [8] А. Н. Тихонов, А. А. Самарский. Уравнения математической физики. Гостехиздат, М., 1953.

Н. В. МАКАРОВ, С. М. ЛЕВИ, А. М. ЧУРАЕВА,
О. К. СМИРНОВ, А. И. РЫБНИКОВА, А. В. БОРИН,
Т. М. МОШКИНА, М. В. МИШАКОВА

ПОЛИМЕРЫ ОКИСИ ЭТИЛЕНА В ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ВВЕДЕНИЕ

Среди многих органических соединений, применяемых при изготовлении светочувствительных фотографических слоев, большое значение имеют полимеры окиси этилена и некоторые их производные. Они широко применяются как смачивающие вещества для равномерного нанесения фотографической эмульсии на подложку. В последние годы найдено новое замечательное свойство этих полимеров — способность увеличивать светочувствительность фотографических слоев. На Международном коллоквиуме по фотографической химии, состоявшемся в сентябре 1961 г. в Цюрихе, была отмечена возможность химической сенсibilизации полимерами окиси этилена.

Несмотря на огромное практическое значение сенсibilизации фотографических эмульсий полимерами окиси этилена, до настоящего времени этот вопрос не нашел достаточного освещения в научной литературе. Настоящая статья ставит целью обобщить имеющиеся данные о сенсibilизации фотографических эмульсий полимерами окиси этилена. Рассматриваются вопросы синтеза и свойства полимеров окиси этилена, их сенсibilизирующее действие и влияние строения полимеров на этот эффект.

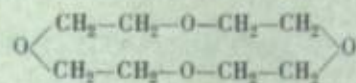
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1. Полимеризация окиси этилена

Окись этилена (простейший представитель окисей алкиленов) — жидкость, кипящая при 10° , впервые была получена Вюрцем [1] при взаимодействии этиленхлоргидрина и едкого калия. Окись этилена может рассматриваться как внутренний эфир 1,2-гликоля. Однако в отличие от простых эфиров окись этилена — химически весьма активное соединение, склонное к многочисленным взаимодействиям и превращениям [2, 3]. Особенности строения окиси этилена как трехчленного цикла в связи с ее химическими и физическими свойствами были рассмотрены Зимаковым [4]. С учетом сходства окиси этилена и этилена в ряде реакций было высказано предположение, что оно основывается на глубокой аналогии в строении молекул обоих соединений [5]. Позже было показано, что окись этилена содержит электронные связи, по своей лабильности более похожие на π -связи олефинов, чем на обычные $C-C$ и $C-O$ связи [6]. В настоящее время родственный характер связей в олефинах и α -окисях общепризнан [7].

Одним из замечательных свойств окисей алкиленов является их способность к размыканию окисных циклов и полимеризации под воздействием воды, спиртов, аминов, кислот и других веществ, содержащих подвижные атомы водорода, что приводит к образованию высокомолекулярных соединений.

При нагревании окиси этилена в запаянной трубке с небольшим количеством воды Вюрц получил полиэтиленгликоли наряду с этиленгликолем [8]. В дальнейшем он обнаружил образование твердого полимера окиси этилена при действии на него следов щелочи или хлорида цинка. Этот полимер плавился при 56°, растворялся в воде, спирте, бензоле и не растворялся в эфире. Однако Вюрц не изучал состава полученных полимеров. Ройтнер [9] установил, что полимеризация окиси этилена в присутствии щелочи ускоряется при нагревании до 50—60°. Им впервые была предложена формула строения полимера окиси этилена в виде циклического тетрамера

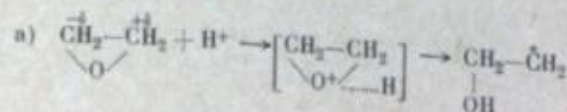


В дальнейшем был предложен способ полимеризации окиси этилена пропусканием ее паров при 40—60° над едким натрием или калием [10]. Более глубокое изучение полимеризации окиси этилена и строения образующихся полимеров было проведено Штаудингером с сотрудниками [11—13].

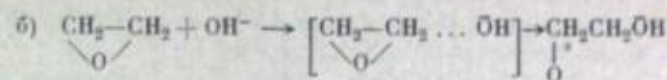
Штаудингер и Швейцер [12] установили, что полимеризация окиси этилена наступает только в присутствии определенных катализаторов. В качестве катализаторов были использованы едкий калий, хлористый цинк, хлорное олово, натрий, калий, триметиламин, триэтилфосфин, амид натрия. Была определена сравнительная характеристика активности катализаторов полимеризации. Было показано, что полимеризация сопровождается выделением тепла от 20 до 30 ккал./М, в то время как теплота испарения окиси этилена составляет 5—6 ккал./М. Поэтому быстро идущий процесс полимеризации может создать высокое давление паров окиси этилена и привести к взрыву [11].

В последние годы были исследованы и предложены в качестве катализаторов полимеризации окисей алкиленов многочисленные вещества из числа металлоорганических соединений, галогенидов металлов, карбонатов и гидроокисей щелочно-земельных металлов, а также фтористый бор, его молекулярные соединения и др. [14].

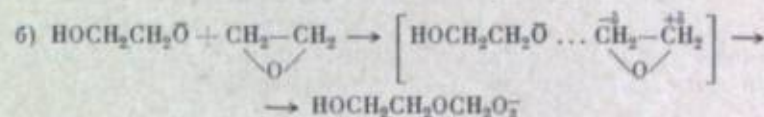
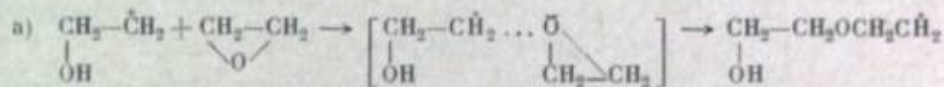
Несмотря на значительный экспериментальный материал, накопленный в области полимеризации органических окисей, систематических исследований механизма их полимеризации почти нет. Первая попытка рассмотреть механизм полимеризации окиси этилена была сделана Красуским [15]. Изучая реакцию полимеризации окиси этилена под действием хлористого цинка, он пришел к выводу, что реакция начинается с изомеризации окиси этилена в ацетальдегид, который затем полимеризуется. В настоящее время механизм полимеризации окисей алкиленов привлекает все большее внимание исследователей [16—18]. Увеличение скорости полимеризации окисей алкиленов и молекулярного веса образующегося полимера в присутствии ионов H^+ и OH^- дает основание предполагать, что полимеризация α -окисей протекает по ионному механизму, разработанному и для других полимеризационных процессов [18, 19], а именно возникновение цепи



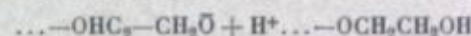
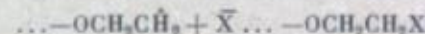
или



рост цепей



Обрыв растущих цепей происходит в результате присоединения анионов и катионов:



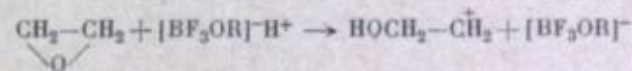
Спектры образующихся полимеров окиси этилена, полученные Сатковским и Зю [16], подтверждают ионный механизм полимеризации. Так как процесс полимеризации окиси этилена протекает ступенчато [20—25], то в отличие от истинно ионной полимеризации на концах цепи полимера находятся остатки активатора в виде концевых групп.

При использовании фтористого бора в качестве катализатора процесс проходит также по ионной схеме. Схема катионной полимеризации в присутствии комплексных соединений BF_3 описана в ряде работ [21—23]. Аналогично механизм полимеризации окиси этилена в присутствии вышеперечисленных активаторов, по всей вероятности, можно представить следующим образом:

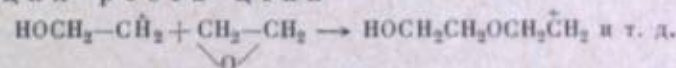
первая стадия



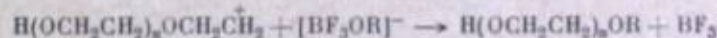
Соединения фтористого бора с одной молекулой спирта могут рассматриваться как сильные протонные алкоксифторборные кислоты, которые и вызывают иницирование полимеризации окиси этилена



Реакция роста цепи



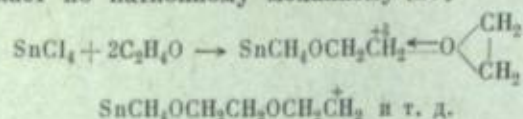
Обрыв цепи



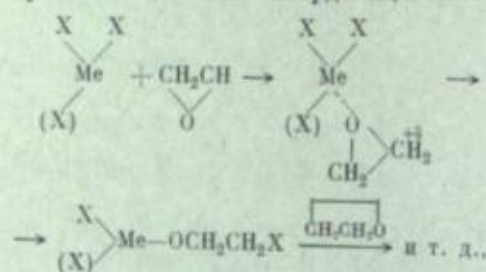
Реакция заканчивается взаимодействием аниона $[\text{ROBF}_3]^-$ с полимерным карбоний-ионом, когда в смеси не остается мономерных молекул окиси этилена.

Возможно, что реакция полимеризации может происходить с переносом цепи, например, в результате отщепления H^+ от полимерного катиона, что может привести к образованию низкомолекулярных полиэтиленгликолей и циклических продуктов (диоксана и других). Кроме того, при высоком молекулярном весе карбониевый ион может атаковать кислородный атом в собственной цепи, вызывая деструкцию полимеров окиси этилена.

Исследуя в качестве катализаторов полимеризации окиси этилена кислоты Льюиса, Ворсфорд и Истхем также высказали предположение, что процесс протекает по катионному механизму [26]



Эберт и Прайс [27], рассматривая полимеризацию окисей алкиленов в присутствии алкоголята алюминия и хлористого цинка, считают, что оба катализатора взаимодействуют независимо друг от друга с окисью алкилена и процесс протекает по схеме координационного роста



где Me=Zn или Al; X=Cl или OCH(CH₃)₂.

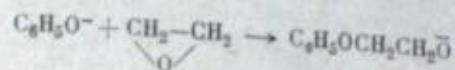
В настоящее время механизм полимеризации окисей алкиленов еще недостаточно ясен.

Способность окиси этилена взаимодействовать с соединениями, содержащими активные атомы водорода, с последующим ростом полиоксипропановой цепи послужило поводом к всестороннему изучению реакции полиоксипропанового эфира этилен- и диэтиленгликоля. Этому обстоятельству в большой степени способствовало также замечательное свойство полиэтиленгликолей (ПЭГ) и продуктов полиоксипропанового эфира растворяться в воде, имеющее исключительное значение для практики, что позволило создать обширный класс неионогенных поверхностно-активных веществ [28, 29].

В 1930 г. Шеллеру и Витверу был выдан патент на получение ПЭГ эфиров гидроксилсодержащих соединений [30]. В патенте имеются первые указания на промышленное значение продуктов оксипропанового эфира. В дальнейшем появились многочисленные работы и патенты, посвященные оксипропановому эфиру спиртов, меркаптанов, жирных кислот, алкилфенолов, нафтолов, аминов, амидов и алкилоламовидов и т. п. В настоящее время полиоксипропановое эфиры указанных соединений для получения водорастворимых производных стало обычным технологическим приемом.

Детальное исследование реакции между окисью этилена и этиловым спиртом проведено в работе Долгополова, Мельникова и Наметкина [31], которые выяснили влияние температуры, соотношения реагентов, продолжительности процесса, количества катализатора на выходы моноэтилового эфира этилен- и диэтиленгликоля. Корневой и Рыбниковой [32] разработан метод синтеза моноэтилового эфира этилен- и диэтиленгликоля пропусканием при нормальном давлении паров окиси этилена в метиловый спирт в присутствии едкого калия или едкого натрия.

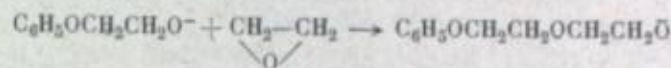
Механизм реакции взаимодействия окиси алкиленов с одноатомными спиртами был исследован Паттом с сотрудниками [33, 34]. Они же изучили кинетику присоединения окиси этилена к фенолу под действием фенолята натрия. Первая стадия заключается в присоединении к иону фенолята одной молекулы окиси этилена с образованием иона моногликольфенолового эфира



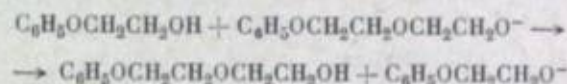
который может реагировать далее с фенолом



Первая стадия заканчивается полностью до того, как начинается дальнейшее присоединение окиси этилена. Во второй стадии происходят реакции



а также



и т. д.

Вторая стадия приводит к образованию смеси веществ с различной длиной цепи. Было показано [16, 33], что стадия присоединения очередной молекулы окиси этилена протекает со скоростью, примерно равной скорости предыдущей стадии. Константа скорости первой стадии значительно отличается от константы скорости реакции второй стадии. Константы скорости последующих стадий незначительно отличаются друг от друга.

Реакция окиси этилена со спиртами протекает как с катализаторами, так и без них. Однако в случае ведения реакции без катализаторов требуется продолжительное нагревание при 180—250° и давлении 15—30 атм. [35—38]. В качестве катализаторов оксипропанового эфира предложены серная кислота [39], ацетат натрия [40], вторичные и третичные амины [41, 42], едкий калий [43] и др. Простые эфиры ПЭГ низкомолекулярных спиртов (от метилового до бутилового) могут быть получены при небольшом давлении подачей охлажденной жидкой окиси этилена в спирт в присутствии концентрированной серной кислоты [44].

Была исследована реакция окиси этилена со смесью насыщенных алифатических спиртов C₁₆—C₁₈ в присутствии метилата натрия, едкого натрия и эфира трехфтористого бора. Реакция проводилась при 150—160° в случае применения щелочных катализаторов и при 125° (и даже 70—80°) — в присутствии эфира трехфтористого бора. Лучшие результаты были получены в присутствии щелочных катализаторов [45].

Были предложены способы получения простых эфиров ПЭГ и одноатомных первичных спиртов взаимодействием при 50—190° и давлении 130 атм. смеси окиси этилена и натриевого производного исходного спирта [46] либо пропусканием через реакционную зону смесей спирта, метилата натрия и расчетного количества окиси этилена при 40—55 атм. и 100—110° [47]. Описано оксипропановое эфиры многоатомных спиртов: триметилпропана, триметилметана, пентаэритрита и др. [37], сорбита в присутствии метилата натрия при давлении 40 атм. [48], октадекадиола-1,2 в присутствии щелочного катализатора [49]. Широко изучена реакция оксипропанового эфира всевозможных алкилфенолов, приводящая к получению различных неионогенных поверхностно-активных веществ [50—52].

Сложные ПЭГ эфиры жирных кислот были получены при взаимодействии жирной кислоты с окисью этилена при давлении до 60 атм. [53]. Эфиры монохлоруксусной кислоты и ПЭГ получают оксипропановым эфиром кислоты в среде абсолютного бензола в присутствии эфира трехфтористого бора [54]. В слабощелочных средах такие эфиры достаточно устойчивы. Описано получение эфиров дикарбоновых кислот оксипропановым эфиром в автоклаве ангидридов кислот в присутствии воды и щелочи [55].

Достаточно полно описаны реакции взаимодействия окиси этилена с амидами жирных кислот типа RCONH₂ и алкилоламидами типа RCONHC₂H₄OH [56, 57]. Имеются указания по оксипропановому этанол-

амидов жирных кислот в присутствии щелочного катализатора при температурах до 170° и давлении до трех атм. [58].

В последние годы появилась принципиально новая группа водорастворимых полимеров, содержащих ПЭГ-группировки [59]. Так, с помощью прививки ПЭГ к полимерам, содержащим окси-, карбокси-, амино- и алкилоламиногруппы, получена обширная группа неионогенных полимерных поверхностно-активных веществ [59].

Широкое распространение получила за последние годы реакция оксиэтилирования полимеров высших окисей алкиленов, например, окиси пропилена, бутилена, стирена и т. п., приводящая к получению принципиально новой группы неионогенных полимерных поверхностно-активных веществ типа блоксополимеров.

Продукты полиоксиэтилирования представляют собой сложные полидисперсные смеси соединений различной степени полимеризации, содержащие следы катализаторов и продукты осмола. В ряде патентов описаны методы отбеливания технических полиэтиленгликолей и их производных, например, с помощью боргидридов щелочных металлов [60]. Предложен способ очистки ПЭГ, полученных со щелочными катализаторами, связыванием щелочей некоторыми органическими кислотами, соли которых не растворяются в полимерах [61].

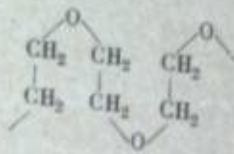
Для синтеза [62, 63] индивидуальных полиэтиленгликолей и их производных рядом авторов использован метод, предложенный Гиббертом, заключающийся во взаимодействии моносодиевых или монокальциевых производных ПЭГ с соответствующими галогидными алкилами. Этот метод с некоторыми изменениями был применен [62] для синтеза химически однородных индивидуальных ПЭГ, имеющих молекулярный вес в пределах от 400 до 8000. Описано получение аналогичным методом гексаэтиленгликолевых эфиров децилового [64] и гексадецилового [65] спиртов и полигликолевых эфиров гексилового спирта [66].

2. Физико-химические свойства и реакции полиэтиленгликолей

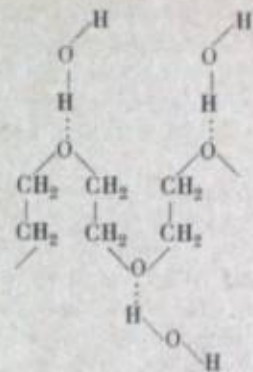
Исследованию структуры полиэтиленгликолей и их производных, а также зависимости физико-химических свойств этих соединений от строения посвящен обширный ряд работ [67—75].

Свойства ПЭГ определяются в первую очередь средним молекулярным весом [70, 71]. Полимеры с молекулярным весом от 200 до 800 имеют жидкую консистенцию. При молекулярном весе более 1000 они становятся воскоподобными веществами, твердость и температура плавления которых возрастают по мере увеличения молекулярного веса.

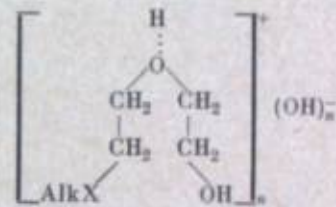
Как показали рентгеноструктурные исследования, все ПЭГ, начиная с полимеров, содержащих 20 звеньев окиси этилена, — кристаллические вещества с зигзагообразным — «меандрированным» строением цепи [72]



Характерной особенностью ПЭГ является их хорошая растворимость в воде и в большинстве органических растворителей. По общепринятому представлению первой фазой растворения ПЭГ в воде является образование гидратов за счет водородных связей между молекулами воды и эфирными кислородными атомами полимеров, доступу воды к которым способствует зигзагообразное строение цепи макромолекулы



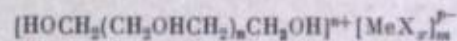
Гидратированная макромолекула ПЭГ приобретает способность растворяться в воде, которая сохраняется у полимеров с молекулярным весом до нескольких миллионов [14]. Бёмке и Хенш, измеряя вязкость водных растворов эфиров ПЭГ, показали, что их гидратация происходит ступенчато [25]. С образованием гидратов связано также понижение растворимости в воде ПЭГ при повышении температуры вследствие разрушения водородных связей между молекулами воды и полимером [77]. Вурцимидт допускает при взаимодействии ПЭГ с водой образование гидроокиси полиоксония [80], на чем основывает предложение о катионном характере производных ПЭГ



Результаты электрофореза, проведенные Клиггом и Ланге [81, 82], подтверждают слабо выраженный катионоактивный характер производных в растворах, содержащих электролиты.

Полиэтиленгликоли и их эфиры, так же как и полипропиленгликоли и их производные, способны образовывать комплексы (оксониевые соединения) с комплексными анионами различных переходных металлов и галогидно-, цианисто- или роданистоводородными кислотами, например $[AuCl_4]^-$; $[PdJ_4]^{2-}$; $[Co(NCO)_4]^{2-}$; $[UO_2(NCS)_4]^{2-}$ и т. д.

Строение подобных комплексов может быть описано следующей структурой:



Подобные комплексы плохо растворимы в воде и в большинстве известных неполярных растворителей и хорошо растворимы в частично галогенированных углеводородах, что позволяет применять ПЭГ и их эфиры для количественного определения ряда комплексных анионов методом экстракции [83].

По данным Бенневитца [84], определившего сдвиг величин pH растворов в присутствии производных ПЭГ, последние не показывают катионных свойств. Известно также, что образование полиоксониевых солей простыми эфирами происходит только при воздействии очень сильных кислот. По-видимому, наиболее правильным следует считать предположение Хагге [85], согласно которому в водных растворах ПЭГ имеется равновесие гидроокиси полиоксония и гидратов ПЭГ, сдвигаемое в ту или другую сторону под влиянием различных факторов.

В литературе достаточно подробно освещен вопрос о мицеллообразовании ПЭГ [86]. Установлено влияние длины полимерной цепи на критическую концентрацию мицеллообразования соединений [87—89].

Штаудингер [90] подробно исследовал ряд свойств полимеров окиси этилена. Им показано, что полиэтиленгликолевая цепь обладает достаточно высокой стабильностью.

Продолжительное и сильное нагревание полимера в нейтральных растворителях не вызывает распада молекул. Разложение наступает при температуре выше 300°. При этом образуется наряду с мономерной окисью этилена смесь летучих соединений, в которой установлено присутствие ацетальдегида и акролена. Исследована деструкция ПЭГ водой при $pH=5-7$ и повышенных температуре и давлении, приводящая к образованию низкомолекулярных полимеров [91]. Устойчивость ПЭГ проявляется и по отношению к действию ряда химических реагентов. Так, разбавленная соляная кислота разрушает полимер только при 170°. При термическом разложении ПЭГ в присутствии фосфорной кислоты образуется ацетальдегид [92], в присутствии серной — диоксан [93]. В ледяной уксусной кислоте происходит незначительный распад молекул полимера. Устойчивость ПЭГ проявляется и по отношению к окисляющим реагентам — гипохлориту, перекиси водорода [94]. запатентован способ окисления ПЭГ в соответствующие моно- и дикарбоновые кислоты с помощью хромовой кислоты с выходом до 71% [95].

Штаудингером [90] получены ацетилированные ПЭГ и изучены их свойства. Поскольку ПЭГ имеют две гидроксильные группы — по одной на каждом конце цепи, продукты этерификации их наряду с моноэфирами всегда содержат диэфиры. В настоящее время Малькеннус и Сван [96] предложили удобный метод выделения из реакционной среды моноэфиров и диэфиров. В патентной литературе имеются данные [97—99] об ацилировании ПЭГ бензолсульфохлоридом, приводящем к образованию бензолсульфокислого эфира.

Сложные эфиры ПЭГ можно получить обычным способом — этерификацией кислот [100, 101] либо взаимодействием ПЭГ с хлорангидридами соответствующих кислот в присутствии связующих HCl агентов [102, 103]. При этом наряду с моноэфиром в качестве примеси образуется также и диэфир, в то время как при прямом окисэтировании монокарбоновых кислот образуются только моноэфиры [96, 100, 101].

Полиэтиленгликолевые эфиры дикарбоновых кислот получены этерификацией кислот ПЭГ без катализатора, в присутствии трехфтористого бора [104], при взаимодействии ангидридов (например, малеинового) с ПЭГ [105], а также переэтерификацией эфиров кислот ПЭГ в присутствии солей металлов второй группы периодической системы элементов (например, Zn и Cd) [106]. Установлена способность высших ПЭГ (с молекулярным весом от нескольких сот тысяч до 4 миллионов) образовывать комплексы с мочевиной и тиомочевиной [107]. Описано взаимодействие ПЭГ с хлористым тионилем в присутствии пиридина, приводящее к образованию соответствующих ω, ω' -дихлорпроизводных [108], а также взаимодействие ПЭГ и их метоксипроизводных с йодом [109].

Галогенопроизводные ПЭГ обладают способностью легко обменивать галоген на сульфогруппу, а также образовывать четвертичные аммониевые основания. Получению простых и сложных моно- и диэфиров ПЭГ посвящены многочисленные патенты и ряд обзоров [110—117].

3. Анализ полиэтиленгликолей и их производных

Рядом исследователей были сделаны попытки найти удобный метод анализа ПЭГ и их эфиров. Так, Морган [118] использовал йодистоводородную кислоту для расщепления эфиров ПЭГ, превращая их в этилен и йоди-

стый этил, которые собираются и определяются в стандартных растворах нитрата серебра и брома. На основании этого принципа Кайнц [119] разработал метод микроопределения простых эфиров гликоля.

Нейвальд и Адамс [93] для идентификации ПЭГ предложили метод, основанный на качественном обнаружении диоксана, выделяющегося при нагревании ПЭГ с серной кислотой. Количественное определение содержания гидроксильных групп в полимере окиси этилена было с успехом применено Штаудингером [90]. Сложные эфиры ПЭГ могут быть проанализированы также при помощи реакций омыления. Гринвальд и другие исследователи [120] применяли для поверхностно-активных веществ, растворимых в воде, объемный метод анализа, основанный на титровании растворов указанных соединений в диметилформамиде в присутствии бензола водой до появления устойчивой мути. Викс, Левис и Мартин [121] использовали этот метод для анализа эфиров полиэтиленгликолей. Келли и Гринвальд описали [122] хроматографическое разделение неионных полиэфирных поверхностно-активных веществ.

Рядом авторов предложены физические методы исследования ПЭГ и их производных. В последние годы для исследования этих соединений применены ИК-спектроскопия [123] и анализ спектров комбинационного рассеяния [124].

Как физические, так и химические методы анализа предусматривают наличие чистых индивидуальных образцов, которые служат эталоном.

Разделение смеси полимеров окиси этилена на химически однородные соединения практически не представляется возможным. Не удалось попытки выделить из смеси ПЭГ эфиров индивидуальные вещества [74]. Из смеси ПЭГ Перри и Гибберт [125] выделили путем фракционной перегонки только низшие индивидуальные соединения вплоть до гексаэтиленгликоля. Молекулярная перегонка позволила Мейхоу и Хиату [74] разделить реакционную смесь только на узкие фракции полиэтиленгликолей.

Для технологических целей предложен метод разделения смеси уксуснокислых эфиров окта-, нона- и декаэтиленгликолей ацетилированием, фракционированием полученных ацетатов с последующим омылением и перегонкой чистых фракций полиэтиленгликолей [126]. Предложен метод разделения смесей, содержащих простые и сложные эфиры ПЭГ наряду с полимерами окиси этилена, горячим соляным раствором с последующим дробным осаждением остальных компонентов [96].

Методам анализа неорганических поверхностно-активных веществ посвящены также работы [127—129]. Продукты полимеризации окиси этилена подвергаются дробному осаждению, например, из бензольного раствора серным эфиром [130].

Для характеристики фракционного состава и степени полидисперсности ПЭГ были использованы различные методы определения молекулярных весов полимеров. Штаудингер и Ломан [13] определили молекулярный вес низших полимеров окиси этилена криоскопическим методом. В дальнейшем Штаудингером [20] была изучена вязкость растворов отдельных фракций полиэтиленгликолей.

В 1930 г. Штаудингер с сотрудниками [131] впервые высказал предположение, что вязкость раствора полимера пропорциональна его молекулярному весу

$$\frac{\eta_{\text{уд.}}}{c} = KM, \quad (1)$$

где $\eta_{\text{уд.}}$ — удельная вязкость, c — концентрация в основных молях, K — константа для данного полимергомологического ряда, M — молекулярный вес.

Для полимергомологического ряда полимеров окиси этилена Штаудингером было определено значение константы $K = 1.8 \cdot 10^{-4}$. Однако дальнейшие исследования вязкости показали, что во многих случаях константа K не остается постоянной для данного полимергомологического ряда, а существенно зависит от молекулярного веса полимера. В настоящее время для определения молекулярного веса полимеров вискозиметрическим методом пользуются видоизмененным уравнением Штаудингера, известным как уравнение Марка—Хувинка [132]

$$[\eta] = KM^{\alpha}, \quad (2)$$

где $[\eta]$ — приведенная вязкость, α — постоянная, характеризующая форму и гибкость макромолекул в растворителе (табл. 1).

Уравнение (2) было использовано рядом исследователей для определения молекулярного веса полимеров окиси этилена [67, 133, 134].

Таблица 1

Значения констант K и α для полиэтиленгликолей			
Растворы полиэтиленгликолей	K	α	Литература
Водный раствор, 20°	$9.8 \cdot 10^{-4}$	0.59	[20, 135]
Водный раствор, 30°	$1.25 \cdot 10^{-4}$	0.78	[124]
То же	$3.38 \cdot 10^{-2}$	0.75	[136]

Фордайс, Ловелл и Гибберт [62] впервые провели измерение вязкости разбавленных растворов индивидуальных, химически однородных полиэтиленгликолей. Ими было показано, что для значений молекулярных весов ПЭГ, в пределах от 800 до 8000, можно использовать другое видоизмененное уравнение Штаудингера

Таблица 2

Значения констант K_m и β для полиэтиленгликолей

Растворы полиэтиленгликолей	K_m	β
Раствор в диоксане, 20°	$0.62 \cdot 10^{-4}$	0.128
Раствор в четыреххлористом углероде, 20°	$0.57 \cdot 10^{-4}$	0.187

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m M + \beta. \quad (3)$$

Фордайсом и Гиббертом изучены закономерности в изменении молекулярных весов индивидуальных ПЭГ и сделан вывод, что при увеличении молекулярного веса константы β в уравнении (3).

Была исследована также зависимость вязкости некоторых ионных эфиров ПЭГ от температуры [137]. В последние годы получили развитие и другие физические методы для определения молекулярного веса полимеров окиси этилена [124, 138], в частности методы светорассеяния и седиментации [124].

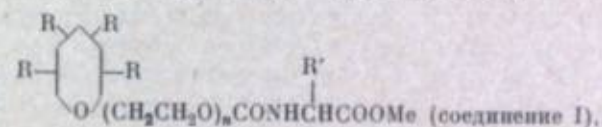
4. Применение полимеров окиси этилена в фотографической промышленности

Соединения, содержащие в своем составе полиглицеридную или полиэтиленгликолевую цепи — ПЭГ, получили широкое применение в кинофотопромышленности в качестве смачивателей при поливе фотографических

эмульсий и при химико-фотографической обработке, химических сенсibilизаторов и пластификаторов желатиновых слоев [139—143]. В качестве смачивателей в основном используются полигликолевые эфиры алкилфенола¹ с различной длиной полигликолевой цепи. Вещества, содержащие полигликолевую цепь с различным числом элементарных звеньев, используются главным образом в виде химических сенсibilизаторов и частично пластификаторов, а в отдельных случаях — дубителей эмульсионного слоя [142].

Используемые в качестве смачивателей полигликолевые эфиры алкилфенолов характеризуются хорошим смачивающим свойством, но малым антикометным действием [139, 141, 142]; поэтому большинство смачивателей, содержащие в своем составе полигликолевые цепи, применяется только в смеси с другими веществами с высоким антикометным действием, например динатриевой солью алкенилтантарных кислот [139, 144]. Полигликолевые эфиры алкилфенолов обладают хорошим смачиванием «вверх», что обуславливает их использование при многослойных поливах; эти смачиватели вводят в никележащий смачиваемый слой [144]. Полигликолевые эфиры алкилфенолов получили распространение в качестве смачивателей, используемых при фотографической обработке; их применение улучшает и делает более равномерным смачивание при проявлении и обеспечивает равномерное стекание воды после промывания. Это свойство указанных веществ предотвращает образование капель и разводов на проявленной пленке после сушки и позволяет тем самым сократить продолжительность сушки.

В литературе описаны также более сложные полигликолевые эфиры (тетраалкилфенола), имеющие общее строение [145],

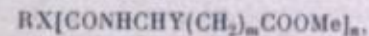


где R — алкил длиной от 5 до 18 углеродных атомов, причем в $4R \Sigma C > 10$, $R' = CH_2$ или $COOMe$, Me — щелочной металл, n — от 1 до 12.

Соединение I само по себе обладает хорошим смачивающим и антикометным действием, но оно особенно эффективно при использовании в смеси с малеопимаратами [146] в соотношении от 36 : 1 до 5 : 3.

Дальнейшая модификация смачивателей типа полигликолевых эфиров алкилфенолов состояла в использовании их в виде солей их сульфатэфиров и щелочных металлов; длина полигликолевой цепи изменяется от 1 до 10 элементарных звеньев [147]. Эти смачиватели обладают хорошими смачивающими свойствами, обусловленными наличием в их составе ПЭГ-цепи; наличие ионогенности придает этим смачивателям антикометные свойства [141, 148].

В патенте [149] описываются различные по строению смачиватели для полива с общей формулой



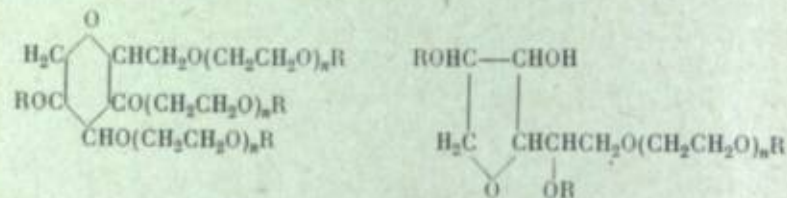
в которой R — алкильный радикал (прямой или разветвленный) с числом углеродных атомов от 8 до 18, или алкилфенильная группа, содержащая одну или более алкильных групп, причем каждая содержит от 5 до 18 атомов углерода; Y — кислород и полигликолевая цепь, состоящая от 1 до 10 элементарных звеньев. В патенте [150] описываются в качестве смачивателей оксиэтилированные спирты с длиной алкильной цепи $C \geq 9$ и оксиэтильной — от 11 до 12 звеньев окиси этилена.

¹ В Советском Союзе соединения этого класса под маркой «ОП» и «ДБ» получили широкое применение в различных областях народного хозяйства как эффективные смачиватели и эмульгаторы [143а].

Другая большая область применения ПЭГ в фотографической химии — это химическая сенсibilизация. Сенсibilизирующее действие указанных веществ было открыто случайно, при использовании их в качестве смачивателей.

В 1944—1946 гг. Блейком заявлены три патента [151—153] на сенсibilизацию фотографических эмульсий при помощи ПЭГ. В патентах были описаны следующие соединения.

1. Полигликолевые эфиры циклических спиртов, содержащих тетрагидропирановые или тетрагидрофурановые кольца, получаемые дегидратированием маннита или сорбита



где R — арильный или ацильный радикал с 8—20 атомами углерода, а число звеньев окиси алкилена n — от 2 до 20. Подобные соединения применялись и ранее при поливе фотографических эмульсий, но только в качестве смачивающих веществ.

2. Полиэтиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, но со значительно большим числом оксиэтиленовых групп. В данном случае n равно от 7 до 200 и более, соответственно молекулярный вес находится в пределах 400—8000.

3. Была описана также совместная сенсibilизация высокомолекулярным ПЭГ (молекулярный вес ~7900) и гликолями малого молекулярного веса, как-то этиленгликолем, пропиленгликолем или их эфирами с этанолом и другими алифатическими спиртами малого молекулярного веса, с числом углеродных атомов от 2 до 6.

Уже в этих патентах Блейк подробно описал способы применения ПЭГ в фотографических эмульсиях, возможность их применения совместно с другими веществами и высказал некоторые предположения о механизме действия этих соединений.

В перечисленных патентах указывается, что эфиры ПЭГ могут быть введены в эмульсию до полива или после полива путем пропитки эмульсионного слоя раствором, содержащим производные полиэтиленгликоля. Соединения могут быть введены также в подслой или любой иной слой, находящийся в контакте с сенсibilизируемым эмульсионным слоем. По данным Блейка, эфиры ПЭГ предпочтительно вводить в фотографическую эмульсию, когда она достигла максимума светочувствительности или непосредственно перед поливом ее на подложку. Эфиры ПЭГ добавляются в эмульсию в виде раствора в воде или в органических растворителях. Указанные соединения особо эффективны с желатиновыми галогенидо-серебряными эмульсионными слоями, но могут быть также использованы и для других пленкообразующих полимеров. Эффект сенсibilизации эмульсии происходит и в том случае, если в ней имеются сернистые и оптические сенсibilизаторы. Рост светочувствительности происходит равномерно по всему спектру, как и при сернистой сенсibilизации.

Количество ПЭГ, вводимое в эмульсию, изменяется в широком интервале отношений: от 1 части ПЭГ на 350 000 частей эмульсии до 1 части на 12 частей эмульсии. Величина получаемого эффекта сенсibilизации зависит в какой-то степени от молекулярного веса применяемого соединения и от концентрации его в эмульсии. Оптимальный эффект сенсibilизации получается при высоком молекулярном весе и низкой концентрации ПЭГ в эмульсии.

Вопрос о механизме действия этих соединений в фотографической эмульсии недостаточно изучен, однако есть указания, что эмульсия сенсibilизируется к восстановительному действию проявителей. Скрытое изображение, которое ранее было непроявляемым, с данными веществами становится проявляемым.

В обзоре современного состояния теории фотографической чувствительности в 1957 г. Митчелл рассматривает возможный механизм действия ПЭГ [154]. Он высказывает предположение, что описанное ускорение проявления обусловлено адсорбцией ПЭГ на микрокристаллах галогенида серебра, причем неионогенные ПЭГ вытесняют с поверхности микрокристаллов желатину, в результате чего облегчается доступ проявителя к поверхности эмульсионного зерна. Этот вывод сделан по аналогии с работами Ванзелова и Джеймса [155], в которых катионные ускорители проявления вытесняли с поверхности бромида серебра карбоцианиновые и мероцианиновые красители, а также желатину. Ускорение проявления в присутствии поверхностно-активных веществ и красителей некоторые авторы [156] объясняют тем, что эти вещества могут увеличивать адсорбционную и реакционную способность поверхности эмульсионных зерен и делают проявляемыми субцентры. Поверхностно-активные вещества уменьшают адсорбцию желатины на поверхность микрокристаллов, но не образуют прочных адсорбированных комплексов с ионами серебра или бромистого серебра. Вытеснение желатины с поверхности светочувствительных центров должно неизбежно увеличивать возможность вуалирования в проявителе, поэтому эти вещества должны быть использованы совместно с эффективными антивуалирующими веществами. Митчелл [154] также предполагает, что катионные ускорители проявления, адсорбируясь на эмульсионных кристаллах, разрушают его диффузный объемный заряд, что позволяет анионным проявляющим веществам легко вступать в контакт с этими кристаллами. Однако Вуд [157] указывает, что прочно связанная желатина, адсорбированная на эмульсионных микрокристаллах, не вытесняется неионогенными поверхностно-активными веществами. Это говорит о том, что аналогия, принятая Митчеллом, недостаточно обоснована, и мало вероятно, чтобы ПЭГ могли вытеснить с поверхности галогенидов серебра адсорбированную желатину. Позднее Вуд [158], используя метод определения азота по Кьелдалю, установил, что неионогенные поверхностно-активные вещества не десорбируют желатину с поверхности микрокристаллов галогенидов серебра; способностью такой десорбции обладают лишь катионные поверхностно-активные соединения. Эта работа подтвердила несостоятельность первоначального предположения Митчелла. В этой же работе Вуд отмечает, что ПЭГ вызывают торможение проявления в гидрохиноновом проявителе.

Впервые в советской научной литературе эффект химической сенсibilизации ПЭГ был кратко описан в 1958 г. [139, 143]. Затем, в 1960 г., А. В. Борин [159] приводит экспериментальные данные о сенсibilизирующем действии октадецилполигликолевого эфира.

А. М. Чураева и А. И. Рыбникова [160] показали влияние молекулярного веса ПЭГ на их фотографическую активность, при этом они установили увеличение селективности проявления в присутствии ПЭГ и ускорение процесса проявления.

Херц и Хеллинг [161] исследовали изменение изоэлектрической точки желатины фотографической эмульсии в присутствии анионных, катионных и неионогенных поверхностно-активных веществ. Они установили, что анионные вещества увеличивают адсорбцию серебряных ионов и уменьшают адсорбцию ионов галогенидов, в связи с чем pAg в изоэлектрической точке возрастает. Наоборот, катионные поверхностно-активные вещества и ПЭГ снижают изоэлектрическую точку. Указанные авторы

высказали предположение о псевдокатионной структуре ПЭГ, которая, по-видимому, обусловлена образованием оксониевых ионов.

В 1962 г. А. М. Чураева и А. И. Рыбникова [162] подробно рассмотрели применение ПЭГ и отметили зависимость эффекта сенсibilизации фотографической эмульсии от величины рAg и рН среды, от степени созревания эмульсии и от времени проявления.

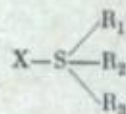
В 1963 г. Хилсон [163], используя капельно-ртутный электрод, изучал адсорбцию ПЭГ. Согласно полученным данным, ПЭГ, подобно катионным поверхностно-активным соединениям, сильнее адсорбируется на отрицательно заряженной поверхности, чем на положительно заряженной. Поскольку это имеет место и в щелочном растворе, то трудно связать это явление с образованием ПЭГ оксониевых ионов, скорее можно предположить дипольную ориентацию молекул ПЭГ.

А. М. Чураева и В. И. Шеберстов [164] показали, что ПЭГ снижает энергию активации и увеличивает селективность проявления. Далее, они же [165] показали, что ПЭГ по-разному влияет на индукционный период проявления отдельными проявляющими веществами и что степень этого влияния находится в связи с зарядом иона проявляющего вещества. В гидрохиноновом проявителе, где проявляют ионы с двумя зарядами, в результате добавления ПЭГ индукционный период резко возрастает. В парааминофеноловом и метоловом проявителях подобное возрастание может быть выявлено лишь в особых условиях, а в случае веществ, проявляющих в молекулярном состоянии (парафенилендиамина), добавление ПЭГ не сказывается на индукционном периоде проявления.

Вопрос о торможении проявления в гидрохиноновом проявителе в присутствии ПЭГ рассмотрен Вудом [166]. Им выдвигается предположение, что ПЭГ связывает каким-то образом катализаторы проявления и до того времени, как накопится достаточное количество вновь образованного катализатора, начало проявления задерживается.

После первых патентов Блейка [151—153], относящихся к 1944—1946 гг., следующие патенты на сенсibilизацию фотографических материалов ПЭГ были выданы лишь в 1958 г. [167—169]. В отличие от патентов Блейка в них рекомендуется применение ПЭГ совместно с другими химическими веществами. В патенте [167] описан способ совместной сенсibilизации ПЭГ и фосфорнокислым эфиром мезонозита $C_6H_6(OPO_3H_2)_2$ или его солями щелочных металлов, причем одно из вышеуказанных соединений добавляется в начале второго созревания, а ПЭГ среднего молекулярного веса (~3600) — после доведения эмульсии до максимума светочувствительности. Эмульсии, сенсibilизированные фитином и ПЭГ [168], при хранении имеют более низкий уровень вуали, чем при сенсibilизации только ПЭГ или их эфирами.

В другом патенте [169] указано, что сенсibilизация осуществляется совместно ПЭГ и сульфонируемыми солями общей формулы



где X — анион (хлорид, бромид и т. п.), R_1 и R_2 — алкильные или арильные группы, R_3 — алкильная группа с более чем 8-углеродными атомами. Отмечается, что эта сенсibilизация совместима с сенсibilизацией сернистыми соединениями, солями золота или оптической сенсibilизацией.

Совместная сенсibilизация может быть осуществлена также четвертичными аммонийными соединениями [170], которые могут вводиться в эмульсию или эмульсионные слои. Фотографический слой может быть ими обработан перед экспозицией или при проявлении; одно из соединений может добавляться к проявителю, а другое в эмульсию. В развитие

этого [170] предложено применение стабилизирующего соединения азанидена [171].

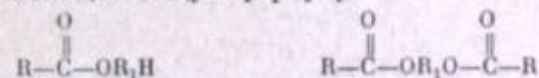
Описано применение различных производных ПЭГ, в которых молекула ПЭГ существенно модифицирована. Например, для сенсibilизации рекомендуются продукты конденсации этиленгликолей с касторовым маслом, применяемые одновременно со стабилизатором тетразааниденом [172]. Сенсibilизирующий ПЭГ вводится в защитный слой, а стабилизатор тетразааниден — в эмульсионный. В этом случае образование вуали становится минимальным, уменьшаются фрикционные явления и исключается снижение адгезии эмульсионного слоя к подложке, наблюдаемое при введении полиэтиленгликолей в эмульсию.

Светочувствительность также может быть повышена продуктом конденсации N-алкиланилина с окисью этилена [173]; число групп окиси этилена в молекуле должно быть не менее трех. Соединения, используемые в приведенных примерах, имеют число групп окиси этилена от 4 до 25. Лучший эффект вызывают соединения с числом групп от 20 и выше. Соединения добавляются к эмульсии перед поливом. Они особенно рекомендуются для высокочувствительных эмульсий.

Во всех цитированных выше работах производные ПЭГ были неионогенного характера. Однако была предложена также сенсibilизация фотографических эмульсий катионно-активными и анионно-активными соединениями ПЭГ [174], такими, например, как четвертичные аммониевые и фосфониевые и третичные сульфониювые полигликолевые соли и ПЭГ бис-карбоглутаминовые, бис-сульфо-кислоты и др. Сенсibilизацию предлагается проводить совместно с введением стабилизаторов класса азаниденов. Сенсibilизирующие соединения вводятся перед поливом. Те же соединения рекомендованы для сенсibilизации эмульсий цветных пленок [175]. Было также предложено видоизменить ПЭГ заменой конечной гидроксильной группы на галоген [108]. При таком изменении молекулы, как полагают авторы, при хранении отсутствует тенденция к повышению вуали.

Для устранения повышения вуали при добавлении в эмульсию ПЭГ были предложены различные стабилизаторы: гидромелановая и диамелановая кислоты и их соли [176], парабановая кислота [177], уразол [178], комплексные соли ртути [179, 180], различные производные тетразаанидена [181—184], пентазаанидена [185, 186] и др. [187].

Рекомендован также другой способ использования ПЭГ, состоящий в том, что их добавляют в проявитель для черно-белого [188, 189] или цветного проявления [190—193]. Кроме того, ПЭГ-группировка применена рядом авторов в качестве промежуточного звена, связывающего активные группировки, придающие веществу дубящие свойства по отношению к желатине. В ряде патентов [194—196] описаны дубители, полученные на основе ПЭГ. По-видимому, большая реакционная способность конечных атомов цепи ПЭГ делает возможным получение на их основе дубителей с различными активными группами. Так, например, хорошими дубящими свойствами обладают полигликолевые эфиры моно- и бис-галоген-ацетатов [195], имеющих общую формулу



где R — хлорацетат или бромацетат, а $R_1 = (CH_2CH_2O)_n$. В патенте указано, что эти вещества обладают также антивуалирующими свойствами.

В другом патенте [196] описаны близкие соединения, в которых в качестве активных групп используются остатки метасульфоновых кислот, имеющие общую формулу



где n от 1 до 4.

ПЭГ, как и низшие гликоли (этиленгликоль), обладают пластифицирующим действием [197]. Последний обладает также активирующим свойством в отношении ряда дубителей [198]. Исследование пластифицирующего действия этиленгликоля [197] показало, что оно не связано с гигроскопическими свойствами этиленгликоля. При увеличении длины ПЭГ-цепи пластифицирующие свойства возрастают. В качестве пластификаторов, содержащих ПЭГ-цепи, описаны следующие соединения: диалкоксиполиэтиленгликоли, например, диметокситетра- или триэтиленгликоли [199]; в ряде патентов [200—202] предложена пластификация производными низших ПЭГ, например, бис-этоксидиэтиленгликоль-сукцинатом [200], а также смешанными эфирами диэтиленгликоля и уксусной или янтарной кислот, эфирами этилен-бис-гликолевой кислоты [202] и т. п.

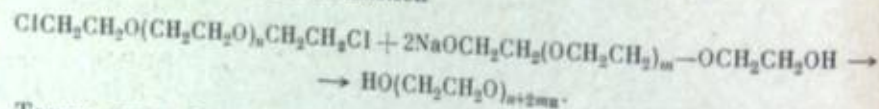
Для пластификации также рекомендованы малые количества диолов с 4—7 атомами углерода, например, 2-метил-2,4-пентадиол [203].

Приведенный обзор литературы показывает широкое применение для различных целей химико-фотографического производства веществ, содержащих в своем составе ПЭГ-цепи. Использование соединений столь близкого строения в фотохимической технологии не имеет прецедента. Это побудило нас провести исследования в области синтеза и применения этого класса веществ.

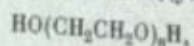
II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез индивидуальных ПЭГ и некоторых их производных

Синтез индивидуальных полиэтиленгликолей [204], особенно с большим молекулярным весом, представляет значительные трудности. Для синтеза нами была использована в основном методика Фордайса, Лоузла и Гибберта [62]. Тетра- и гексаэтиленгликоли синтезировались конденсацией моноватриевой соли этилен- или диэтиленгликоля с β , β' -дихлордиэтиловым эфиром. Дальнейшее удлинение цепи проводилось при действии моноватриевых или монокальциевых гликолятов различных ПЭГ на дихлориды полиэтиленгликолей



Таким путем был получен ряд индивидуальных ПЭГ общей формулы:



где $n=4, 6, 8, 14, 18, 22, 42, 90, 186$, с молекулярным весом, изменяющимся от 200 до 8000. Изучены подробно их свойства (табл. 3). Низшие ПЭГ до $n=8$ представляют собой вязкие жидкости желтого цвета, перегоняющиеся в вакууме. Более высокомолекулярные ПЭГ ($n=14, 18, 22, 42$) представляют собой вязелинообразные вещества слабого желтого цвета. Полиэтиленгликоли с $n=90, 186$ были получены в виде белых порошков с температурой плавления соответственно $36-40^\circ$ и $42-45^\circ$.

Полученные ПЭГ хорошо растворимы в спирте, диоксане, анизоле, бензоле, четыреххлористом углероде. Низшие полимеры (до $n=18$) растворимы в эфире, с увеличением молекулярного веса растворимость их в эфире падает. 92- и 186-членные ПЭГ в эфире не растворимы. Полиэтиленгликоли не растворимы в предельных углеводородах (например, в гептане, изооктане) и обладают значительной гигроскопичностью, которая с увеличением молекулярного веса уменьшается.

Синтезированные ПЭГ были доведены до постоянного веса продолжительным высушиванием их над фосфорным ангидридом при нагревании.

Таблица 3

Свойства полиэтиленгликолей $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (I)

Обозначение продукта	n	Внешний вид	Растворимость	Выход, %	$T_{\text{пл.}}$, или $T_{\text{пл.}}$, °C	Соержание, %		Молекулярный вес		Значение приращенной влажности	$K_m \cdot 10^3$
						найдено	вычислено	найдено	вычислено		
I, 4	4	Желтая жидкость.	Растворим в эфире, спирте, бензоле, диоксане, анизоле, воде.	57	195/12 мм рт. ст.	17.48	17.57	—	—	—	—
I, 6	6	То же.	То же.	45	245/12 мм рт. ст.	11.55	12.00	279	282	0.03	—
I, 8	8	Вязкая желтая жидкость.	»	—	230/0.01 мм рт. ст.	9.60	9.18	346 350	370	—	—
I, 14	14	Очень вязкая жидкость, перегоняющаяся в высоком вакууме.	Незначительная растворимость в эфире, растворим в прочих.	—	—	5.44	5.36	615	634	0.16	0.59
I, 18	18	Вазелинообразная масса желтого цвета.	То же.	50	—	4.12 4.20	4.19	330 790	810	0.17	0.56
I, 22	22	Вазелинообразная жидкость.	»	—	—	3.54	3.50	940 935	986	—	0.55
I, 42	42	Белый порошок.	В эфире не растворим, растворим в прочих.	48	$T_{\text{пл.}} 30-34$	2.10	1.81	—	1866	0.22	0.55
I, 90	90	То же.	То же.	57	36-40	—	—	—	3978	0.34	0.55
I, 186	186	»	»	22	42-45	—	—	—	8202	0.52	0.48

Для подтверждения строения индивидуальных соединений определялось содержание гидроксильных групп по Чугаеву—Церевитинову. В качестве растворителя использовался тщательно высушенный над натрием анизол. Этот метод применялся главным образом для анализа низкомолекулярных полимеров. Для более высокомолекулярных ПЭГ определение гидроксильных групп проводилось ацетилизацией по Верлею.

Молекулярный вес низкомолекулярных полимеров в диоксане (молекулярного веса 1500) определялся криоскопическим методом в диоксане. Штаудингером было показано, что ПЭГ в диоксане не ассоциируют, в то время как, например, в бензоле наблюдается ассоциация молекул ПЭГ. Диоксан очищался по методу, описанному Юрьевым [205]. Ввиду гигроскопичности диоксана определение производилось в среде сухого азота.

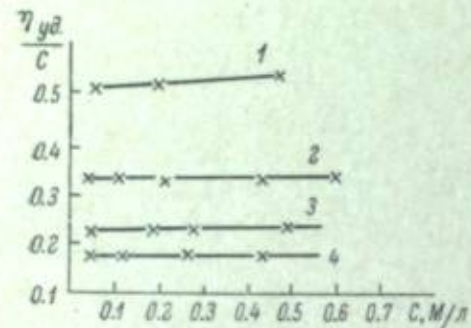


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора индивидуальных ПЭГ.

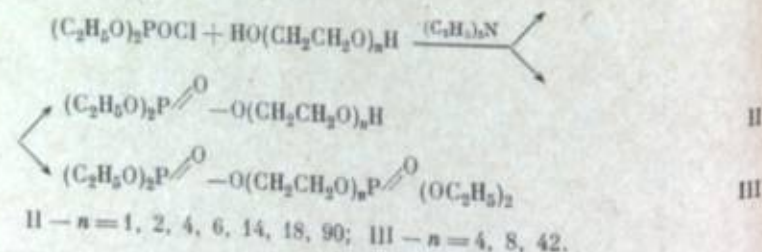
1 — $n=186$; 2 — $n=90$; 3 — $n=42$; 4 — $n=18$.

На основании полученных данных, зная молекулярный вес полимера, вычислялись константы K_m и β в уравнении (3), оказавшиеся близкими к значениям [90] для ПЭГ с молекулярным весом от 800 до 8000 (табл. 3)

$$K_m = 0.55 \cdot 10^{-4}, \quad \beta = 0.125.$$

Индивидуальные ПЭГ были использованы для получения некоторых их производных.

Были синтезированы полиэтиленгликольмонофосфаты и полиэтиленгликольдифосфаты действием хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты на соответствующие полиэтиленгликоли



В зависимости от соотношения диэтилхлорфосфата и ПЭГ получались преимущественно полиэтиленгликольмонофосфаты (II) или полиэтиленгликольдифосфаты (III). Очистка (II) при $n=6$ проводилась перегонкой в вакууме или путем фракционного осаждения при $n>6$. По внешнему виду полиэтиленгликольмонофосфаты и полиэтиленгликольфосфаты почти не отличаются от исходных полимеров. Низкомолекулярные эфиры пред-

ставляют собой вязкие жидкости желтого цвета. С повышением степени полимеризации они становятся вазелинообразными или воскоподобными. Полиэтиленгликольмонофосфаты хорошо растворяются в воде и в большинстве органических растворителей: спирте, диоксане, бензоле, анизоле, четыреххлористом углероде. Ввиду большой гигроскопичности этих соединений они были доведены до постоянного веса продолжительным высушиванием в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Определялись молекулярные веса полиэтиленгликольфосфатов криоскопическим методом. Криоскопический метод был использован Штаудингером [90] для определения средних молекулярных весов фракций ПЭГ с молекулярным весом до 12 000. В данной работе авторы пришли к заключению, что надежные результаты при определении молекулярных весов ПЭГ и их фосфорных производных этим методом могут быть получены для полимеров с молекулярным весом не более 1500—1800. Для полимеров с большим молекулярным весом депрессия температуры замерзания растворов в диоксане становится очень небольшой (менее $0.01^\circ C$); незначительные ошибки в ее определении могут привести к неправильным значениям молекулярных весов. Полученные данные находятся в соответствии с данными американских исследователей [62].

Характеристика синтезированных полиэтиленгликольмонофосфатов дана в табл. 4. Константы уравнения (3) для ряда полиэтиленгликольмонофосфатов оказались равными $K_m=0.49 \cdot 10^{-4}$; $\beta=0.08$ (рис. 3 и 4 и табл. 4).

Индивидуальные ПЭГ были использованы нами также для синтеза их моно- и дихлорацетатов. Они были получены при действии хлорангидрида монохлоруксусной кислоты на полиэтиленгликоли

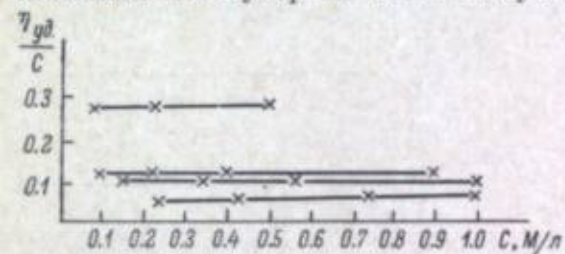
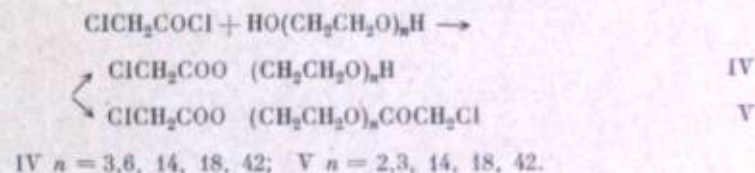


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора полиэтиленгликольмонофосфатов.

Их индивидуальные ПЭГ были использованы нами также для синтеза их моно- и дихлорацетатов. Они были получены при действии хлорангидрида монохлоруксусной кислоты на полиэтиленгликоли



Выделение и очистка низкомолекулярных монохлор- и дихлорацетатов ПЭГ ($n=2, 3$) проводились путем перегонки в вакууме, более высокомолекулярных — методом фракционного осаждения с последующей перекристаллизацией (при $10^\circ C$) из метилового спирта и высушиванием в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Индивидуальные монохлорацетаты и дихлорацетаты ПЭГ с молекулярным весом до 700 представляют собой вязкие жидкости желтого цвета, с молекулярным весом от 700 и выше — вазелиноподобные продукты (табл. 5, 6). Низшие члены

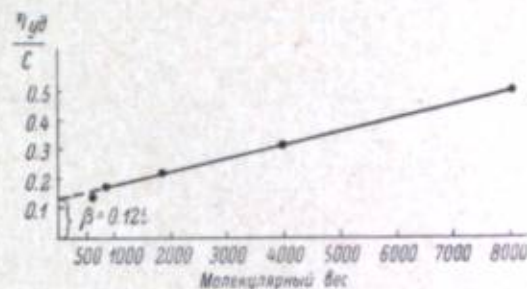


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от молекулярного веса индивидуальных ПЭГ.

Для подтверждения строения индивидуальных соединений определялось содержание гидроксильных групп по Чугаеву—Церевитинову. В качестве растворителя использовался тщательно высушенный над натрием анизол. Этот метод применялся главным образом для анализа низкомолекулярных полимеров. Для более высокомолекулярных ПЭГ определение гидроксильных групп проводилось ацелированием по Верлею.

Молекулярный вес низкомолекулярных полимеров (до молекулярного веса 1500) определялся криоскопическим методом в диоксане. Штаудингером было показано, что ПЭГ в диоксане не ассоциируют, в то время как, например, в бензоле наблюдается ассоциация молекул ПЭГ. Диоксан очищался по методу, описанному Юрьевым [205]. Ввиду гигроскопичности

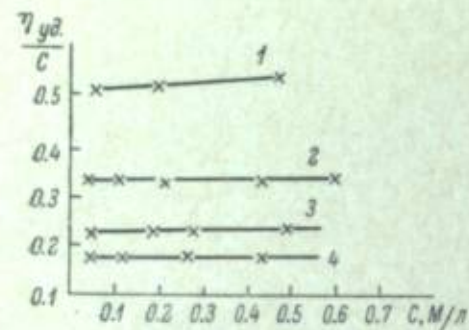


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора индивидуальных ПЭГ.

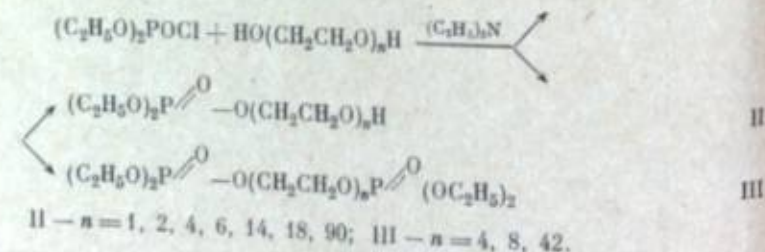
1 — $n=180$; 2 — $n=90$; 3 — $n=42$; 4 — $n=18$.

На основании полученных данных, зная молекулярный вес полимера, вычислялись константы K_m и β в уравнении (3), оказавшиеся близкими к значениям [90] для ПЭГ с молекулярным весом от 800 до 8000 (табл. 3)

$$K_m = 0.55 \cdot 10^{-4}, \quad \beta = 0.125.$$

Индивидуальные ПЭГ были использованы для получения некоторых их производных.

Были синтезированы полиэтиленгликольмонофосфаты и полиэтиленгликольдифосфаты действием хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты на соответствующие полиэтиленгликоли



В зависимости от соотношения диэтилхлорфосфата и ПЭГ получились преимущественно полиэтиленгликольмонофосфаты (II) или полиэтиленгликольдифосфаты (III). Очистка (II) при $n=6$ проводилась перегонкой в вакууме или путем фракционного осаждения при $n>6$. По внешнему виду полиэтиленгликольмонофосфаты и полиэтиленгликольфосфаты почти не отличаются от исходных полимеров. Низкомолекулярные эфиры пред-

ставляют собой вязкие жидкости желтого цвета. С повышением степени полимеризации они становятся вазелинообразными или воскоподобными. Полиэтиленгликольмонофосфаты хорошо растворяются в воде и в большинстве органических растворителей: спирте, диоксане, бензоле, анизоле, четыреххлористом углероде. Ввиду большой гигроскопичности этих соединений они были доведены до постоянного веса продолжительным высушиванием в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Определялись

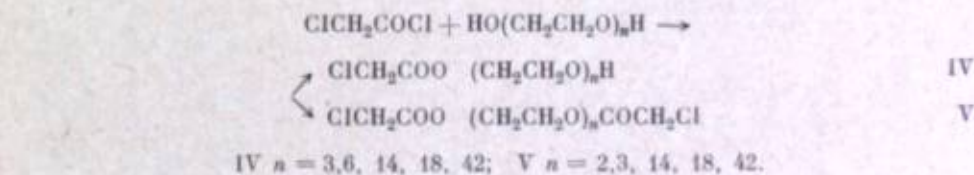
молекулярные веса полиэтиленгликольфосфатов криоскопическим методом. Криоскопический метод был использован Штаудингером [90] для определения средних молекулярных весов фракций ПЭГ с молекулярным весом до 12 000. В данной работе авторы пришли к заключению, что надежные результаты при определении молекулярных весов ПЭГ и их фосфорных производных этим методом могут быть получены для полимеров с молекулярным весом не более 1500—1800. Для полимеров с большим молекулярным весом депрессия температуры замерзания растворов в диоксане становится очень небольшой (менее $0.01^\circ C$); незначительные ошибки в ее определении могут привести к неправильным значениям молекулярных весов. Полученные данные находятся в соответствии с данными американских исследователей [62].

Характеристика синтезированных полиэтиленгликольмонофосфатов дана в табл. 4. Константы уравнения (3) для ряда полиэтиленгликольмонофосфатов оказались равными $K_m=0.49 \cdot 10^{-4}$; $\beta=0.08$ (рис. 3 и 4 и табл. 4).

Индивидуальные ПЭГ были использованы нами также для синтеза их моно- и дихлорацетатов. Они были получены при действии хлорангидрида монохлоруксусной кислоты на полиэтиленгликоли

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора полиэтиленгликольмонофосфатов.

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от молекулярного веса индивидуальных ПЭГ.



Выделение и очистка низкомолекулярных монохлор- и дихлорацетатов ПЭГ ($n=2, 3$) проводились путем перегонки в вакууме, более высокомолекулярных — методом фракционного осаждения с последующей перекристаллизацией (при $10^\circ C$) из метилового спирта и высушиванием в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Индивидуальные монохлорацетаты и дихлорацетаты ПЭГ с молекулярным весом до 700 представляют собой вязкие жидкости желтого цвета, с молекулярным весом от 700 и выше — вазелиноподобные продукты (табл. 5, 6). Низшие члены

Таблица 4

Свойства полиэтиленгликольмонофосфатов $(C_2H_5O)_2P-O(CH_2CH_2O)_nH$ (II)

Обозначение продукта	n	Внешний вид	Выход, %	$T_{пл.}$ или $T_{пл.}$ (давление в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_2		Соотношение R, %		Значение приведенной вязкости	Молекулярный вес	$K_m \cdot 10^{-4}$
							найдено	вычислено	найдено	вычислено			
II, 2	2	Желтая жидкость.	73	179-183 (12)	1.4222	1.1370	54.06	54.81	13.54	12.80	—	242	—
II, 4	4	То же.	40	135-140 ($5 \cdot 10^{-3}$)	1.4480	1.1410	77.43	76.58	9.21	9.40	0.06	330	—
II, 6	6	Вазелинообразная масса.	40	175-180 ($9 \cdot 10^{-3}$)	1.4492	1.1350	98.33	98.33	7.40	7.50	0.10	418	0.46
II, 14	14	То же.	55	—	—	—	—	—	6.80	6.73	0.12	770	0.52
II, 18	18	Белый порошок.	—	$T_{пл.} = 30-40^\circ$	—	—	—	—	3.34	3.27	0.13	946	0.53
II, 90	90	—	30	—	—	—	—	—	0.58	0.75	0.28	416	0.48

Таблица 5

Свойства монохлорацетатов ПЭГ $ClCH_2COO(CH_2CH_2O)_nH$ (IV)

Обозначение продукта	n	Внешний вид	Выход, %	$T_{пл.}$ (давление в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_2		Соотношение хлора, %		$\frac{\eta_{уд.}}{c}$	Молекулярный вес	$K_m \cdot 10^{-4}$
							найдено	вычислено	найдено	вычислено			
IV, 3	3	Желтая жидкость.	56	210-212 (10)	1.4632	1.203	46.24	45.7	15.90	15.7	—	—	—
IV, 6	6	Вязкая желтая жидкость, перегоняющаяся в высоком вакууме.	44	—	1.4638	1.187	83.81	83.47	10.23	9.9	0.113	358.5	0.64
IV, 14	14	Очень вязкая жидкость.	45	—	—	—	—	—	5.18	4.82	0.134	710.5	0.62
IV, 18	18	Вазелинообразная жидкостная масса.	48	—	—	—	—	—	5.17	3.89	0.150	886.5	0.67
IV, 42	42	Полутвердое вещество.	43	—	—	—	—	—	3.97	1.80	0.218	1942.5	0.65

Таблица 6

Свойства дихлорацетатов полиэтиленгликолей $ClCH_2COO(CH_2CH_2O)_nCOCH_2Cl$ (V)

Обозначение продукта	n	Внешний вид	Выход, %	$T_{пл.}$ (давление в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_2		Содержание хлора, %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
V, 2	2	Желтая жидкость.	59	192 (10)	1.4752	1.358	53.47	53.84	—	—
V, 3	3	То же.	18	215 (10)	1.4720	1.314	64.56	64.67	23.40	23.40
V, 14	14	Очень вязкая жидкость.	50	—	—	—	—	—	—	—
V, 18	18	Вазелинообразная масса.	51	—	—	—	—	—	7.52	7.3
V, 42	42	Полутвердое вещество.	43	—	—	—	—	—	1.45	1.8

этого ряда не растворяются в воде; с увеличением числа этиленоксидных групп в молекуле растворимость их в воде постепенно увеличивается. Так, монохлорацетат гексаэтиленгликоля в воде уже заметно растворяется. Все соединения (IV и V) рядов растворимы в спирто-водном растворе (3 : 1) и в большинстве органических растворителей.

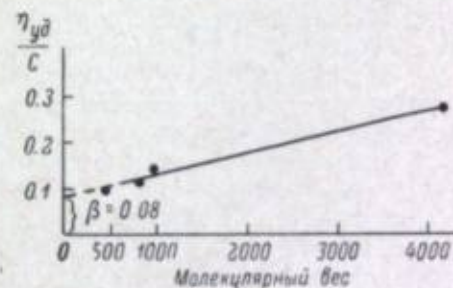


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости от молекулярного веса монохлорацетатов ПЭГ.

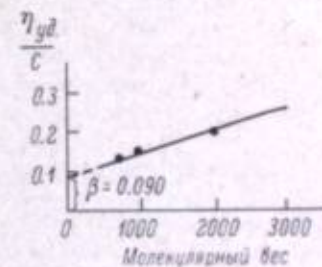


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости от молекулярного веса дихлорацетатов ПЭГ.

Была измерена относительная вязкость разбавленных растворов монохлорацетатов ПЭГ в сухом диоксане и на основании полученных данных вычислены константы уравнения (3) $K_m = 0.64 \cdot 10^{-4}$, $\beta = 0.09$ (рис. 5 и табл. 5).

Получение индивидуальных полиэтиленгликольмонофосфатов и дифосфатов, полиэтиленгликольмонохлорацетатов и дихлорацетатов с большим молекулярным весом представляет значительные трудности, так как растворимость их и другие свойства становятся очень близкими к исходным полиэтиленгликолям.

Вычисленные значения констант K_m и β для рядов индивидуальных ПЭГ были использованы для определения среднего молекулярного веса вискозиметрическим методом полимеров окиси этилена, полученных путем оксиэтилирования моно- или диэтиленгликолей.

Результаты фракционирования ПЭГ, полученного в присутствии NaOH (навеска полимера — 17,640 г)

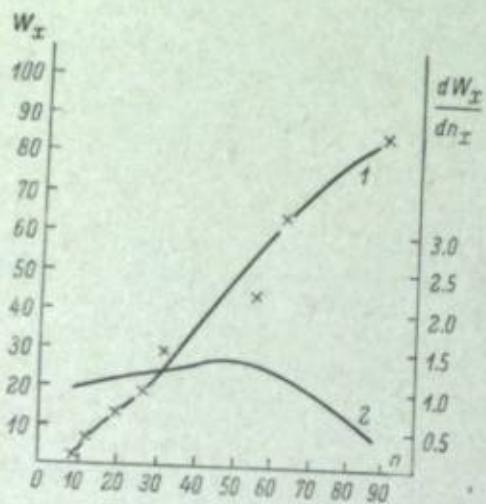
Номер фракции	Выход фракции, г	Содержание фракции, %	Суммарный весовой процент, W_x	Молекулярный вес (определен вискозиметрически)	Степень полимеризации, n
1	0,63	3,7	98,15	4808	110
2	3,39	20,06	86,27	3900	90
3	3,38	19,97	66,36	2818	63
4	3,17	18,75	46,90	2481	56
5	1,63	9,74	32,65	1436	32
6	1,49	8,80	23,38	1218	27
7	1,45	8,58	14,70	963	21
8	1,12	6,62	7,09	564	12
9	0,64	3,78	1,89	300	9
	16,92	100,00			

3. Исследование фракционного состава полимеров окиси этилена [208]

Для выяснения фракционного состава полимеров, полученных введением в реакцию 100 молей окиси этилена, было проведено их фракционирование методом осаждения. Как известно [209—211], достоинством этого метода по сравнению с другими является хорошая воспроизводимость результатов. Фракционирование проводили из 2% бензольных растворов при 20°. В качестве осадителя использовался серный эфир. Для более полного разделения полученные фракции подвергались повторному переосаждению, после чего сушились над фосфорным ангидридом при нагревании в вакууме до постоянного веса. Каждый полимер был разделен только на 7—8 фракций, так как необходимо было получить каждую фракцию в количестве, достаточном для исследования ее свойств.

Молекулярные веса фракций определялись вискозиметрическим методом с помощью уравнения (3) с применением значений найденных нами ранее констант K_m и β для ряда индивидуальных полиэтиленгликолей, а именно: $K_m \cdot 10^4 = 0,55$; $\beta = 0,125$.

Рис. 6. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения для ПЭГ, полученного с катализатором NaOH.



В табл. 10 и 11 и на рис. 6 и 7 приведены результаты фракционирования ПЭГ, полученных в присутствии едкого натрия и эфирата трехфтористого бора.

Как видно из результатов изучения фракционного состава, полимеры окиси этилена, полученные в присутствии щелочи и фтористого бора, отличаются друг от друга по молекулярно-весовому распределению: первый более полидисперсен. Основная масса полимера, полученного в присутствии щелочи, имеет степень полимеризации 55—90, а в присутствии фтористого бора — 40—60. Следует при этом учесть, что выход полимера во втором случае составит около 55—60%. Основному продукту сопутствуют значительные количества диоксана и низших ПЭГ, чего не наблюдается при полимеризации в присутствии щелочи. Необходимо также отметить, что введение в реакцию полимеризации больших количеств окиси этилена в присутствии эфирата трехфтористого бора не приводит к образованию более высокомолекулярных полимеров, что, вероятно, можно объяснить их деструкцией [23]. Поэтому дальнейший синтез для

получения различных продуктов окисэтилирования мы проводили только в присутствии щелочи в качестве катализатора полимеризации.

Реакция окисэтилирования диэтиленгликоля в присутствии щелочи была изучена для получения продукта окисэтилирования диэтиленгликолем 98—100 молями окиси этилена. Процесс проводили в четырехгорлой колбе, снабженной быстродействующей мешалкой, термометром, барботером для подачи паров окиси этилена и обратным холодильником, соединенным через трубку с $CaCl_2$ с ловушкой, заполненной раствором бисульфита натрия. Окись этилена испаряли из специального баллончика, помещенного в термостат при 20°.

Было установлено, что скорость реакции сильно зависит от скорости размешивания. Так, при малом числе оборотов мешалки (200 об./мин.) процесс продолжается около 60 часов, в то время как при 1200 об./мин. реакция завершается за 3—4 часа.

Уменьшение числа оборотов с 1200 до 700—600 об./мин. при сохранении постоянной скорости подачи окиси этилена настолько снижает скорость реакции, что температура реакционной массы падает и начинается просок не вступившей в реакцию окиси этилена. Для продолжения реакции в условиях размешивания при 700—600 об./мин. требуется применение внешнего обогрева и снижение скорости подачи окиси этилена.

Изменение режима окисэтилирования влияет на физико-химические свойства реакционной массы и на ее степень полидисперсности (табл. 12).

4. Синтез производных полимеров окиси этилена

Из рассмотренных выше методов синтеза производных полиэтиленгликолей нами выбран также метод прямого окисэтилирования исходных продуктов по их активным группам как наиболее удобный, исключаящий

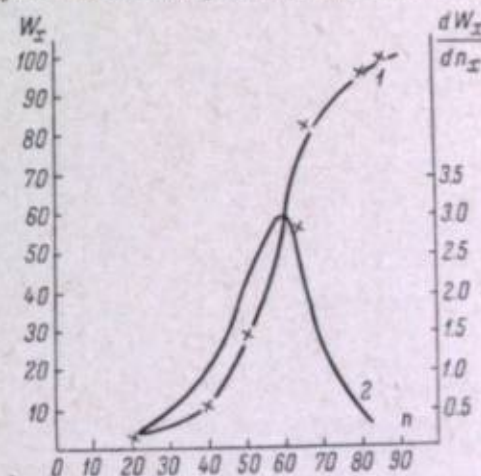


Рис. 7. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения для ПЭГ, полученного с катализатором

$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$.

Результаты фракционирования ПЭГ, полученного в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (навеска полимера — 21,9854 г)

Номер фракции	Выход фракции, г	Содержание фракции, %	Суммарный весовой процент, W_2	Молекулярный вес (определен вискозиметрически)	Степень полимеризации, n
1	0,44	2,22	98,92	3727	83
2	4,13	20,90	87,36	2818	64
3	4,41	22,29	65,76	2381	54
4	4,10	20,73	44,24	2028	45
5	3,10	15,51	26,12	1927	40
6	2,33	11,75	12,48	1363	30
7	1,27	6,60	3,30	810	18
	19,78	100,00			

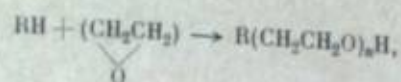
Таблица 12

Влияние времени реакции на свойства продуктов оксиэтилирования диэтиленгликоля *

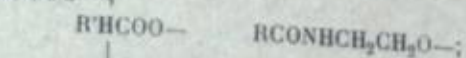
Число оборотов мешалки	Время реакции, час.	Температура застывания полимера	Гидроксильное число	$[\eta]$	Средний молекулярный вес	n	Внешний вид реакционной массы
200	60	37—39	70	0,291	3000	67	Паста. Воскообразный продукт.
600—700	13	45—47	50	—	—	67	
1200	4	48—50	32	0,368	4418	100	Воскообразный продукт, растворяющийся в белом порошке.
1200	4	48—49	30	0,386	4775	108	
1200**	3—4	53	27	0,364	4400	99	Воскообразный продукт, растворяющийся в порошке.

* Для $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ вычислено гидроксильное число 25,3. ** Реакция проведена с опытным образцом очищенной окиси этилена.

возможность образования продуктов двойного замещения полиэтиленгликолей



где $\text{R}=\text{R}'\text{O}-$; $\text{R}'\text{COO}-$;





Аналогично процессу оксиэтилирования диэтиленгликоля реакцию проводили путем барботирования паров окиси этилена в нагретый до 120° исходный продукт, содержащий катализатор NaOH , при энергичном размешивании (600—1200 об./мин.). При получении продуктов различной степени оксиэтилирования, учитывая постепенное возрастание объема реакционной массы, процесс прерывали на заданной степени оксиэтилирования, отделяли часть реакционной массы, к оставшемуся количеству

Свойства продуктов оксиэтилирования

Обозначение продукта	Продукты оксиэтилирования	Исходные соединения	Количество молей окиси этилена, введенных при оксиэтилировании	Температура застывания
VII	Простые эфиры $\text{C}_7\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	Спирты $\text{C}_7\text{H}_5\text{OH}$	26	35,5
			48	41,5
			98	44,5
VIII	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$	26	37
			48	40,6
			98	42
IX	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	21	30,31
			41	35,36
			100	39,42
			200	43,435
			300	42—43,5
			20	21,5—22
X	Сложные эфиры $\text{C}_9\text{H}_7\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	Монокарбоновые кислоты $\text{C}_9\text{H}_7\text{COOH}$	100	43,7
			200	46,5
			200	46,5
XI	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	100	34—37
			200	39—40,5
XII	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	100	37—38,6
			100	36—39,6
XIII	Сложные эфиры $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{CHCO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	Дикарбоновые кислоты (ангидриды) $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{CHCO}$	2n—48	29
			112	36—39
			238	41—42
			20	34,5
XIV	$\text{C}_m\text{H}_{2m-1}\text{CHCO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	$\text{C}_m\text{H}_{2m-1}\text{CHCO}$	2n—10	Жидкость.
			20	Жидкость.
			50	34,5
			100	40,3
			200	42
			400	44,5
800	44,5			
XV	Замещенные амиды жирных кислот $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{CON}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]_2$	Моноалкилоламыды жирных кислот $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2n	35—36
			o6	35—36
			166	36,5—38,5
			62	31,5—34,2
			126	40—41
			60	27,5—29
120	34,5—35			
172	37,5—44			
XVI	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CON}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]_2$	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	66	31,5—33
			96	33—35
XVII	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CON}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]_2$	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	52	29—29,5
			106	34—35
			68	26,5—28
XVIII	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CON}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]_2$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	100	32—35
			150	37—42
			48	36—88
XVIII	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]_2$	Жирный амин $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$	48	36—88
			48	36—88

Таблица 13 (продолжение)

Обозначение продукта	Продукты оксиэтилирования	Исходные соединения	Количество молей окиси этилена, введенных при оксиэтилировании	Температура застывания
XIX	$C_{17}H_{35}CON[(CH_2CH_2O)_nH]_2$	Амид кислоты $C_{17}H_{35}CONH_2$	114	38.8—42
XX	N -замещенный капролактан CH_2CH_2CO \diagup $N(CH_2CH_2O)_nH$ \diagdown $CH_2CH_2CH_2$	Капролактан CH_2CH_2CO \diagup NH \diagdown $CH_2CH_2CH_2$	10	Жидкость
			23	26—27
			40	32—35
			100	34—36
XXI	N,N -замещенный <i>n</i> -толуолсульфамид CH_3  $SO_2N[(CH_2CH_2O)_nH]_2$	Диалкилозамид <i>n</i> -толуолсульфокислоты CH_3  $SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$	100	36.7—30
			60	41.3—43
			100	41.3—43

добавляли дополнительную расчетную загрузку NaOH и продолжали дальнейшее оксиэтилирование. Исследовалось влияние типа химической связи между исходным соединением и полиэтиленгликолевой цепью на химическую сенсбилизацию фотослоев, поэтому полученные продукты оксиэтилирования не фракционировались и характеризовались только количеством молей окиси этилена, введенных в процессе реакции, и температурой застывания. В табл. 13 приведен перечень синтезированных продуктов.

Оксиэтилирование спиртов и кислот не вызвало никаких осложнений. При присоединении уже двадцати молей окиси этилена к исходным продуктам последние приобретали растворимость в воде. При оксиэтилировании стеариновой кислоты полная растворимость последней в воде наступает лишь при введении 70 молей окиси этилена в молекулу кислоты.

Полигликолевые эфиры дикарбоновых кислот получали прямым оксиэтированием их ангидридов [55]. Было установлено, что оксиэтирование ангидридов алкенилэтановых кислот проходит лишь в присутствии эквимолекулярных количеств воды, необходимых для раскрытия ангидридного кольца, и только в присутствии химически чистого кристаллического KOH. Попытка провести оксиэтирование ангидридов дикарбоновых кислот с кристаллическим NaOH не удалась.

Для получения оксиэтилированных алкилозамидов был предварительно синтезирован ряд алкилозамидов и амидов кислот. Синтез моноэтаноламидов масляной, стеариновой, олеиновой, а также смесей синтетических жирных кислот осуществляли нагреванием в течение 6 часов одного моля кислоты с двумя молями моноэтаноламина в токе азота при 160° [212]. Для удаления избытка моноэтаноламина в токе азота реакцию нагревали дополнительно 4 часа при 160° и остаточном давлении 20—30 мм рт. ст. В полученных моноэтаноламидах определяли гидроксильные числа (табл. 14).

Оксиэтилирование моноэтаноламидов проводили аналогично оксиэтилированию спиртов и кислот.

Следует отметить, что оксиэтилирование моноэтаноламидов жирных кислот проходит в двух направлениях одновременно: по гидроксильному водороду и по водороду аминогруппы. Это обстоятельство было показано

определением значений гидроксильных чисел моноэтаноламида капроновой кислоты, оксиэтилированного четырьмя, шестью и десятью молями окиси этилена. Полученные результаты указывают на присутствие в продуктах оксиэтилирования двух гидроксильных групп (табл. 15.).

Следовательно, оксиэтилированию подвергается также и амидный водород. Оксиэтилирование капролактама проходило гладко в аналогичных условиях. В отличие от вышеописанных случаев оксиэтилирование октадециламина хорошо проходило без катализатора. Роль щелочного катализатора в данном случае выполнял $C_{17}H_{35}CONHCH_2CH_2OH$ амин.

Диэтанол-*n*-толуолсульфамид получали взаимодействием *n*-толуолсульфохлорида с диэтаноломином. Полученный диэтанол-*n*-толуолсульфамид, перекристаллизованный из воды и высушенный до постоянного веса, представляет собой белые кристаллы, плавящиеся при температуре 101—102°, что согласуется с данными [213]. Выход составляет 80% теоретического.

Диэтанол-*n*-толуолсульфамид оксиэтилировали при температуре 140—160° в присутствии кристаллического едкого натрия в течение 6—8 часов. Полученные продукты присоединения 60 и 100 молей окиси этилена представляют пасты темнокоричневого цвета.

Таблица 14

Характеристика синтезированных алкилозамидов
Алкилозамиды $C_mH_{2m+1}CONHCH_2CH_2OH$

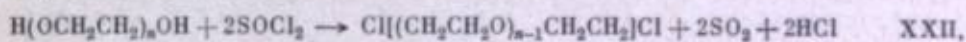
m	Гидроксильное число	
	вычислено	найдено
3	427.3	418.15
7—9	362.4	336.5
10—13	237.7	223
14—16	196.5	200
17	171	167
17—19	171	150
$C_{17}H_{35}CONHCH_2CH_2OH$	172.9	180

Таблица 15
Характеристики синтезированных моноэтаноламидов

Предполагаемая структурная формула конечного продукта $C_nH_nCON(CH_2CH_2O)_nH$			Предполагаемая структурная формула конечного продукта $C_nH_nCON(CH_2CH_2O)_nH$		
n	гидроксильное число		n	гидроксильное число	
	вычислено	найдено		вычислено	найдено
4.3	161.1	325	2.15	322.2	325
6.7	126.4	249.65	3.35	252.8	249.65
10.1	111.4	223.35	5.05	222.8	223.35

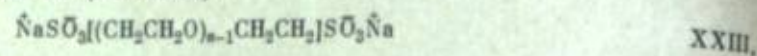
5. Синтез ионогенных производных ПЭГ

Исходными соединениями для получения ионогенных производных полиэтиленгликолей явились ω , ω' -дихлориды ПЭГ, которые получались при взаимодействии полиэтиленгликоля с хлористым тионилем в среде пиридина [108]



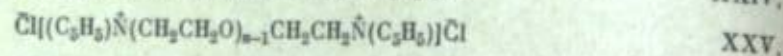
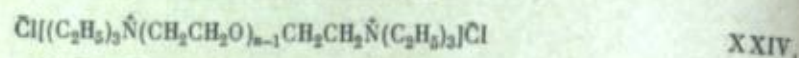
где $n = 40, 100$.

Для синтеза дихлоридов мы применяли ПЭГ с $n=40$ и ПЭГ с $n=100$, полученные оксидирированием диэтиленгликоля. Благодаря подвижности галогена последний легко обменивается на сульфитный остаток при обработке сульфитом натрия с образованием дисульфокислот полиэтиленгликоля (Na-солей)

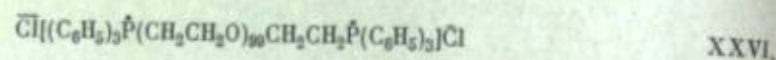


где $n=40, 100$.

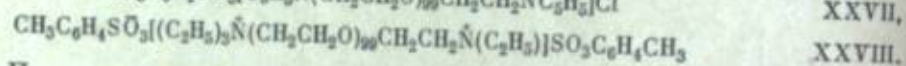
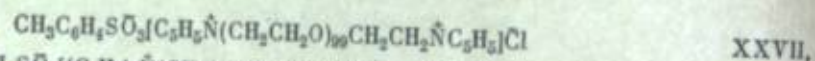
При взаимодействии дихлоридов полиэтиленгликолей с триэтиламин, пиридином и трифенилфосфитом были получены соответствующие катионные производные полиэтиленгликолей



где $n=40, 100$.



При взаимодействии полиэтиленгликольпиридиний- и триэтиламинийхлоридов с *n*-толуолсульфокислотой получены моно- и дизамещенные соли полиэтиленгликольпиридиния (XXVII) и полиэтиленгликольтриэтиламиния (XXVIII)



Полученные производные по внешнему виду практически не отличаются от исходных ПЭГ.

6. Исследование влияния ПЭГ на фотографические свойства эмульсионных слоев

Исследование влияния ПЭГ на фотографические свойства эмульсионных слоев проводилось на несенсибилизированных безаммиачных и аммиачных эмульсиях и на эмульсиях с золотой и оптической сенсибилизацией. При синтезе эмульсий были использованы медленные, средние и быстрые высокоактивные желатины. В работе было установлено, что при всех названных изменениях в фотографических эмульсиях влияние полимеров окиси этилена остается одинаковым. Аналогичные результаты получали также применяя различные методы сенсибилизации, как например добавляя производные полимеров окиси этилена в эмульсию, в слой, контактирующий с эмульсионным слоем, или в проявитель.

При испытаниях ПЭГ с добавлением в эмульсию использовали следующую методику. Для исследования применялась аммиачная бромидосеребряная эмульсия. В качестве оптических сенсибилизаторов были использованы панхроматические красители 5,5'-дизамещенный-9-этилтиакарбодиазанинхлорид (краситель I) и 3,3'-диметил-9-этилбензтиакарбодиазанинхлорид (краситель II). Концентрация красителей составляла $6 \cdot 10^{-3}$ или $145 \cdot 10^{-6}$ М/М Ag.

В расплавленную и нагретую до 40° эмульсию вводились водные растворы исследуемых ПЭГ, а затем другие добавки и красители I или II. Затем, после выдерживания эмульсии при той же температуре в течение 15–20 мин., она наносилась на основу и сушилась, после чего образцы подвергались сенситометрическому испытанию. Образцы проявлялись при 20°C . Испытание образцов проводилось по стандартной сенситометрической методике в сенситометре ФСР-4 при цветовой темпе-

ратуре источника света $T_{\text{из}} \approx 5000^\circ\text{K}$. Сенситограммы проявлялись в метолгидрохионовом проявителе.

В случае оптически несенсибилизированной эмульсии методика работы оставалась та же, за исключением добавления красителя.

Для выявления влияния характера среды на эффект, вызываемый ПЭГ, рAg в эмульсиях изменяли от 8.12 до 9.12, а pH от 5.7 до 8.8. Изменения действия ПЭГ в указанном интервале значений рAg и pH не было обнаружено. В свою очередь ПЭГ не изменяют значений рAg и pH эмульсионной среды (табл. 16).

Таблица 16

Влияние полимера окиси этилена на рAg и pH эмульсионной среды

Добавки	Количество, г/л	рAg	pH
Контрольная	—	8.90	6.8
HO(CH ₂ CH ₂ O) ₁₀₀ H	1	8.90	6.8
HO(CH ₂ CH ₂ O) ₁₀₀ H	40	8.92	7.0

В наших исследованиях значения рAg и pH в эмульсии находились соответственно в пределах 8.8–9.0 и 6.7–7.0

При испытании ПЭГ с добавлением их в проявитель исследования проводились или на панхроматической фотопленке с эмульсией, изготовленной по безаммиачному методу и сенсибилизированной золотом, или на аммиачных эмульсиях, изготавливаемых по тому же рецепту, как для испытания ПЭГ при добавлении в эмульсию. Был использован метол-гидрохионовый проявитель. Экспонирование и дальнейшая обработка проводилась по обычной стандартной методике. Испытуемый полимер в виде водного раствора вводился в проявитель перед началом проявления. Проявление проводилось до появления большой величины вуали. При испытании получали ряд сенситограмм, у которых разница в продолжительности проявления составляла 3 минуты.

Фотографические испытания по ранее описанной методике были проведены с полученными индивидуальными ПЭГ, имевшими в своем составе 6, 18, 42, 90 и 186 групп окиси этилена с молекулярным весом от 280 до 8000.

Фракционированные ПЭГ представлены рядом соединений с $n=21, 32, 56, 63, 90, 110$ и 126 . Фракционированию был подвергнут полученный в производственных условиях полимер окиси этилена, имевший в среднем 100 молей окиси этилена. Методика фракционирования указана ранее.

Полидисперсные производственные образцы ПЭГ, содержащие в своем составе ряд фракций с близким числом групп окиси этилена, как это было показано при фракционировании, имели среднее число элементарных групп 4, 6, 8, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 400 и 800 с молекулярным весом от 200 до 35 000.

На рис. 8 даны кривые зависимости светочувствительности от числа групп окиси этилена в молекуле полимера при добавлении соединений в эмульсию и в проявитель. Как видно из представленных данных, резкого различия между всеми проведенными опытами, т. е. с индивидуальными ПЭГ, фракционированными и полидисперсными ПЭГ, а также в опытах при добавлении соединений в эмульсию и в проявитель, не наблюдается. Имеющиеся отклонения не носят принципиального характера и могут быть объяснены допустимыми отклонениями опыта. Характерным во всех случаях является то, что ПЭГ, имеющие менее 10 групп

окиси этилена, не оказывают влияния на светочувствительность. Резкий скачок повышения светочувствительности находится в интервале ПЭГ, имеющих от 10 до 20 оксиэтиленовых групп. Для 20 групп повышение светочувствительности составляет 30%, для числа групп до 100 — повышение светочувствительности до 50%. Дальнейшее увеличение групп окиси этилена не вызывает усиления эффекта.

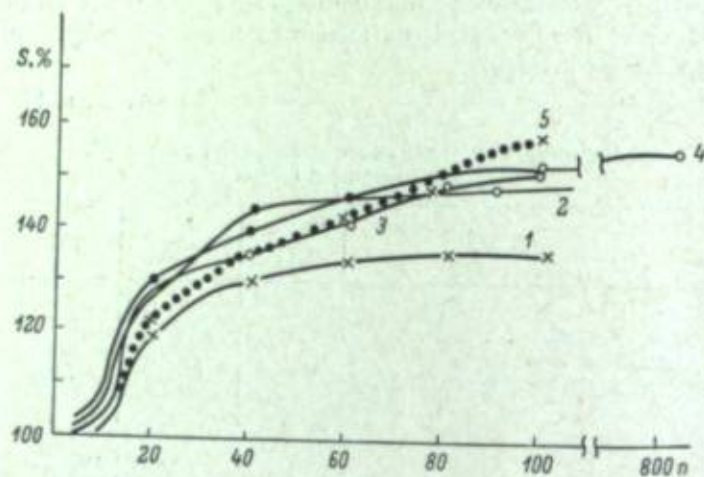


Рис. 8. Зависимость светочувствительности эмульсии от числа групп окиси этилена (n) в молекуле ПЭГ.
1 — индивидуальные ПЭГ в проявителе; 2 — индивидуальные ПЭГ в эмульсии; 3 — фракционированные ПЭГ в эмульсии; 4 — полидисперсные ПЭГ в эмульсии; 5 — полидисперсные ПЭГ в проявителе.

Ввиду того что не было выявлено различия во влиянии на фотографическую чувствительность между индивидуальными и полидисперсными ПЭГ, последующая работа была проведена на более доступных полидисперсных ПЭГ.

Для определения оптимальных концентраций для каждого соединения испытывались весовые концентрации ПЭГ от 0.1 до 40 г на 1 л эмульсии. На рис. 9 приведена зависимость изменения светочувствительности и вуали от количества добавляемого ПЭГ. Количество ПЭГ показано в логарифмическом масштабе. С увеличением количества ПЭГ светочувствительность быстро возрастает и, достигнув максимума, остается постоянной, тогда как вуаль возрастает непрерывно. Нами установлено, что в тех случаях, когда ПЭГ оказывает влияние на светочувствительность, т. е. при $n=20$ и более, оптимальная весовая концентрация ПЭГ, при которой достигается максимальная светочувствительность, а вуаль еще

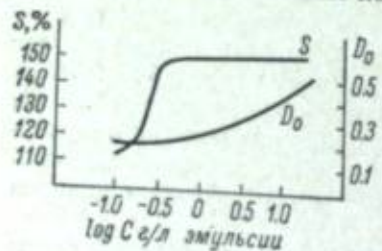


Рис. 9. Изменение светочувствительности и вуали в зависимости от концентрации (C) ПЭГ (при $n=60$) в эмульсии.

не начинает повышаться, равна 0.5 г на 1 л эмульсии; в этом случае отношение ПЭГ к Ag составит $6 \cdot 10^{-4}$ М/М Ag.

Добавление ПЭГ в эмульсию в начале второго созревания вызывает ускорение созревания (рис. 10). Максимум светочувствительности достигается значительно раньше (при 2.5 час. вместо 3.5 час. для контрольной — рис. 10). Рост светочувствительности сопровождается настолько значительным повышением вуали, что эмульсия для практического применения становится непригодной.

Известно [154, 159], что ПЭГ являются ускорителями проявления. Для выявления влияния ПЭГ на скорость проявления в зависимости от числа групп окиси этилена в проявитель вводились тормозители проявления. В табл. 17 дана продолжительность достижения оптической плотности вуали 0.25. Как видно из табл. 17, ускоряющее действие ПЭГ продолжает возрастать с увеличением числа групп окиси этилена, в то время как эффект влияния на светочувствительность для ПЭГ, имеющих 60—100 групп окиси этилена, достигает максимума и в дальнейшем с увеличением молекулы не изменяется (рис. 8).

Оптимальные величины светочувствительности были получены при продолжительностях проявления, указанных в табл. 17.

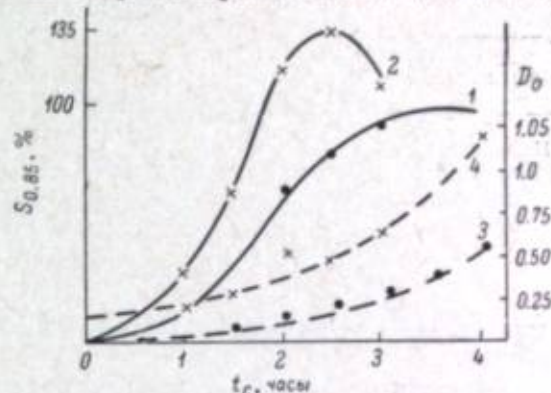


Рис. 10. Влияние ПЭГ ($n=100$) на кинетику второго созревания фотографической эмульсии (добавлено 3.4 М/М Ag).
1 — светочувствительность контрольная; 2 — светочувствительность с ПЭГ; 3 — вуаль контрольная; 4 — вуаль с ПЭГ.

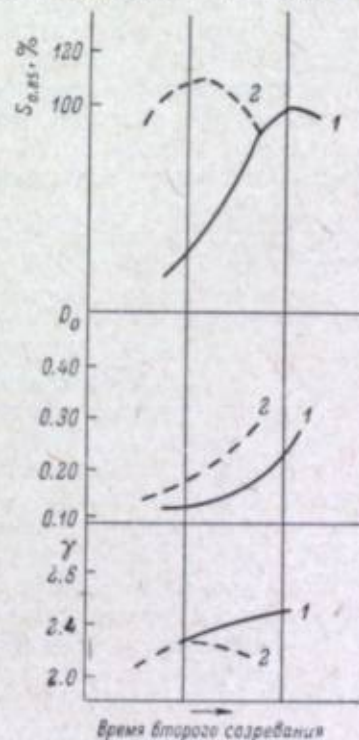


Рис. 11. Изменение $S_{0.85}$, γ и D_0 высокочувствительной эмульсии на разных стадиях второго созревания.

1 — контрольная эмульсия; 2 — эмульсия с ПЭГ.

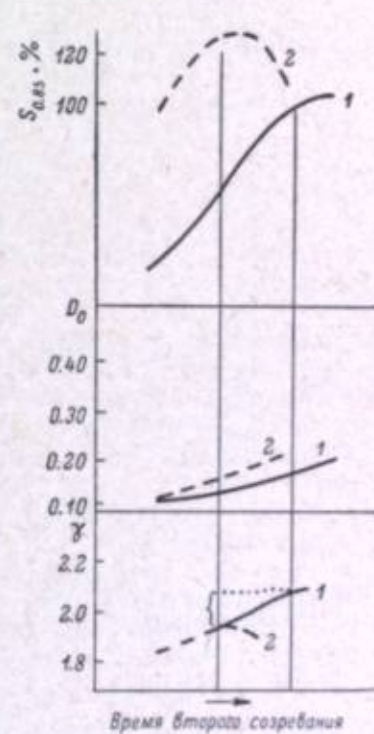


Рис. 12. Изменение $S_{0.85}$, γ и D_0 эмульсии средней чувствительности на разных стадиях второго созревания.

1 — контрольная эмульсия; 2 — эмульсия с ПЭГ.

Для выявления влияния ПЭГ на светочувствительность эмульсий с разной степенью созревания были использованы высокочув-

Продолжительность проявления до достижения оптической плотности вуали 0.25

Число групп окиси этилена, n	Контрольная	4	6	8	10	20	40	60	80	100	200	400	800
Продолжительность проявления, мин.	21	21	21	21	21	18	15	12	12	12	9	9	6

ствительная негативная эмульсия и эмульсия со средней чувствительностью.

Во время второго созревания отбирались пробы, отличающиеся друг от друга лишь продолжительностью второго созревания. Из каждой отобранной пробы проводились два полива: один — контрольный и второй — с ПЭГ. Для сравнения брались оптимальные результаты, графическое изображение которых дано на рис. 11 и 12, из которых видно, что максимум светочувствительности достигается на разных стадиях созревания, причем для эмульсии с ПЭГ на более ранней стадии.

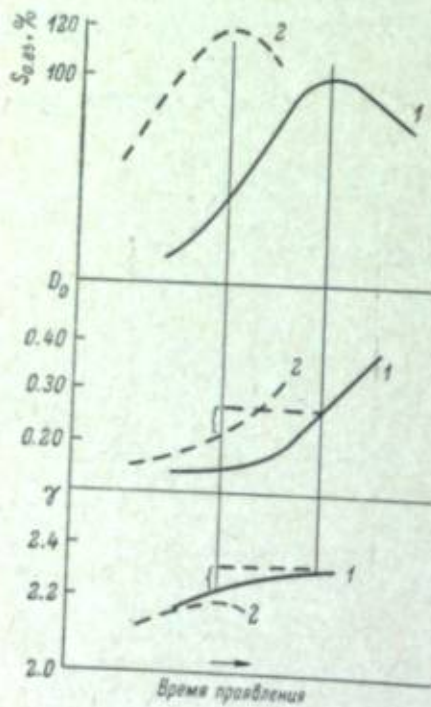


Рис. 13. Изменения $S_{0.85}$, γ и D_0 на разных стадиях проявления. 1 — контрольный проявитель; 2 — проявитель с ПЭГ.

максимальной светочувствительности (в случае высокочувствительной эмульсии) ухудшает фотографические свойства.

Влияние ПЭГ при добавлении его в проявитель показано на рис. 13. С увеличением продолжительности проявления (рис. 13), так же как и с увеличением продолжительности созревания (рис. 11), светочувствительность при наличии ПЭГ проходит через максимум.

В данных опытах, в противоположность тому случаю, когда ПЭГ добавляли в начале второго созревания, плотность вуали при максимальной светочувствительности ниже в эмульсии с ПЭГ, чем у контрольной

эмульсии. Следовательно, можно отметить, что в данном случае ПЭГ увеличивает селективность проявления.

Повышение светочувствительности для высокочувствительной негативной эмульсии составляет 10—15%. Такое изменение чувствительности лежит в пределах ошибки сенситометрических испытаний и не имеет практического значения. Для эмульсии средней чувствительности повышение чувствительности значительно больше и достигает 30%. Если сравнивать светочувствительность для каждой продолжительности созревания в отдельности, можно отметить, что на более ранних стадиях созревания, когда эмульсия еще не дошла до максимума чувствительности, ПЭГ вызывают повышение светочувствительности. По мере приближения к максимуму светочувствительности контрольной эмульсии влияние ПЭГ сказывается в меньшей степени. Добавление ПЭГ после достижения

эмульсии. Следовательно, можно отметить, что в данном случае ПЭГ увеличивает селективность проявления.

Влияние ПЭГ на коэффициент контрастности (рис. 11, 12, 13) аналогично; коэффициент контрастности несколько снижается при введении ПЭГ.

7. Обсуждение результатов влияния ПЭГ на фотографические свойства эмульсионных слоев

Так как при добавлении ПЭГ в эмульсию или в слой, находящийся в контакте с эмульсионным слоем (подслой, защитный слой), или в проявитель получаются близкие результаты, то можно сделать вывод, что ПЭГ, несмотря на значительный молекулярный вес (около 4500), легко диффундируют в желатиновом слое.

В литературе [166] описана зависимость скорости диффузии ПЭГ от молекулярного веса; с увеличением последнего скорость диффузии

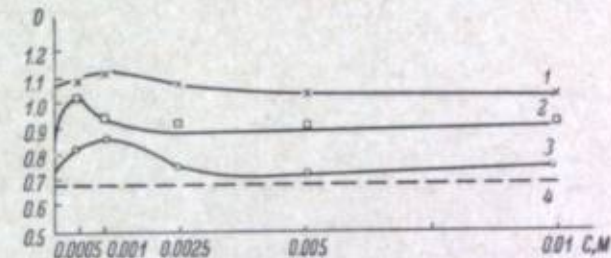


Рис. 14. Влияние ПЭГ на агрегативную устойчивость золь бромид серебра.

1 — $m=60$; 2 — $m=22$; 3 — $m=14$; 4 — устойчивость чистого золя.

уменьшается. Там же отмечается, что ПЭГ с молекулярным весом 500 000 не влияет на уровень светочувствительности, что объясняется тем, что хотя ПЭГ с этим молекулярным весом также диффундирует, но скорость диффузии последнего меньше скорости диффузии компонентов проявителя.

Некоторые полимеры приобретают поверхностно-активные свойства лишь при величине молекулы, превышающей какое-либо критическое значение, характерное для данного соединения. В связи с этим возможно, что фотографическая активность у ПЭГ, выявляющаяся лишь при наличии более 10 звеньев окиси этилена, связана с тем, что при такой величине молекулы они становятся способными к адсорбции на поверхности галогенида серебра. Косвенным доказательством адсорбции ПЭГ на эмульсионных зернах является десорбция ионов серебра в присутствии ПЭГ [161]. Способность адсорбции ПЭГ на ртутно-капельном электроде показана Хилсоном [163].

Защитная способность ПЭГ была исследована нами на золях бромида серебра со средним размером микрокристаллов примерно 0.05 мк^2 . Для оценки защиты действия ПЭГ защищенные золи подвергали центрифугированию и стабильность золь оценивалась по величине оптической плотности фугата. Чем больше защитное действие ПЭГ, тем меньше количество микрокристаллов перейдет в осадок и, следовательно, тем больше будет оптическая плотность фугата. На рис. 14 приведено защитное действие ПЭГ I, 14; I, 22 и I, 60 на золь бромида серебра. Из приведенных кривых следует, что ПЭГ обладают высокими защитными свойствами, причем в отличие от других полимеров, в том числе и желатин, при этом не наблюдается области сенсibilизации золя. На рис. 15 приведено защитное действие ПЭГ по отношению к золям бромида серебра, сенсibilизированным желатиной. В этом случае мы наблюдаем существенное влияние длины цепи ПЭГ на агрегативную устойчивость золь

бромид серебра: ПЭГ VI, 10 практически не обладает защитными свойствами, ПЭГ VI, 20 уже стабилизирует золи бромида серебра, сенсibilизированные желатиной, а ПЭГ VI, 100 обладает высокими защитными свойствами. Таким образом, если сравнить данные о влиянии длины цепи ПЭГ на фотографические свойства — светочувствительность и плотность вуали (см. рис. 8) с полученными данными о защитном действии, то наблюдается известная аналогия между обоими явлениями.

Ускорение проявления связано с изменением энергии активации, которая снижается в присутствии ПЭГ, причем в большей степени для изображения, чем для вуали [164]. Это хорошо согласуется с увеличением селективности проявления.

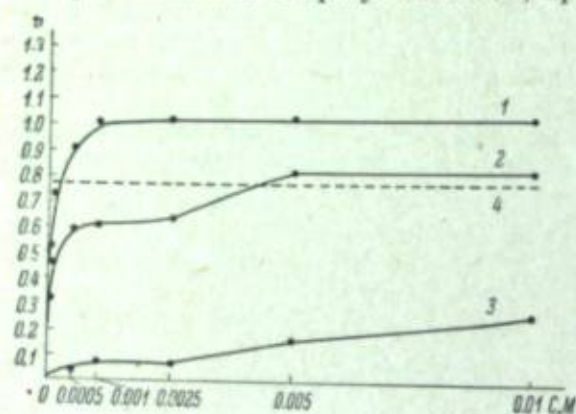


Рис. 15. Влияние ПЭГ на агрегативную устойчивость золь бромида серебра, сенсibilизированного желатиной.

1 — $m=100$; 2 — $m=20$; 3 — $m=10$; 4 — устойчивость чистого золя.

Надо отметить, что ПЭГ, как правило, выявляют свое влияние в большей степени в неблагоприятных условиях, например: 1) увеличение селективности проявления больше при низкой температуре, в данном случае при 15° ; 2) при проявлении повышение светочувствительности больше на ранних стадиях проявления; 3) во время второго созревания повышение светочувствительности больше, когда эмульсия не дошла до максимума созревания.

Наблюдаемое во многих случаях снижение коэффициента контрастности может быть объяснено тем, что ускорение проявления слабо и сильно экспонированных участков происходит в разной степени; в большей степени ускоряется проявление слабо экспонированных участков. В участках, получивших большую экспозицию, где уже имеется достаточное количество быстро проявляющихся центров чувствительности, обеспечивающих большую оптическую плотность изображения, ускорение проявления центров, требующих длительного проявления, не оказывает такого сильного влияния, как на слабо экспонированных участках, где преобладают центры, проявляющиеся лишь после длительного воздействия проявителя.

8. Исследование влияния продуктов окисетилирования

Как уже было указано, в результате исследования сенсibilизирующего действия ПЭГ было установлено, что последнее имеет место при длине цепи более 20 элементарных звеньев и достигает практически стабильной величины при 60–80 звеньев. Вторая часть нашего исследования была посвящена установлению роли различных радикалов, введенных в полигликолевую цепь, на их сенсibilизирующие свойства. Исследование проводилось по ранее описанной методике (см. стр. 114).

Таблица 18

Сенсibilизирующее действие простых и сложных эфиров $R_1O(C_nH_{2n}O)_mR_2$ (соединения VII—XII) на аммиачную сенсibilизированную эмульсию

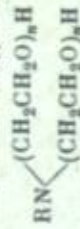
Соединение	R_1	R_2	Длина ПОГ-цепи, n	Максимум разрушающего действия при длине цепи, n	При введении в эмульсию			При введении в проявитель				
					$S_{\text{в.в.}}$, %	D_0	γ	τ , мин.	$S_{\text{в.в.}}$, %	D_0	τ , мин.	
VI	H	H	10–800	40–80	150–170	0.20–0.30	2.3–2.5	8–10	8–10	160–180	0.20–0.25	12
VII	C_7H_{15}	H	25–100	50–100	450–160	0.25	2.0–2.4	6	6	160–170	0.25–0.30	12
VIII	$C_{15}H_{31}$	H	25–100	50–100	150–160	0.25–0.30	2.2–2.4	8	8	160–180	0.20–0.25	12
X	H	C_5H_9CO-	20–200	100	150–160	0.25	2.0–2.5	8	8	160	0.20	9
XI	H	$C_{17}H_{35}CO-$	100–200	—	150	0.30	2.6	8	8	140	0.25	12
LX	$CH_2CH=CH_2$	H	20–300	300	170	0.20	2.4–2.8	6	6	140	0.24	12
XII	H	$C_{17}H_{35}CO-$	100–200	100–200	160	0.30	2.1–2.2	6	6	130	0.26	18
—	Контрольный	—	—	—	100	0.20	2.4	10–12	10	100	0.25	12

Таблица 19

Сенсibilизирующее действие сложных эфиров дикарбоновых кислот (XIII и VI), N-замещенного капролактама (XX), N,N-замещенных толуолсульфоамида (XXI) на аммиачную сенсibilизированную эмульсию

Соединение	Продукты окисетилирования	n	Длина ПОГ-цепи, n	Максимальное сенсibilизирующее действие при длине цепи 2n	При введении в эмульсию			При введении в проявитель				
					$S_{\text{в.в.}}$, %	D_0	γ	τ , мин.	$S_{\text{в.в.}}$, %	D_0	τ , мин.	
XIV	$C_6H_{11}CH_2CO(CH_2CH_2O)_nOH$	12–16	5–400	10–20	160	0.25	2.3–2.5	8–10	8–10	130–150	0.25	12–15
XIII	$CH_2CO(CH_2CH_2O)_nH$	18	25–120	50–100	170–180	0.2–0.25	2.3–2.8	6–8	6–8	160–170	0.20	12
XX	$CH_2-CH_2CO-N(CH_2CH_2O)_nH$	—	10–100	—	150–160	0.2–0.25	2.1–2.5	6–10	6–10	140	0.21	9
XXI	$CH_2-CH_2CH_2-SO_2N(CH_2CH_2O)_nH$	—	30–50	100	180	0.25	2.3–2.4	8	8	150	0.2–0.25	15
VI	ПЭГ-100	—	100	60–80	180	0.29	2.3–2.5	8	8	180	0.24	9
—	Контрольный	—	—	—	100	0.23	2.4	10	10	100	0.16	12

Сенсибилизирующее действие замещенных амидов и алминов (XV, XVI, XIX, XVII, XVIII)



Соединение	R	Длина ПЭГ-цепи, Zn	Максимальное сенсибилизирующее действие при длине цепи Zn	При введении в эмульсию			При введении в пропитатель			
				S _{в.в.} , %	D ₅₀	γ, мин.	S _{в.в.} , %	D ₅₀	γ, мин.	
XVII	C ₃ H ₇ CO—	68—150	100	180	0.23	6	2.3—2.5	140	0.20	12
XVII	C ₁₇ H ₃₅ CO	52—106	52—106	150	0.20—0.30	6—8	2.2—2.5	140	0.25	15
XII	C ₁₇ H ₃₅ CO	66—96	96	180	0.25	8	2.2—2.5	140	0.23	15
XVIII	C ₁₈ H ₃₇	48	48	160	0.25	8	2.9	130	0.20	12
XI	ПЭГ-100	100	60—80	180	0.20	8	2.3—2.5	150	0.23	12
—	Контрольный	—	—	100	0.25	10	2.4	100	0.20	15

Таблица 21

Сенсибилизирующее действие индивидуальных соединений I, II и III на аммиачную сенсибилизированную эмульсию

Обозначение	Предполагаемое строение	n	При сенсибилизации красителями			
			I		II	
			S _{в.в.} , %	D ₅₀ , %	S _{в.в.} , %	D ₅₀ , %
I, 18	HO(CH ₂ CH ₂ O) _n H	18	78	100	100	100
I, 42	HO(CH ₂ CH ₂ O) _n H	42	139	116	—	—
I, 92	HO(CH ₂ CH ₂ O) _n H	92	146	120	160	150
III, 21	C ₁₀ H ₂₁ O(CH ₂ CH ₂ O) _n H	21	100	125	112	88
III, 42	C ₁₀ H ₂₁ O(CH ₂ CH ₂ O) _n H	42	—	104	115	71
III, 92	C ₁₀ H ₂₁ O(CH ₂ CH ₂ O) _n H	92	130	100	148	130
III, 21	C ₁₀ H ₂₁ O(CH ₂ CH ₂ O) _n PO(C ₂ H ₅ O) ₂	100	100	126	100	130
III, 42	C ₁₀ H ₂₁ O(CH ₂ CH ₂ O) _n PO(C ₂ H ₅ O) ₂	42	—	—	110	84
III, 92	C ₁₀ H ₂₁ O(CH ₂ CH ₂ O) _n PO(C ₂ H ₅ O) ₂	92	98	94	—	—
II, 36	(C ₂ H ₅ O) ₂ POO(CH ₂ CH ₂ O) _n H	36	102	100	104	97
	C ₁₈ H ₃₇ O(CH ₂ CH ₂ O) _n H	36	132	104	146	96

Результаты опытов приведены в табл. 18—21.

Из приведенных данных следует, что замещение конечных атомов ПЭГ-цепи различными радикалами оказывает специфическое влияние на сенсибилизирующее действие ПЭГ.

Простые и сложные эфиры моно- и дикарбоновых кислот, а также оксиэтилированный капролактан, амины и амиды жирных кислот обладают практически тем же сенсибилизирующим действием, что и ПЭГ; однако у капролактама и эфиров алкениллантарной кислоты сенсибилизирующее действие начинается с 10 звеньев ПЭГ-цепи, т. е. ранее, чем у других соединений.

Из данных табл. 21 следует, что эфир децилового спирта несколько снижает сенсибилизирующее действие ПЭГ, а эфиры моно- и диэтилфосфорной кислоты полностью лишают соединения сенсибилизирующих свойств. В настоящее время мы не можем объяснить причину этого явления, так как оно может быть обусловлено или пространственными затруднениями при взаимодействии сенсибилизатора и галогенида серебра, или резким снижением поверхностной активности, которая присуща эфирам фосфорной кислоты. Эфиры октадецилового спирта обладают большим сенсибилизирующим действием, чем децилового спирта. Такое действие этих соединений имеет место при оптической сенсибилизации красителями I и II.

Сильное влияние на свойство ПЭГ оказывает введение в них ионогенных групп (табл. 22 и 23).

Соединение XXIV с n=40 по сравнению с ПЭГ тоже с n=40 оказывает существенно вуализирующее действие, а соединение XXV — снижает уровень общей светочувствительности; у обоих этих соединений при n=100 наблюдается сильное вуализирующее действие, которое возрастает при хранении эмульсионных слоев (см. табл. 23).

Соединения XXII, XXVI и XXIII обладают сенсибилизирующим действием несколько меньшим по сравнению с ПЭГ, но сенсибилизация наступает при меньшем уровне вуали.

Соединение XXVII утрачивает сенсибилизирующее действие полностью, а соединение XXVIII обладает некоторым сенсибилизирующим свойством. Эти особенности поведения соединений XXVII и XXVIII обусловлены влиянием конечных радикалов в ПЭГ-цепи. Из сопоставления строения этих радикалов и сенсибилизирующего действия соединений

Сенсибилизирующее действие соединений XXII, XXIII, XXIV, XXV, XXVII и XXVIII на аммиачную сенсибилизированную эмульсию

Таблица 22

Продолжительность пропитания, мин.

Соединение	n	4			6			8			10		
		S _{эм}	γ	D _с	S _{эм}	γ	D _с	S _{эм}	γ	D _с	S _{эм}	γ	D _с
Контрольный опыт	Несене.	200	2.5	0.14	300	3.1	0.10	500	3.2	0.14	450	3.2	0.14
Контрольный опыт	Сене.	400	2.1	0.15	600	2.7	0.17	600	3.3	0.27	900	3.1	0.40
VI, 100	100	800	1.9	0.17	900	2.2	0.15	1000	2.7	0.30	1200	2.4	0.40
VI, 40	40	450	2.0	0.17	700	2.6	0.17	900	3.1	0.26	1000	2.7	0.36
XXIV, 40	40	600	2.2	0.27	700	2.5	0.30	1200	2.1	0.42	800	2.4	0.50
XXV, 40	40	320	2.1	0.25	450	2.7	0.23	400	3.1	0.30	450	2.8	0.31
XXIII, 40	40	450	2.1	0.16	700	2.6	0.16	700	3.5	0.24	1000	2.6	0.38
Контрольный опыт	Несене.	450	2.3	0.16	600	2.5	0.16	700	3.5	0.25	1000	2.7	0.32
Контрольный опыт	Сене.	200	2.2	0.08	250	1.9	0.10	300	3.3	0.10	400	3.2	0.12
VI, 100	100	400	2.2	0.10	500	2.9	0.15	750	3.3	0.18	800	2.7	0.20
XXV, 100	100	700	2.2	0.15	900	2.5	0.17	1200	3.1	0.20	1200	2.7	0.30
XXIV, 100	100	600	2.5	0.16	800	2.6	0.20	1200	2.7	0.24	1200	2.7	0.34
XXII, 100	100	660	2.6	0.17	800	2.1	0.18	1100	2.6	0.24	1200	2.6	0.32
XXVI, 100	100	500	2.3	0.16	800	3.2	0.20	1000	2.8	0.20	1000	2.4	0.25
XXVII, 100	100	550	2.5	0.16	800	2.7	0.20	1100	3.1	0.20	1200	2.6	0.32
XXVIII, 100	100	400	2.4	0.17	450	2.8	0.20	700	2.7	0.21	800	2.5	0.30
XXVIII, 100	100	450	2.5	0.17	800	2.9	0.18	1000	3.2	0.21	1200	3.2	0.24

Сенсибилизирующее действие соединений XXIV, XXV и XXVI на аммиачную сенсибилизированную эмульсию

Таблица 23

Соединение	n	После полива			После 6 месяцев старения в естественных условиях		
		S _{эм}	γ	D _с	S _{эм}	γ	D _с
Контрольная эмульсия		1500	2.6	0.25	1200	2.4	0.29
ПЭГ-100	100	2000	2.6	0.29	1700	2.2	0.31
XXV, 40	40	500	2.5	0.41	—	—	1.27
XXV, 100	100	1600	2.4	0.28	950	1.6	0.40
XXIV, 100	100	1700	2.0	0.30	1200	1.4	0.78
XXIV, 40	40	1200	2.5	0.41	—	—	1.10
XXVI, 100	100	1500	2.4	0.31	1200	1.5	0.60

можно полагать, что при замещении конечных групп на Cl изменяется их адсорбция, так как эта группа вызывает меньшие пространственные затруднения, чем разветвленный радикал — SO₃C₆H₄OH.

Проведенные исследования носят предварительный характер. Однако уже из этих предварительных опытов следует, что анионные производные ПЭГ сохраняют свойства основной ПЭГ-цепи; введение в ПЭГ-цепь катионноактивных групп приводит к существенному уменьшению сенсибилизирующих свойств этих соединений и увеличению плотности вуали.

Сенсибилизирующее действие соединений XXIII на аммиачную сенсибилизированную эмульсию

Таблица 24

Соединение	S _{эм}	D _с
Несенсибилизированная	40	0.16
Сенсибилизированная	105	0.18
ПЭГ-100	140	0.32
XXIII, 7	100	0.22
XXIII, 51	130	0.22
XXIII, 39	130	0.35

9. Исследование применения производных ПЭГ в качестве смачивателей, пластификаторов и дубителей эмульсионных слоев

Ряд поверхностно-активных соединений — производных ПЭГ был испытан в качестве смачивателей при поливе, пластификаторов эмульсионного слоя и дубителей. Определение смачивающих свойств состояло

Таблица 25

Поверхностное натяжение 6% растворов желатин и полигликолевых эфиров алкилфенолов в зависимости от длины полигликолевой цепи (n)

Число гликолевых групп, n	Поверхностное натяжение, дин/см при концентрации смачивателя C = 10 ⁻⁴ м/л					
	0	0.5	1	2	3	4
4	57	47	42	39	38	37
7	57	45	40	38	37	36
10	57	43	38	34	33	32
25	57	42	36	32	31	30
40	57	42	35	32	31	30

в измерении критической скорости кинетического смачивания, критической концентрации антикометного действия и поверхностного натяжения водных и желатиновых растворов.

Для измерения критической скорости кинетического смачивания и антикометного действия использовался прибор, моделирующий по своему устройству поливаную машину. Величина критической скорости кинетического смачивания U_c измеряется визуально по перемещению границы смачивания. Для оценки действия смачивателей при поливе определяют критическую скорость кинетического смачивания U_c при концентрации смачивателя 0.001 М в растворе желатин и разность между критическими скоростями смачивания при концентрациях смачивателя 0.004 М и 0.001 М. Эти величины соответственно обозначаются U_1 , ΔU , U'_1 — для смачивания «вверх». Антикометное действие характеризуется «критической кон-

Таблица 26

Влияние длины полигликолевой цепи (n) алкилфенола на строение молекулярного слоя водного раствора

Число гликолевых групп, n	Адсорбция замещения, Γ (10^{-6} молекул/см ²)	Площадь одной молекулы в адсорбционном слое, S (10^{-16} см ²)	Толщина мономолекулярного слоя, δ (10^{-6} см)
4	16.0	10.4	77
7	17.5	9.8	107.5
10	18.7	10.0	125.0
25	18.7	10.0	232.0
40	18.9	10.1	—

центрацией АД» (антикометного действия), т. е. минимальным количеством миллилитров 0.1 М водного раствора смачивателя на 1 л эмульсии, при котором начинается антикометное действие. Понятно, что смачиватели, используемые для полива, не должны оказывать отрицательного влияния на фотографические свойства эмульсионного слоя, а также ухудшать адгезию между слоями.

В качестве смачивателей были исследованы: оксигликозированные алкилфенолы, так называемые «итеналы», оксигликозированные алкилфенолы, оксигликозированные алкилфенолы XIII и XIV и оксигликозированный капролактан XX.

В табл. 25—27 приведены характеристики адсорбционных свойств оксигликозированных алкилфенолов с длиной оксигликольной цепи $n=4-40$ и алкильной цепи $n=8-10$. В табл. 28—30 приведены значения критической концентрации антикометного действия, критической скорости кинетического смачивания и в отдельных случаях указано влияние смачивателей на фотографические свойства.

Из этих данных видно одно важнейшее свойство исследованных смачивателей — способность к смачиванию «вверх», т. е. к такому виду смачивания, который позволяет осуществлять многослойные поливы и которым обладают лишь немногие смачиватели.

Смачивание поверхностно-активными веществами «вверх» связано с таким строением этих веществ, при котором гидрофильные радикалы образованы углеводородной цепью, обладающей полярными группами.

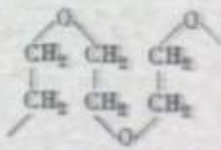


Таблица 27
Влияние длины полигликолевой цепи (n) алкилфенолов на критическую скорость кинетического смачивания и антикометные свойства

Число гликолевых групп, n	Критическая скорость кинетического смачивания, см/сек.		
	U_1	ΔU	U'_1
4	6—8	10	—
7	8—10	18	—
10	16—20	> 35	> 55
25	25—27	> 30	> 55
40	25—27	> 30	> 55

Примечание. Антикометные свойства не наблюдаются.

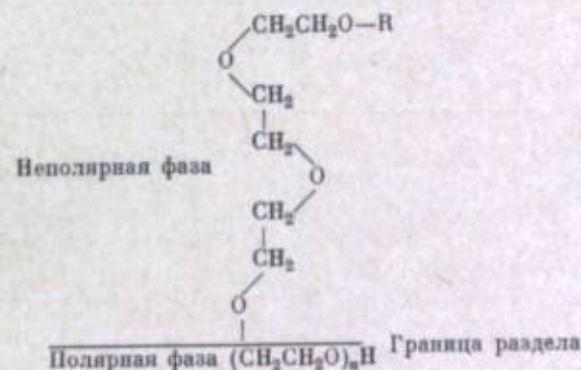
При таком строении гидрофильная цепь стремится сорентироваться и выйти в неполярную фазу и при достаточной ее длине увлекает за собой известное число полярных групп, которые сильно гидрофилизуют по-

Таблица 28

Влияние оксигликозированных алкилфенолов на смачивающие и фотографические свойства

Шифр	m	n	Критическая концентрация антикометного действия, мл/л	U_c	ΔU	U'_1	$S_{ад.}, \%$	τ	D_c
XIV, 5	12—16	5	> 10	12	5	55	92	1.85	0.21
	12—16	10	10	17	8	55	115	2.05	0.35
XIV, 10	12—16	25	5	30	15	55	105	1.75	0.26
XIV, 25	12—16	50	> 10	32	17	55	120	1.9	0.34
XIV, 50	12—16	100	> 10	35	20	55	—	—	0.40
XIV, 100	Контрольный			—	—	—	100	1.85	0.27
XIII, 50	18	50	1	19.5	5	55	—	—	—
XIII, 100	18	100	—	32	5	55	—	—	—
XIII, 200	18	200	—	15	5	55	—	—	—
XIII, 400	18	430	—	15	5	55	—	—	—
XIII, 870	18	870	—	15	5	55	—	—	—

верхность, что видно из значения краевых углов смачивания. Таким образом, расположение полигликолевой цепи в адсорбционном слое может быть показано следующей схемой:



Доказательством такого строения адсорбционного слоя исследованных соединений являются данные табл. 26. Из приведенных цифр следует,

Таблица 29

Влияние оксигликозированных замещенных амидов жирных кислот (XV) и аминов (XVIII) на критическую концентрацию антикометного действия

Шифр	m	2n	Критическая концентрация антикометного действия, мл/л
XVII	17	52	5
XVII	17	106	3
XIX	17	114	10
XVIII	18	48	2

Таблица 30

Влияние оксигликозированного капролактама (XX) на критическую концентрацию антикометного действия

Шифр	n	Критическая концентрация антикометного действия, мл/л
XX, 23	23	10
XX, 40	40	10
XX, 100	100	100

Таблица 31

Свойства бис-метансульфоновых эфиров

Соединение	$T_{пл.}, ^\circ C$	Молекулярный вес	R	R_1
1	45—47	218	—CH ₃	—CH ₂ CH ₂ —
2	40—41	232	—CH ₃	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ —
3	114—116	246	—CH ₃	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —
4	535—545	262	—CH ₃	—CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —
5	45—46	342	—C ₆ H ₅	—CH ₂ CH ₂ —
6	34—36	386	—C ₆ H ₅	—CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —
7	119—120	370	—CH ₂ C ₆ H ₄	—CH ₂ CH ₂ —
8	80—81	398	—CH ₂ C ₆ H ₄	—CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —

что площади, занимаемые молекулой оксигетилированного алкилфенола, равны около 10 \AA^2 и не меняются при изменении толщины этого слоя от 77 до 230 \AA . Из этих данных следует, что полигликолевые цепи при большем значении n не выпрямляются, а образуют сложную конфигурацию.

Антикометные свойства зависят от строения смачивателя. Так, например, оксигетилированные алкилфенолы и капролактан не обладают

Таблица 32

Дубящие свойства бис-метансульфоновых эфиров (при выстывании задубленной эмульсии при 40° С)

Соединение	Количество дубителя, мл/л	pH	Время выстывания	$T_{с.к.}$	Прочность слоя, г	Влияние на фотографические свойства		
1	10—40	5.5	3	Не дубит.		При хранении повышает вуаль.		
	10—40	6.8	3	То же.				
	10—40	8.2	3	» »				
2	10	5.5—8.2	3	Не дубит.		Снижает чувствительность.		
			0	32	80			
	40	5.5	1	80	360			
			0	32	80			
	40	6.8	1	58	250			
			0	32	80			
1	50	220						
3	10	5.5—8.2	3	Не дубит.		Повышает вуаль.		
			0	32	55			
	40	5.5	2	37	130			
			0	32	55			
	40	6.8	2	35	100			
			0	32	45			
	40	8.2	1	34	100			
			2	37	100			
	4	10	5.5	0	32			Снижает чувствительность.
				1	50			
10		6.8	0	32				
			1	54				
10		8.2	0	32				
			1	56				
40		5.5	0	32				
			1	93				
40		6.8	0	32				
			1	96				
40	8.2	0	32					
		1	98					

Таблица 33
Дубящие свойства моно- и дихлорацетатов гликолей (при выстывании задубленной эмульсии при 40° С 3 часа)

Соединения	Количество дубителя, мл/л	pH	Вязкость *	Время старения, сутки	$T_{с.к.}$
V, 2	2.0	5.4	7.7/8.4	0	32
		5.4	7.7/8.4	2	84
		6.0	7.7/7.9	0	32
		6.0	7.7/7.9	2	84
		6.8	7.7/7.6	0	32
		6.8	7.7/7.6	2	80
V, 3	2.0	5.4	7.7/8.4	0	34
		5.4	7.7/8.4	2	68
		6.0	7.7/8.4	0	34
		6.0	7.7/8.4	3	68
		7.1	7.7/7.9	2	34
		7.1	7.7/7.9	2	69
IV, 6	2.0	4.7	7.7/7.9	0	31
		4.7	7.7/7.9	3	34
		6.4	7.7/8.6	0	31
		6.4	7.7/8.6	3	37
		6.9	7.7/8.2	0	31
		6.9	7.7/8.2	2	34
IV, 1	2.0	4.7	7.7/7.6	0	32
		4.7	7.7/7.6	3	39
		6.6	7.7/7.5	0	32
		6.6	7.7/7.5	3	34
		7.0	7.7/9.2	0	32
		7.0	7.7/9.2	3	36

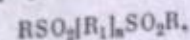
* В числителе дано исходное значение вязкости, в знаменателе — после выстывания.

антикометным действием; оксигетилированные алкилиантарные кислоты, так же как и большинство смачивателей этого класса [141, 142, 148], обладают антикометными свойствами при длине алкильной цепи $C_{12}-C_{16}$ и длине оксигетильной цепи $5 < n < 25$.

Оксигетилированные алкилиантарные кислоты, обладающие антикометными свойствами, практически не оказывают отрицательного влияния на фотографические свойства и поэтому с успехом могут использоваться в качестве смачивателей.

Большое распространение в технологии полива получили оксигетилированные алкилфенолы; несмотря на то что они не обладают антикометным действием, их высокие смачивающие свойства, особенно в многослойных поливах, привели к тому, что они использованы в смесях. Наиболее широкое распространение они получили в смеси с динатриевой солью алкилиантарной кислоты.

В качестве дубителей были исследованы моно- и дихлорацетаты ПЭГ и бис-метансульфоновые эфиры, синтезированные Т. Г. Гневышевой; последние имели общую формулу



В табл. 31 указаны свойства исследованных соединений.

Описаны различные методы определения дубящего действия при изготовлении фотографических материалов. На основании литературных данных и опыта мы использовали следующие характеристики дубящего действия: а) вязкость (сп) задубленной эмульсии и растворов желатин, измеряемая вискозиметром НИКФИ при выстывании их от 3 до 6 часов

Таблица 34

Влияние ПЭГ и их эфиров (VII) (при концентрации 10 г/кг эмульсии) на физико-механические свойства желатиновых пленок

n	m	Модуль упругости, кг/мм ²	Предел упругости, P _г , кг/мм ²	Предел прочности, P, кг/мм ²	Показатель пластичности, P-P _г
Контрольный		140	6,4	6,4	0
Этиленгликоль		150	5,0	6,0	1,0
Диэтиленгликоль		140	5,0	6,2	1,2
20	—	150	3,5	5,5	2,0
40	—	120	4,4	5,5	1,1
60	—	120	3,0	4,6	1,6
80	—	120	4,0	5,5	1,5
100	—	140	6,2	6,2	0
40	14	135	6,0	6,2	0,2
60	14	120	4,5	5,6	1,1
100	14	140	6,0	6,2	0,2

при температуре 40° С; б) температура сползания эмульсионного слоя (T_{сп.}), равная температуре, при которой начинается деформация эмульсионного слоя, находящегося в воде, нагреваемой со скоростью три градуса в минуту; в) прочность набухшего эмульсионного слоя, определяемая по методу Дерстуганова (в граммах); д) набухаемость эмульсионного слоя в процентах при температуре 20° С, определяемая весовым способом.

В необходимых случаях исследовалось влияние дубителей на фотографические свойства. Температура сползания, набухаемость и прочность набухшего слоя, а также фотографические свойства определялись после естественного и термостатного старения материала. Термостатное старение проводилось при температуре 50° С и относительной влажности воздуха 53% (над насыщенным раствором хлористого кобальта).

В табл. 32 и 33 приведены дубящие свойства исследованных соединений.

Из выполненных экспериментов следует, что бис-метансульфоновые эфиры и моно- и дихлорацетаты гликолей обладают дубящим действием при pH выше изоэлектрической точки желатин, т. е. эти дубители взаимодействуют с аминными группами желатин, ионизованными в этой области; дубление происходит медленно, а степень дубления зависит как от строения активных групп, так и строения самого дубителя.

ПЭГ представляют интерес и как пластификаторы желатиновых слоев. Для характеристик пластифицирующего действия были проведены испытания желатиновых пленок на приборе Поляни, при помощи которого обезвоженная желатиновая пленка подвергалась деформации растяжения до состояния разрыва. Свойства пленок характеризовались модулем упругости, пределом прочности и упругости и их разностью, характеризующей пластичность пленки.

Полученные экспериментальные данные (табл. 34) показывают, что ПЭГ обладают хорошими пластифицирующими свойствами желатиновых пленок и использование их с этой целью целесообразно.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. Würtz, Ann., 1859, 110, 125.
- [2] A. Würtz, Ann., 1860, 116, 249.
- [3] T. W. Brühl, Ber., 1891, 24, 650.
- [4] П. В. Зимаков, Ж. физ. химии, 1946, 20, 133.
- [5] П. В. Зимаков, Окись этилена. Госхимиздат, 1946, стр. 19—30.
- [6] A. D. Walsch, Trans. Farad. Soc., 1949, 45, 179.

- [7] Сб. «Гетероциклические соединения», ИЛ, М., 1953, стр. 6.
- [8] A. Würtz, Chem. Ber., 1879, 10, 90.
- [9] E. Roithner, J. Chem. Soc., 1895, 68, 319.
- [10] Герм. пат. 597496.
- [11] H. Staudinger, C. Brauson, Ann., 1926, 447, 110.
- [12] H. Staudinger, O. Schweitzer, Chem. Ber., 1929, 62, 2395.
- [13] H. Staudinger, H. Lohmann, Ann., 1933, 505, 41.
- [14] Л. А. Бакало, Б. А. Крендель, Усп. химии, 1962, 31, 659.
- [15] К. Красуский. Исследование изомерных превращений, совершающихся при участии органических окисей. Дисс., СПб., 1902.
- [16] W. B. Satkowski, C. G. Hsu, Ind. Eng. Chem., 1957, 49, 1875.
- [17] S. Miller, V. Bann, R. Thrower, J. Chem. Soc., 1950, 2623.
- [18] А. А. Берлин. Усп. химии и технологии полимеров. Госхимиздат, 1955, стр. 63.
- [19] И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. Химия синтетических полимеров. Госхимиздат, М., 1960.
- [20] О. В. Крылов, Ю. Е. Сник, Высокомолекулярное соед., 1961, 5, 898.
- [21] А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, Я. М. Паушкин. Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии. Изд. АН СССР, М., 1956.
- [22] П. Каррер. Курс органической химии. Госхимиздат, Л., 1960, стр. 935.
- [23] G. A. Latremonill, G. T. Merrall, A. M. Eastham, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 120.
- [24] P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1961.
- [25] G. Boehmke, R. Hensch, Fette, Seife, Anstrichmittel, 1960, 62, 87.
- [26] D. Worsfold, A. Eastham, J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 897.
- [27] P. E. Ebert, C. S. Price, J. Polym. Sci., 1960, 46, 455.
- [28] А. Шварц, Д. Перри. Поверхностно-активные вещества, ИЛ, 1953.
- [29] А. Шварц, Д. Перри, Д. Берч. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. ИЛ, 1960.
- [30] Герм. пат. 605973.
- [31] Н. Долгополов, Н. Мельников, С. Наметки, Ж. прикл. химии, 1947, 20, 486.
- [32] Э. Корнева, А. Рыбникова, Ж. прикл. химии, 1961, 36, 1875.
- [33] F. Patat, E. Cremer, O. Bobleter, J. Polym. Sci., 1954, 12, 489.
- [34] F. Patat, V. Wojtech, Makrom. Chem., 1960, 37, 1.
- [35] J. M. Cloney, R. L. Mayhew, Soap Chem. Specialties, 1957, 33, 8, 52.
- [36] V. Veibull, B. Nysander, Acta chem. scand., 1954, 8, 847.
- [37] Пат. ФРГ 950 548.
- [38] Франц. пат. 697 736; Франц. пат. 605 049; Брит. пат. 354 357; Пат. США 1596 874.
- [39] J. Ribas, Bull. Soc. Chim., 1926, 39, 4, 1584.
- [40] Брит. пат. 271 169.
- [41] Герм. пат. 542 765; Герм. пат. 519730.
- [42] Брит. пат. 467 228.
- [43] С. А. 26, 3624 (1932).
- [44] Пат. США 2 748 171.
- [45] D. Scheffer, Ind. Eng. Chem., 1958, 50, 1253.
- [46] Брит. пат. 757 309.
- [47] Брит. пат. 736 991.
- [48] Пат. США 2 788 372.
- [49] Канад. пат. 513 299.
- [50] К. Г. Мизуч, Р. А. Лапина, Хим. наука и пром., 1959, 4, 592.
- [51] Пат. США 2 856 434.
- [52] Пат. США 2 903 485.
- [53] Пат. США 2 275 494.
- [54] Франц. пат. 1 116 147.
- [55] Пат. США 2 779 783.
- [56] Франц. пат. 789 522.
- [57] П. В. Науменко, Маслообрабатывающая и жировая промышленность, 1960, 2, 27.
- [58] Брит. пат. 420066.
- [59] А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берч. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. ИЛ, 1960, 113.
- [60] Шведск. пат. 173946.
- [61] Пат. США 3000963.
- [62] R. Fordyce, E. Lovell, H. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 70, 1905.
- [63] P. Remp, Bull. Soc. Chim. France, 1957, 70, 844.
- [64] C. H. Bayley, B. A. Gingras, Canad. J. Chem., 1957, 35, 599.
- [65] C. H. Bayley, B. A. Gingras, Canad. J. Chem., 1958, 36, 1320.
- [66] B. A. Mulley, J. Chem. Soc., 1958, № 5, 2065.
- [67] P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1064.

- [68] M. Kohn, M. Rösch, Fette, Seife, Anstrichmittel, 1957, 59, 1.
 [69] Ch. Jelina, R. Mayhew, Textile Res. J., 1954, 24, 765.
 [70] А. Улисская, А. Каминская, Химия и технология полимеров, 1961, 6, 87.
 [71] Д. М. Южная, Е. К. Подгородецкий, Сообщ. Всес. хим. общ. им. Менделеева, 1955, вып. 3, 37.
 [72] E. Sauter, Z. phys. Chem., 1933, 21, 161, 186.
 [73] T. P. Price, R. W. Kilb, J. Polym. Sci., 1962, 57, 395.
 [74] R. L. Mayhew, R. C. Hyatt, J. Amer. Oil Chem. Soc., 1952, 29, 357.
 [75] J. Melleker, Chem. Process, 1960, 23, № 8, 57.
 [76] B. Neuzil, R. Jensen, C. R., 1953, 237, 519.
 [77] L. Orthner, Melliand Textilber., 1950, 31, 263.
 [78] G. Schwen, Monatshefte f. Seide, Kunstseide, Zellwolle, 1938, 43, 369.
 [79] J. P. Sisly, Amer. Dyestuff Rep., 1949, 38, 513.
 [80] B. Wurzschildt, Z. anal. Chem., 1950, 130, 105.
 [81] W. Kling, H. Lange, Kolloid Z., 1952, 127, 19.
 [82] M. Stackelberg, W. Kling, W. Benzel, F. Wilke, Kolloid Z., 1954, 135, 67.
 [83] M. Zigler, H. Winkler, Z. Anal. Chem., 1963, 195, 241.
 [84] R. Bennewitz, Dissertation, Dresden, 1952.
 [85] W. Harpe, Heyon, Zellwolle u. andere Chemifasern, 1953, 31, 422.
 [86] J. C. Harris, Soap Chem. Specialties, 1958, 34, № 6, 50; 1958, 34, № 7, 47.
 [87] L. Hsiao, H. N. Durrning, P. B. Lorenz, J. Phys. Chem., 1956, 60, 657.
 [88] A. M. Mankowich, Ind. Eng. Chem., 1955, 47, 2175.
 [89] P. Vecher, J. Phys. Chem., 1959, 63, 1675.
 [90] Г. Штаудингер, Высокомолекулярные соединения. Изд. ОНТИ, 1933.
 [91] Пат. ФРГ 898894.
 [92] C. G. Madorsky, S. Straus, J. Polym. Sci., 1959, 36, 183.
 [93] F. Neuwald, K. Adams, Deutsh. Apoth. Ztg., 1954, 94, 1258.
 [94] J. M. Cloney, R. L. Mayhew, Soap Chem. Specialties, 1957, 33, 52, 109.
 [95] Брит. пат. 807666.
 [96] J. D. Malkenius, J. D. Swan, J. Amer. Oil Chem. Soc., 1957, 334, 342.
 [97] Франц. пат. 1038704.
 [98] Австр. пат. 173692.
 [99] Брит. пат. 709478.
 [100] Герм. пат. 623482.
 [101] Герм. пат. 626491.
 [102] Пат. США 2721800.
 [103] Е. А. Гефтер, Ж. общ. химии, 1961, 31, 949.
 [104] Пат. США 2881204.
 [105] Пат. США 2679224.
 [106] Пат. ФРГ 1086689.
 [107] F. E. Bailey, H. I. France, J. Polym. Sci., 1961, 49, 397.
 [108] Пат. США 3006760.
 [109] V. Rosetti, Ann. Chim., 1959, 49, 923.
 [110] B. Myllev, J. Chem. Soc., 1958, № 5, 2065.
 [111] A. N. Wrigley, A. J. Stirtin, E. Howard, J. Org. Chem., 1960, 25, 439.
 [112] Брит. пат. 757309.
 [113] Пат. США 2782240.
 [114] Пат. США 2476307.
 [115] Пат. США 2476307.
 [116] Пат. США 27552384.
 [117] B. Milling, Amer. Perfumer Arom., 1958, 72, 39.
 [118] López Carlos, Ind. farmac. Venezolana, 1958, 3, № 55, 49.
 [119] P. W. Morgan, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1946, 18, 50.
 [120] G. Kainz, Mikrochim. Acta, 1960, № 2, 254.
 [121] H. L. Greenwald, G. L. Brown, M. N. Fineman, Anal. Chem., 1956, 28, 1693.
 [122] L. E. Weeks, J. T. Lewis, M. G. Martin, J. Amer. Oil Chem. Soc., 1958, 35, 150.
 [123] I. Kelly, H. L. Greenwald, J. Phys. Chem., 1958, 62, 1096.
 [124] Kuroda Voko, Kubo Masaji, J. Polym. Sci., 1959, 36, 453.
 [125] F. E. Bailey, J. L. Kucera, L. G. Imhof, J. Polym. Sci., 1958, 32, 517.
 [126] S. Perri, H. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 2561.
 [127] Швейц. пат. 347175.
 [128] M. Kohn, Rösch. Seifen, Öle, Fette, Wachse Kosmetik, 1956, № 20/2, 567.
 [129] S. Siggia, Soap Chem. Specialties, 1958, 34, № 3, 51, 133.
 [130] T. C. Jacobelli, Rend. Inst. supper sanita, (1959), 22, 727.
 [131] R. Rigner, H. Gross, Helv. chim. Acta, 1934, 17, 335.
 [132] H. Staudinger, W. Neuer, Ber., 1930, 63, 222, 724.
 [133] Ф. Марк. Определение вязкости. В кн.: А. Вайсбергер. Физические методы в органической химии, ИЛ, 1950, гл. 5.
 [134] P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
 [135] S. Gundian, S. L. Karur, J. Polym. Sci., 1962, 57, 313; Хим. и технол. полимеров, 1962, № 12.
 [136] R. A. Miller, C. C. Price, J. Polym. Sci., 1959, 34, 161.
 [137] K. E. Almin, Acta Chem. scand., 1957, 11, 1541.
 [138] R. Riemschneider, P. Gross, Monatsh. f. Chemie, 1960, 91, 48.
 [139] M. K. Kohn, M. Rösch. Seifen-Öle, Fette-Wachse, 1956, 82, 567.
 [140] C. M. Леви, О. К. Смирнов, Хим. наука и пром., 1959, 4, 629.
 [141] L. Glafkides, Chemie photographique. Paris, 1957.
 [142] Б. В. Дерягин, С. М. Леви. Физико-химия нанесения тонких слоев на движущуюся подложку. Изд. АН СССР, 1959.
 [143] В. Л. Зеликман, С. М. Леви. Основы синтеза и полива фотографических эмульсий. Изд. «Искусство», 1960.
 [144] В. Л. Зеликман, С. М. Леви, Ю. Ш. Мошковский, Хим. наука и пром., 1958, 3, 567.
 [145] «Неионогенные поверхностноактивные вещества», Обмен техническим опытом, сб. 86, Гизлегпром, 1952.
 [146] С. М. Леви, Усп. научн. фотогр., 1960, 7, 170.
 [147] Пат. США 2823123.
 [148] Пат. США 2409930; 2447750; 2359980 и др.
 [149] Пат. США 3026202.
 [150] О. К. Смирнов, С. М. Леви, А. И. Рыбникова, С. Н. Кочнева, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 34.
 [151] Брит. пат. 874081.
 [152] Брит. пат. 774806.
 [153] Пат. США 2400532.
 [154] Пат. США 2423549.
 [155] Пат. США 2441389.
 [156] Дж. Митчелл, Усп. физ. наук, 1959, 67, 522.
 [157] W. Vanselow, T. H. James, PSA Journal, 1953, 19B, 36; В. Ван-зелов, Т. Джеймс В сб. «Физ. химия фотографических процессов», ИЛ, 1959, 478.
 [158] Т. Evans, J. M. Hedges, J. W. Mitchell, J. Phot. Sci., 1955, 3, 73.
 [159] Н. W. Wood, J. Phot. Sci., 1957, 5, 146.
 [160] Н. W. Wood, J. Phot. Sci., 1961, 9, 84.
 [161] А. В. Борин, Тр. НИКФИ, 1960, 37, 117.
 [162] А. М. Чураева, А. И. Рыбникова, Ж. научн. фотогр. и кинематогр., 1961, 6, 139.
 [163] А. Н. Herz, J. O. Helling, J. Colloid. Sci., 1961, 16, 199.
 [164] А. М. Чураева, А. И. Рыбникова, Тр. НИКФИ, 1962, 51, 40.
 [165] Р. J. Nilson, J. Phot. Sci., 1963, 11, 225.
 [166] А. М. Чураева, В. И. Шеберстов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 212.
 [167] А. М. Чураева, В. И. Шеберстов, О. В. Попова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 56.
 [168] Н. W. Wood, J. Phot. Sci., 1964, 12, 5.
 [169] Пат. США 2757089.
 [170] Пат. США 2757088.
 [171] Пат. США 2848330.
 [172] Пат. США 2886437.
 [173] Пат. США 3017271.
 [174] Брит. пат. 805827.
 [175] Пат. США 2937087.
 [176] Пат. США 2944902.
 [177] Пат. США 2944900.
 [178] Пат. США 2704716.
 [179] Пат. США 2708161.
 [180] Пат. США 2708162.
 [181] Пат. США 2728666.
 [182] Пат. США 2751299.
 [183] Пат. США 2716062.
 [184] Пат. США 2756147.
 [185] Брит. пат. 789842.
 [186] Пат. США 2772164.
 [187] Пат. США 2743180.
 [188] Брит. пат. 805826.
 [189] Пат. США 2955037.
 [190] Пат. США 2531832.
 [191] Пат. США 2533990.

- [190] Пат. США 2577427.
 [191] Пат. США 2950970.
 [192] Брит. пат. 874078.
 [193] Брит. пат. 874079.
 [194] К. М. Hornsby, Brit. J. Phot., 1956, 103, 18.
 [195] Пат. США 2276162.
 [196] Брит. пат. 729345.
 [197] Авт. свид. СССР 105937.
 [198] Авт. свид. СССР 119797.
 [199] Пат. США 2860980.
 [200] Пат. США 2940854.
 [201] Пат. США 2937084.
 [202] Пат. США 2904434.
 [203] Пат. США 2960404.
 [204] А. Н. Пудовик, Т. М. Мошкина, Ж. общ. химии, 1961, 31, 4049.
 [205] Ю. К. Юрьев. Практические работы по органической химии. МГУ, 1957.
 [206] Н. Д. Гадаскина, Д. М. Рудковский, Е. Я. Яржемская, Ж. прикл. химии, 1957, 30, 148.
 [207] Ю. Карякин, И. Ангелов. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1955.
 [208] Т. М. Мошкина, А. Н. Пудовик, Высокомолекул. соед., 1963, 7, 1108.
 [209] Сб. «Методы исследования полимеров», ИЛ, 1961.
 [210] Г. Батцер. Введение в химию высокомолекулярных соединений. ИЛ, 1960.
 [211] E. Merz, R. Raetz, J. Polym. Sci., 1950, 5, 587.
 [212] Канад. пат. 513299.
 [213] А. Е. Кротов, Г. В. Тихонова, Укр. хим. журн., 1959, 25, 615.

Н. Р. НОВИКОВА

СИНТЕЗ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Введение

Фотографический метод регистрации ионизирующих излучений широко применяется в настоящее время для решения различного рода научных и прикладных задач. Несмотря на развитие ряда методов регистрации заряженных частиц, фотографический метод имеет самостоятельное значение, и нельзя представить себе современную ядерную физику без фотографического метода или отказаться от его преимуществ в биологии, медицине, геологии. Широкое применение метода обусловлено успехами в технологии изготовления ядерных фотографических эмульсий.

В ядерной физике вначале использовались обычные фотографические пластинки, преимущественно диапозитивные и высококонтрастные, т. е. использовались фотографические эмульсии с весьма однородными микрокристаллами. Из имеющихся в литературе данных [1] первые фотопластинки, применявшиеся в ядерной физике за рубежом, были Imperial, Imperial Process и Imperial New Series Process. Содержание AgBr в сухом слое в этих эмульсиях составляло 40%; средний размер микрокристаллов 0,6 мк. Перед использованием фотопластинок применялась дополнительная сенсibilизация пинакриштомом желтым, которому в то время приписывалась способность сенсibilизировать слои к ядерным частицам, однако чувствительность к частицам все же оставалась низкой: регистрировались лишь α -частицы и низкоэнергичные протоны. В ядерной физике нашли также применение фотопластинки фирмы Agfa [2]: Agfa Kontrast и Agfa K. Содержание AgBr в сухом слое в них составляло 45%. Эти фотопластинки были более чувствительны и, как правило, использовались без дополнительной сенсibilизации перед облучением. Некоторые исследователи [3] применяли фотопластинки Lumiere Micro с диаметром микрокристаллов 0,7 мк, но с их помощью регистрировались лишь α -частицы.

Первые толстослойные эмульсии, специально предназначенные для регистрации ионизирующих излучений, были изготовлены в СССР в 1927 г. сотрудниками Радиового института АН СССР Л. Б. Мысовским и А. И. Чижовым [4]. Изготовление этой эмульсии было проведено на основе рецепта диапозитивной эмульсии Эдера:

Раствор А: AgNO_3 — 10 г, H_2O — 70 мл
 Раствор В: KBr — 8 г, желатина — 3,5 г, H_2O — 70 мл
 Раствор С: желатина — 7 г, H_2O — 10 мл

Толщина изготовленных фотографических слоев была 50 мк. Содержание AgBr в сухом слое по весу составляло 51%. Полученные эмульсии надежно регистрировали следы α -частиц.

Эмульсии, специально предназначенные для использования в ядерной физике, за рубежом были изготовлены только в 1934 г. фирмой Илфорд [5]. Это были эмульсии R-1 и R-2 с толщиной слоя 50 мк. Средний диаметр микрокристаллов был 0.2 мк, причем вуаль в этих эмульсиях была примерно в 50 раз меньше, чем в пластинках Imperial. Затем на основе эмульсии R-1 была изготовлена эмульсия R-5 [6], содержащая в своем составе бор. Позже фирмой Илфорд были изготовлены фотопластинки под названием New Half-tone [7], которые заменили эмульсии типа R. Содержание AgBr в эмульсиях New Half-tone составляло 40.6%, диаметр проявленных зерен был 0.5 мк. Эта эмульсия имела довольно высокую чувствительность как к свету, так и к заряженным частицам. В пластинках из этой эмульсии регистрировались и протоны до 57 Мэв.

Фирма Истман-Кодак также вскоре изготовила фотографические эмульсии, предназначенные для использования в ядерной физике. Первые эмульсии, выпущенные фирмой для вышеуказанной цели, назывались Kodak Plate Alpha и Kodak Plate Protons [3]. Средний диаметр микрокристаллов в них был 0.4 мк. Позже была изготовлена эмульсия Eastman Fine Grain [8, 9] со средним диаметром микрокристаллов 0.28 мк. Диаметр зерен после проявления был 0.6 мк, толщина слоя 40 мк. Содержание AgBr в сухом слое этой эмульсии составляло 40%. Затем фирмой Истман-Кодак были изготовлены эмульсии типа U-O, 649-O, также регистрирующие α -частицы и протоны [10] и эмульсии типа 548-O с содержанием AgBr в сухом слое 40% на основе рецепта Липпмана. Средний диаметр микрокристаллов в последней эмульсии был 0.03 мк. Эмульсия 548-O очень хорошо дискриминировала осколки деления и α -частицы [11].

В 1935 г. сотрудником Радиового института АН СССР А. П. Ждановым [12] были изготовлены эмульсии для ядерных исследований с высоким содержанием AgBr.

На основе геометрических рассуждений А. П. Жданов сформулировал основные требования к свойствам ядерных эмульсий, из которых главными являются высокая концентрация AgBr в сухом слое и однородность микрокристаллов по величине и по чувствительности.

А. П. Ждановым были изготовлены эмульсии серии E, регистрирующие протоны. При изготовлении эмульсий серии E использовался следующий рецепт:

Раствор А: AgNO_3 — 5 г, желатина — 1.75 г, H_2O — 52.5 мл
 Раствор В: KBr — 4 г, желатина — 3.5 г, H_2O — 52.5 мл

При изготовлении эмульсии E-1 раствор А быстро и целиком вливался в раствор В при температуре 60°. Эмульсии E-2, E-3 и E-4 изготавливались так же, как E-1, и отличались лишь по концентрации AgBr.

Кроме вышеуказанной серии эмульсий, Ждановым были изготовлены эмульсии другого типа — эмульсии серии L. Эти эмульсии были синтезированы на основе рецепта Липпмана, однако использовались более концентрированные растворы. Рецепт эмульсии L:

Раствор А: AgNO_3 — 6 г, желатина — 10 г, H_2O — 300 мл
 Раствор В: KBr — 5 г, желатина — 20 г, H_2O — 300 мл

Эмульсификация мгновенная, раствор А вливался в раствор В. Эмульсии серии L отличались по температуре эмульсификации.

Было обнаружено, что изготовленные им высокодисперсные эмульсии типа Липпмана не регистрировали даже α -частицы.

После 1945 г. все эмульсии, предназначенные для ядерных исследований, изготавливались с высокой концентрацией AgBr в слое. Из соотношения, выведенного А. П. Ждановым [12], следует, что плотность зерен в следах заряженных частиц возрастает с увеличением концентрации AgBr в фотослое, однако вследствие коллоидной нестабильности эмульсии эта

концентрация не может превышать 90%. В настоящее время ядерные эмульсии изготавливаются с концентрацией AgBr в сухом слое от 80 до 86%. Размеры микрокристаллов этих эмульсий настолько малы, что кристаллы хорошо различаются только в электронном микроскопе. Кроме того, микрокристаллы в ядерных эмульсиях должны быть сферичными по форме в сочетании с высокой однородностью по величине и чувствительности. Сферическая форма микрокристаллов эмульсии обеспечивает изотропность свойств эмульсионного слоя. Изотропность важна потому, что заряженные частицы могут проходить в фотослое под любыми углами. Пластинчатые же кристаллы обычно при поливе эмульсии ориентируются в горизонтальной плоскости.

В 1948 г. были изготовлены ядерные эмульсии, чувствительные к частицам с минимальной ионизацией, т. е. были созданы ядерные эмульсии, регистрирующие все заряженные частицы.

Первые эмульсии, чувствительные к релятивистскому минимуму ионизации (тип NT-4), были получены Берриманом [13] (фирма Кодак). Эмульсия NT-4 при среднем размере микрокристаллов 0.4 мк регистрировала релятивистские однозарядные частицы с плотностью 40 зерен на 100 мк. На рис. 1 приведена кривая распределения микрокристаллов AgBr в эмульсии NT-4. Затем фирмой Илфорд была изготовлена эмульсия G-5 [14], которая впоследствии вытеснила эмульсию NT-4. В Советском Союзе эмульсии релятивистской чувствительности были изготовлены в НИКФИ К. С. Богомоловым и сотрудниками [15] и в Институте атомной энергии Д. М. Самойлович [16] в 1950 г. Впоследствии ядерные эмульсии, чувствительные к частицам с минимальной ионизацией, следы которых имеют очень высокую плотность проявленных зерен (60 зерен на 100 мк при среднем размере микрокристаллов 0.08 мк), были изготовлены в Радиовом институте Н. А. Перфиловым, Н. Р. Новиковой и Е. И. Прокофьевой [17]. В настоящее время релятивистские эмульсии изготавливаются и другими исследователями.

Ядерные эмульсии могут наноситься на стеклянную или на гибкую подложку, а также применяться в виде слоев без подложки. Толщины навесенных слоев в зависимости от задачи исследования могут быть от нескольких микрон до 1200 мк при любых требуемых размерах, например, 3×6 , 9×12 , 10×10 , 20×20 и 40×40 см². Ядерные эмульсии находят широкое применение не только в области ядерной физики, но также для целей автордиографии. Из опубликованных в литературе данных следует, что синтез эмульсий, чувствительных к ионизирующим излучениям, проводится как в избытке ионов брома, так и в избытке ионов серебра.

При синтезе эмульсий в избытке ионов брома применяются аммиачный и безаммиачный методы. При аммиачном методе синтеза, как правило, используется мгновенная эмульсификация; при безаммиачном методе применяются и мгновенная, и медленная эмульсификации.

При синтезе эмульсий в избытке ионов серебра используется безаммиачный метод и медленная двухструйная эмульсификация. Исключения составляют эмульсии, изготовленные во Франции Данги [18]. Автор синтезировал наряду с безаммиачными эмульсиями и аммиачные, при-

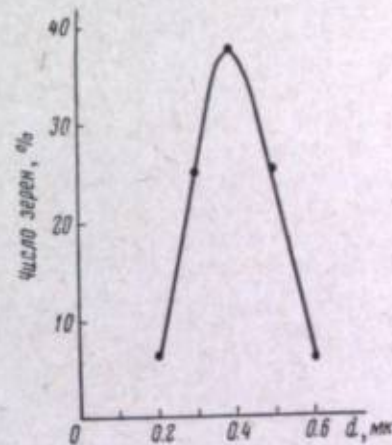


Рис. 1. Кривая распределения микрокристаллов AgBr в эмульсии NT-4 (Берриман).

менив двухструйную медленную эмульсификацию. Однако изготовление этих эмульсий проводилось лишь с целью изучения сенситометрических характеристик по отношению к различным видам излучения.

Следует отметить, кроме того, так называемый диффузионный метод синтеза, сущность которого заключается в том, что процесс эмульсификации проходит не в растворе желатинны, а в желатиновом геле.

2. Методы синтеза фотографических эмульсий в избытке ионов брома

а. Аммиачный метод

Аммиачный двухрастворный метод был разработан в НИКФИ К. С. Богомоловым с сотрудниками [19]. Этот метод обеспечивает получение сферических и однородных по форме кристаллов. С целью получения минимальной растворимости в системе в процессе кристаллизации используются разбавленные растворы при определенном соотношении KJ/KBr , незначительный избыток бромида, низкая температура, мгновенная эмульсификация, быстрая нейтрализация аммиака и наличие стабилизатора. В конце весьма кратковременного первого созревания проводится осаждение твердой фазы при помощи тонкослойного сепаратора, после чего проводится диспергация осадка. Диспергация осуществляется в две стадии: сначала осадок галогенида серебра диспергируется в растворе бромида калия, далее проводится сплавление с желатиной.

Однако даже в условиях минимальной растворимости при кристаллизации и в отсутствие физического созревания образуются сравнительно грубодисперсные эмульсии с размером микрокристаллов 0.18—0.3 мк, так как присутствующий при кристаллизации аммиак все же способствует протеканию физического созревания. Для изготовления высокочувствительной эмульсии используют сенсibilизацию эмульсии золотохлористоводородной кислотой совместно с роданидом и тиосульфатом натрия и проводят химическое созревание эмульсии.

В настоящее время осуществляется промышленное изготовление эмульсий НИКФИ следующих типов:

A_2 — регистрирует α -частицы до 10 Мэв;

Y_2 — регистрирует протоны до 50 Мэв;

K — регистрирует протоны до 150 Мэв.

Исходная рецептура эмульсий всех трех типов одинакова и отличается лишь по характеру сенсibilизации и по режиму второго созревания. Концентрация $AgBr$ в сухом слое — 83%. Средний диаметр микрокристаллов эмульсий A_2 , Y_2 и K равен 0.15 мк.

T_1 — регистрирует α -частицы до 10 Мэв. Средний размер микрокристаллов 0.18 мк. Эмульсия применяется для регистрации α -частиц в условиях облучения мощным пучком нейтронов. Рецептура и технология изготовления такая же, как и у предыдущих сортов, отличается лишь тем, что эмульсия не сенсibilизируется, а напротив, вводится растворитель центров чувствительности — роданид натрия для уничтожения чувствительности к протонам.

T_2 — регистрирует протоны до 15 Мэв и α -частицы до 300 Мэв. Средний диаметр микрокристаллов 0.23 мк. Слой этой эмульсии обычно пропитывается раствором соли лития и предназначаются для дискриминации следов α -частиц и тритона при расщеплении лития тепловыми нейтронами. Рецептура эмульсий рассчитана на недопроявление; для повышения дискриминационной способности концентрация $AgBr$ увеличивается до 88.5%.

T_3 — регистрирует протоны до 25 Мэв, α -частицы до 500 Мэв и применяется для регистрации следов заряженных частиц в условиях повышенного фона гамма-излучения. Концентрация $AgBr$ в сухом слое 79%.

Эмульсия T_2 изготавливается так же, как и эмульсия T_1 , но сенсibilизируется золотом и подвергается второму созреванию до получения максимальной чувствительности.

P — регистрирует все частицы при плотности проявленных зерен в следах однозарядных релятивистских частиц 28—30 зерен на 100 мк. Принцип изготовления этих эмульсий такой же, как и у предыдущих эмульсий НИКФИ. Эти эмульсии подвергаются сенсibilизации золотом и химическому созреванию. Концентрация $AgBr$ в сухом слое 83%.

На рис. 2 представлена кривая распределения микрокристаллов $AgBr$ в этой эмульсии [19].

M — регистрирует все частицы при плотности проявленных зерен в следах однозарядных релятивистских частиц 28—30 зерен на 100 мк. Средний размер микрокристаллов эмульсии равен 0.13—0.14 мк. Этот размер микрокристаллов для аммиачного метода изготовления фотоэмульсий является, по-видимому, самым малым. Ранее считали [19], что минимально возможный размер микрокристаллов при изготовлении эмульсий по аммиачному методу равен 0.15 мк. После длительных исследований размеры микрокристаллов были незначительно [20] уменьшены. На рис. 3 представлено распределение микрокристаллов $AgBr$ в эмульсии данного типа.

Кроме вышеуказанных сортов, в НИКФИ изготавливаются фотослои, часть желатинны которых замещена поверхностно-активными веществами и коллоидными стабилизаторами [21] и фотоматериалы для микроавтордиографии типа MP и MK [19]. Последние применяются для контактной автордиографии, где анализ распределения радиоактивного вещества проводится на основании измерения оптической плотности фотографического почернения. Для получения высокой разрешающей способности обычно используются тонкие эмульсионные фотослои порядка 5—10 мк. Для «следовой» автордиографии изготавливаются слои толщиной 50 мк.

Позже аммиачный метод был использован Маркоцким [12]. Рецепт эмульсии:

Раствор А: желатина — 125 г, KBr — 65 г, KJ — 2 г
 H_2O — 1500 мл (температура раствора 60° С)
 Раствор В: $AgNO_3$ — 85 г, аммиак 25% — 85 мл,
 H_2O — 500 мл (температура раствора 20° С)

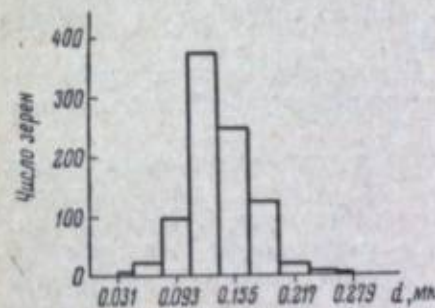


Рис. 3. Распределение микрокристаллов $AgBr$ в эмульсии М-НИКФИ.

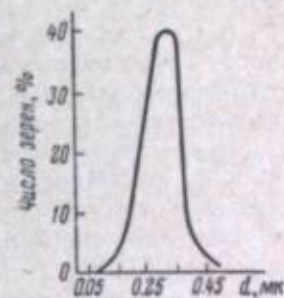


Рис. 2. Кривая распределения микрокристаллов $AgBr$ эмульсии Р-НИКФИ.

При синтезе применяется обратная эмульсификация. Раствор А вливается в раствор В за 10 сек. После перемешивания (2 мин.) эмульсия нейтрализуется 310 мл раствора лимонной кислоты в концентрации 1 : 4. Затем в эмульсию вливается или 450 мл раствора Na_2SO_4 , в котором содержится 100 г этой соли, или спирт в необходимом для коагуляции количестве. После промывки осадка жидкость сливается; к осадку добавляется 50 мл 10% раствора желатинны, студениется, промывается водой при 5°, содержащей 0.05 г KBr на литр. Полнота промывания проверяется реактивом Несслера. После промывания эмульсия плавится при 55°, затем в нее вводится желатина в количестве, необходимом для получения

весового отношения AgBr/желатина, равного 6. Перед поливом эмульсия фильтруется, в нее вводят обычные добавки.

Полученная Маркоцким аммиачная эмульсия регистрирует медленные электроны. После сенсibilизации в ТЭА или после введения 2-парадиметиламиностирилбензтиазола автором наблюдались следы электронов длиной 300 мк.

Лу Цзу-инь и другими [23] на основе метода Богомолова и сотрудников [19] были изготовлены аммиачные эмульсии двух типов:

Я-4 — регистрирующая все частицы при плотности в следах, в том числе релятивистских однозарядных частиц, 30 зерен на 100 мк при незначительной вуали. Повышение чувствительности этой эмульсии осуществлялось золотом.

Я-5 — также регистрирует все частицы; релятивистские однозарядные частицы регистрируются с большей плотностью, чем эмульсия Я-4. Повышение чувствительности эмульсии Я-5 осуществлялось методом двухступенчатой сенсibilизации, предложенным Перфиловым с сотрудниками [24].

6. Безаммиачный двухрастворный метод

Этот метод был разработан Д. М. Самойлович [16]. Безаммиачный двухрастворный метод при быстрой эмульсификации обеспечивает образование однородных по форме микрокристаллов, если бромистый калий заменяется на бромистый аммоний. При незначительном избытке ионов брома в процессе эмульсификации и при повышенной концентрации йодида в процессе кристаллизации этот метод позволяет получать более высокодисперсные эмульсии по сравнению с аммиачным методом.

Д. М. Самойлович создала шесть типов лабораторных эмульсий для ядерных исследований.

Рецептура и технология изготовления строились на основе диапозитивных эмульсий, разработанных К. В. Чибисовым.

Тип I — регистрирует протоны до 50 Мэв. Средний размер проявленных зерен 0.3—0.4 мк, встречаются отдельные зерна с размером 0.8 мк. Концентрация AgBr в сухом слое 63%.

Рецепт эмульсии типа I:

Раствор А: KBr — 50 г, KJ — 0.8 г, желатина — 48 г, H₂O — 800 мл
Раствор В: AgNO₃ — 72 г, H₂O — 400 мл

Раствор В при интенсивном перемешивании в течение 1—1.5 мин. сливается в раствор А при температуре 70°. Затем проводится студение, промывка, плавление и полив слоев.

Тип II — регистрирует протоны до 100 Мэв. Диаметр проявленных зерен от 0.3 до 0.4 мк, отдельные зерна достигают диаметра 1—1.2 мк, концентрация AgBr 68%. Рецепт изготовления этой эмульсии аналогичен рецепту предыдущей эмульсии, но в растворе А часть воды замещается глицерином. Эмульсификация проводится в течение 15—20 сек.

Тип III — регистрирует протоны до 100 Мэв и предназначена для счета зерен в следах. Концентрация AgBr в этой эмульсии выше, чем в эмульсии типа II, и равна 75%. Изготовление этой эмульсии аналогично

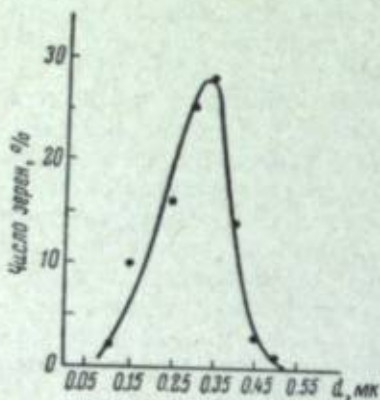


Рис. 4. Кривая распределения микрокристаллов AgBr в эмульсии типа VI, разработанной Самойлович.

предыдущей, но для концентрирования применяется сульфатная коагуляция.

Тип IV — как и тип III, регистрирует протоны до 10 Мэв и предназначена для счета зерен. Концентрирование эмульсии осуществляется центрифугированием, поэтому микрокристаллы эмульсии более однородны по размерам за счет отсеивания мелких кристаллов.

Тип V — регистрирует все частицы при плотности следов релятивистских частиц 21 зерно на 100 мк. Концентрация AgBr в сухом слое 80%. Повышение чувствительности проводится золотохлористоводородной кислотой совместно с роданидом и тиосульфатом натрия.

Тип VI — регистрирует все частицы при плотности следов релятивистских частиц 34—36 зерен на 100 мк. Концентрация AgBr в сухом слое по весу 85%. На рис. 4 представлена кривая распределения микрокристаллов AgBr в эмульсии данного типа.

Рецепт эмульсии типа VI:

Раствор А: желатина (малоактивная) — 21.6 г, глицерин — 40 мл,
H₂O — 340 мл (температура раствора 55° С)
Раствор В: NH₄Br — 18 г, KJ — 0.065 г, H₂O — 200 мл (температура 28° С)
Раствор С: AgNO₃ — 26.2 г, H₂O — 240 мл (температура 24° С)

При эмульсификации одновременно вливаются растворы В и С в раствор А. Раствор В выливается за 12 сек., раствор С — за 16 сек. Для эмульсификации применяются комбинированные воронки с капиллярами. Скорость перемешивания 700 об./мин. Перемешивание после эмульсификации продолжается 2 мин. Перед концом перемешивания в эмульсию вводится 10 мл 20% безосульфоновокислого натрия. Физическое созревание проводится 30 мин. при температуре 50°. После физического созревания эмульсия центрифугируется. При диспергировании применяется высокоактивная желатина. Сенсibilизация эмульсии осуществляется золотохлористоводородной кислотой совместно с роданидом и тиосульфатом натрия в кислой среде.

Безаммиачный двухрастворный метод при более длительной эмульсификации, чем в предыдущих эмульсиях, был использован И. В. Федоровой и В. И. Феоктистовым [25] при синтезе высокодисперсных электронночувствительных эмульсий. Эти эмульсии авторы использовали для получения автордиограмм бактериальных объектов, предназначенных для исследования на электронном микроскопе. Растворы бромидов и AgNO₃ были высококонцентрированными и при синтезе эмульсии содержали желатину. Изготовление осуществлялось на основе рецепта Валента [26], но с некоторыми изменениями в рецепте и технологии. Рецепт следующий:

Раствор А: желатина — 1 г, H₂O — 20 мл
Раствор В: AgNO₃ — 2 г, спирт — 1 мл, H₂O — 7.5 мл
Раствор С: KBr — 0.45 г, LiCl — 0.45 г, H₂O — 7.5 мл

Температура растворов 36°. Раствор А делится пополам и вливается в растворы В и С. Затем раствор С вливается в раствор В сначала по каплям, а в дальнейшем тонкой струей при интенсивном перемешивании. Продолжительность эмульсификации 3 мин. после чего эмульсия студеется и промывается отфильтрованной водопроводной водой в течение 30 мин. Второе созревание проводится при 60°. Перед созреванием эмульсия сенсibilизируется золотохлористоводородной кислотой. Продолжительность второго созревания 30 мин. Перед поливом в эмульсию добавляется пластификатор (состава спирт 30 мл и глицерин 12 мл) в количестве 1.5 мл и дубитель (состава 10% хромацетат 0.5 мл, 4% раствор Na₂CO₃ 0.5 мл и H₂O 5 мл) в количестве 0.6 мл. Обработка этих эмульсий осуществлялась в амидоловом проявителе и фиксаже с рН = 6.

Как правило, двухрастворный метод влечет за собой последующее осаждение твердой фазы методом коагуляции, центрифугирования или

сепарирования, так как в процессе кристаллизации применяются сильно разбавленные растворы для избежания агрегации и большого разброса в размерах зерен. Тем не менее этот метод даже при строгом соблюдении параметров, обеспечивающих низкую растворимость в системе, при синтезе приводит к образованию микрокристаллов, имеющих значительный разброс в размерах.

в. Безаммиачный трехрастворный метод

Трехрастворный или двухструйный метод эмульсификации, предложенный Кэрролом [27] для синтеза светочувствительных фотографических эмульсий, затем был использован Демерсом и многими другими исследователями для синтеза ядерных фотоэмульсий. Этот метод в сравнении с двухрастворным методом эмульсификации может обеспечивать получение более однородных и более высокодисперсных микрокристаллов.

Первые эмульсии, изготовленные Демерсом [28] с использованием трехрастворного метода, производились на основе следующего рецепта:

Раствор А: 60-процентный раствор AgNO_3 — 30 мл
 Раствор В: 42-процентный раствор KBr — 30,5 мл
 Раствор С: 6-процентный раствор желатины

Растворы А и В вводятся путем одновременного сливания в раствор С в течение 30 мин. при температуре 40–50° и непрерывном перемешивании. В другом варианте третья часть воды в растворе желатины замещалась этиловым спиртом. Скорость смешения растворов регулировалась

таким образом, чтобы в растворе поддерживался незначительный избыток растворимого бромида 0,5–1 мл. После смешения эмульсии студенились, промывались и поливались на подложку. Полученные Демерсом на основе вышеуказанных рецептов эмульсии были малочувствительными и трудно воспроизводились. Средний размер микрокристаллов равнялся 0,1–0,2 мк. Концентрация AgBr в сухом слое была 81,6%.

Позже был сконструирован специальный аппарат для введения растворов при помощи шприцев, передвигаемых мотором (рис. 5), что обеспечивало определенные стехиометрические условия при смешении и лучшую воспроизводимость эмульсий.

В дальнейшем Демерс непрерывно совершенствовал рецепт и вносил изменения в технологию [29]. В 1953 г. Демерс [30] получил мелкозернистую эмульсию более высокой чувствительности на основе следующего рецепта:

Раствор А: 60-процентный раствор AgNO_3 — 1191 мл
 Раствор В: 42-процентный раствор KBr — 1952 мл
 Раствор С: желатина — 255 г, H_2O — 1500 мл, этиловый спирт — 900 мл

Температура синтеза 48°. Второе созревание эмульсий не проводилось, а для повышения чувствительности был использован триэтанолламин.

Полученная по этому рецепту эмульсия регистрировала следы релятивистских однозарядных частиц с плотностью 12–16 зерен на 100 мк. Средний размер микрокристаллов при этом был равен 0,08 мк. Концентрация AgBr в сухом слое 85%. Проявление эмульсии осуществлялось в хлоргидрохиноновом проявителе при низкой температуре (10°) в течение 10 час.

Кроме вышеуказанных эмульсий, Демерсом [31] были изготовлены эмульсии, желатина которых заменялась поливиниловым спиртом. Такие эмульсии имели низкую чувствительность и регистрировали α -частицы. Двухструйный метод, использованный Демерсом для синтеза ядерных эмульсий, получил широкое распространение сразу же после опубликования первой работы. Для получения большей чувствительности и лучшей воспроизводимости метод Демерса в позднейших работах подвергался некоторым изменениям. Так, Хельг и Иени [32] ввели 45-минутное первое созревание, а для получения более однородных по размерам микрокристаллов добавляли йодид калия и бромид кадмия. В качестве сенсibilизатора использовался краситель акридиновый желтый. Полученные Хельгом и Иени эмульсии имели довольно низкую чувствительность и регистрировали α -частицы с энергией до 10,5 Мэв и протоны соответственно до 3,8 Мэв. Проявление проводилось по инструкции фирмы Ильффорд, и по своим свойствам эмульсии приблизительно соответствовали эмульсии Ильффорд С-2.

В дальнейшем Иени [33] разработал эмульсию с большей чувствительностью. Рецепт эмульсии:

Раствор А: желатина № 3202 (Винтертур) — 3,6 г, 6-нитробензимидазол 1 : 500 — 1 мл, H_2O — 60 мл
 Раствор В: KBr — 14,8 г, KI — 0,6 г; $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 10-процентный раствор — 7 мл
 Раствор С: AgNO_3 — 20 г, H_2O — 30 мл

Эмульсификация проводилась в течение 30 мин. при постоянном избытке ионов брома, при температуре 37°. На 32-й минуте первого созревания вводилось 6 мл концентрированного аммиака (уд. вес 0,91), который через 5 мин. нейтрализовался добавлением 4,5 г лимонной кислоты. Действием аммиака достигалось сравнительно равномерное увеличение размеров микрокристаллов и довольно значительное (примерно в 3 раза) повышение чувствительности. Для улучшения механических свойств конечной эмульсии к ней через 38 мин. первого созревания добавлялся 1 г желатины и на 50-й минуте заканчивали созревание эмульсии и студенили. Затем эмульсия промывалась в течение 15 часов холодной водопроводной водой (до полного удаления аммиака), после чего проводили плавление эмульсии и перед поливом в 200 мл жидкой эмульсии вводили: 2 мл хромовых квасцов и 6 мл водного раствора (1 : 2) глицерина и 5 мл спиртового раствора 0,04% оптического сенсibilизатора, из которых наиболее эффективным оказался 1-фенил-2-метил-3,5-бисдиметиламино-стириллазолониййодид.

Полученная Иени эмульсия регистрировала следы частиц с минимальной ионизацией. Средний диаметр проявленного зерна в этой эмульсии 0,5 мк. Концентрация AgI в эмульсии составляла 83,8–84%. Коэффициент усадки 2,5. Зависимость пробега от энергии для эмульсии Иени такая же, как и для эмульсии Ильффорд.

На основе метода двухструйной эмульсификации и рецептов Демерса и Иени А. П. Ждановым и Л. И. Шур [34] была изготовлена серия ядерных эмульсий различной чувствительности. В процессе синтеза они использовали минимальный избыток бромида калия, почти исключаящий перекристаллизацию микрокристаллов. Для получения воспроизводимых эмульсий О. П. Григорьевым и Л. И. Шур был сконструирован весьма оригинальный аппарат для проведения процесса эмульсификации (рис. 6) [35]. Впоследствии при эмульсификации авторы применили потенцио-

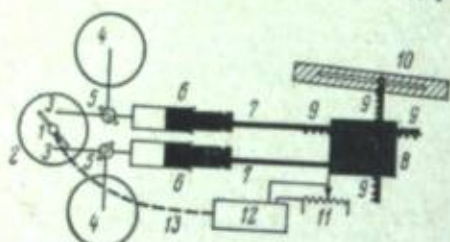


Рис. 5. Схема аппарата для эмульсификации, разработанного Демерсом (вид сверху).

Скользящие части зачернены.

1 — мешалка; 2 — стакан с раствором желатины; 3 — тонкие трубки для выливания растворов; 4 — сосуды с растворами AgNO_3 и бромидов; 5 — трехходовой кран; 6 — шприцы на 100 мл; 7 — толкающие стержни; 8 — скользящая нарезка (смазка, несущая нарезку 8, и мотор, передвигающий ее, не показаны); 9 — прямоугольные зубчатые колеса, скользящие внутри 8 и перемещающие зубчатую (не показана); 10 — лист с прорезью, направляющий движение зубчатых реек; 11 — потенциометр, регулирующий скорость мотора 12; 13 — гибкий привод от мотора 12 и мешалки 1.

метрический метод контроля, предложенный Н. А. Перфиловым с сотрудниками [36] и описанный ниже.

Изготовленные эмульсии имели следующие характеристики:

РА 1950 г. — регистрировала протоны до 20 Мэв. Концентрация AgBr в сухом слое 85—88%. Микрорекристаллы эмульсии весьма неоднородны по своим размерам.

РБ 1950 г. — регистрировала протоны до 40 Мэв. Средний размер проявленных зерен 0.55 ± 0.2 мк. Концентрация AgBr в сухом слое 80%.

Чувствительность эмульсии повышалась гиперсенсibilизацией в 6% водном растворе триэтанолamina.

РБ 1951 г. — регистрировала электроны с энергией 130—150 кэв. Эта эмульсия содержала в рецепте йодид калия и бромид кадмия. Повышение чувствительности достигалось введением второго созревания в течение 9 часов и купанием в 20% растворе триэтанолamina.

S — регистрировала частицы всех энергий. Следы частиц с минимальной ионизацией регистрировались с плотностью 28 зерен на 100 мк. Средний размер микрорекристаллов эмульсии 0.2 мк.

Рецепт эмульсии:

Раствор А: AgNO₃ — 36 г,
H₂O — 56 мл
Раствор В: KBr — 26.69 г,
KJ — 0.36 г, CdBr₂ — 0.53 г,
H₂O — 42 мл
Раствор С: желатина
№ 2659 — 7.2 г, H₂O — 70 мл,
глицерин — 50 мл

Эмульсификация 35 мин., первое созревание 1 мин., промывка декантацией через 30 мин. в течение 4.5 часа.

Повышение чувствительности осуществлялось введением золотохлористоводородной кислоты совместно с роданидом и тиосульфатом натрия и проведением второго созревания в течение 3 часов при 50°. Сенсibilизирующие добавки вводились в следующих количествах: H₂SO₄ — $0.35 \cdot 10^{-4}$ М/кг, NaCNS — $0.62 \cdot 10^{-2}$ М/кг и Na₂S₂O₃ — $0.32 \cdot 10^{-4}$ М/кг эмульсии.

D — дискриминационная эмульсия. Эта эмульсия готовится так же, как и эмульсия S, но не сенсibilизируется золотом.

Двухструйный метод синтеза ядерных эмульсий был использован также Маркоцким [37]. Его эмульсии, как и эмульсии Иени, содержали ионы кадмия, но не бромид кадмия, а нитрат.

Рецепт эмульсии следующий:

Раствор А: AgNO₃ — 22.5 г, H₂O — 50 мл
Раствор В: KBr — 19 г, Cd(NO₃)₂ крист. — 1 г, H₂O — 50 мл
Раствор С: желатина — 8 г, H₂O — 100 мл

Температура растворов А и В 20°. Температура раствора С 40°. Растворы А и В вводились в раствор С последовательными порциями по 5 мл. Физическое созревание проводилось 50 мин. в избытке 3.2 г KBr. Затем эмульсия студенилась и промывалась 8 часов. Перед поливом в эмульсию вводился пластификатор, дубитель и 0.15 г KBr.

Эмульсия Маркоцкого четко регистрировала следы α-частиц и протонов при незначительной величине вуали.

В дальнейшем Маркоцкий [38] для синтеза ядерных эмульсий с однородными микрорекристаллами применил комбинированный метод синтеза: трехрастворным методом была получена высокодисперсная высококонцентрированная эмульсия, которая затем подвергалась физическому созреванию до достижения заданной средней величины зерен; при этом применялось дополнительное количество высокодисперсной эмульсии.

Рецепт изготовления высокодисперсной эмульсии типа Липпмана:

Раствор А: желатина — 5.5 г, Cd(NO₃)₂ — 1.0 г, этиловый спирт — 10 мл, H₂O — 60 мл (температура 38°)
Раствор В: AgNO₃ — 25.0 г, H₂O — 51.0 мл (температура 25°)
Раствор С: KBr — 17.3 г, KJ — 0.5 г, H₂O — 51.0 мл (температура 25°)

К раствору А при интенсивном перемешивании 1.5 мл вводился раствор С, затем — 3 мл раствора В, затем 3 мл раствора С и далее растворы В и С вводились в раствор А поочередно.

Зародышевая эмульсия изготовлялась следующим образом.

К 50 мл эмульсии при 50° через 35 мин. созревания добавлялось 5 мл 5% аммиака, через 130 мин. созревания к эмульсии добавлялось все оставшееся количество эмульсии, затем через 135 сек. вводилось еще 7 мл 5% аммиака и через 300 сек. эмульсия нейтрализовалась 11 мл раствором лимонной кислоты 1 : 2. После созревания эмульсия студенилась, промывалась и плавилась при 50°; рВг эмульсии доводилось до 3.6. Для повышения чувствительности перед поливом в эмульсию вводилось 5 мл спиртового раствора 1-фенил-2-метил-3,5-бисдиметиламинотириазолинидида. Физическое созревание эмульсии осуществлялось как в избытке ионов брома при рВг=1 и 3.8, так и при небольшом избытке ионов серебра с последующей добавкой KBr. При рВг=3.8 образуются кристаллы, имеющие кубическую форму; при понижении рВг наблюдаются кристаллы шарообразной формы и при дальнейшем снижении рВг появляются кристаллы в виде октаэдров.

Применение такого метода изготовления эмульсии, как полагают авторы, имеет ряд преимуществ, которые заключаются в следующем: 1) возможность достижения любой заранее заданной средней величины кристаллов; 2) малая вуаль при сравнительно высокой чувствительности и 3) малая зависимость результата от качества применявшихся желатин.

Кубаз [39, 40] при изготовлении ядерных эмульсий двухструйным методом использовал рецепт Иени, но внес в него некоторые изменения.

Рецепт эмульсий следующий:

Раствор А: желатина — 3.5 г, H₂O — 60 мл
Раствор В: H₂O — 23 мл, KBr — 7.8 г, NH₄Br — 5.8 г, NH₄J — 0.5 г и 10% раствор CdBr₂ · 4H₂O — 7 мл
Раствор С: AgNO₃ — 20 г, H₂O — 30.0 мл

Температура 45°, время эмульсификации 28—30 мин. В образующую эмульсию вводилось 1 г желатин и затем через 10 мин. 1.5 г (NH₄)₂CO₃, после 15-минутного первого созревания эмульсия студенилась, разрезалась и промывалась 14 часов. Промытая эмульсия плавилась, затем в нее вводилось 2 мл глицерина, 2 мл раствора хромовых квасцов и 2 мл 1% раствора 5-метил-7-гидрокси-1,3,4-триазолинидида (использовался спирто-водный раствор 1 : 1).

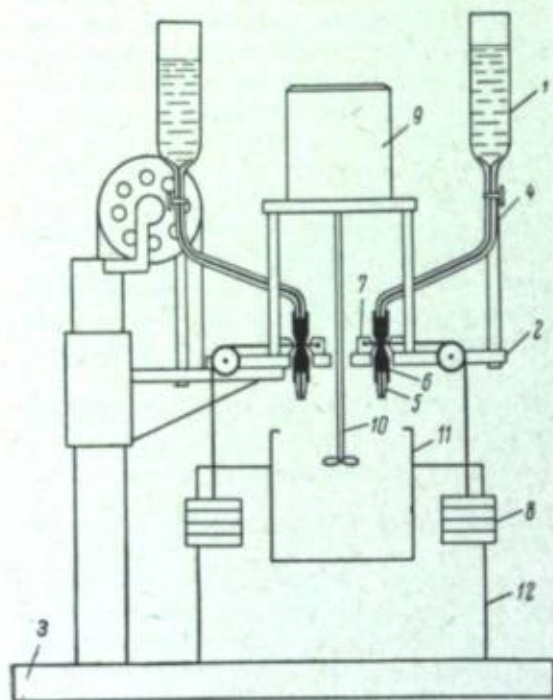


Рис. 6. Схема капельного дозатора для синтеза ядерных эмульсий, сконструированного О. П. Григорьевым и Л. И. Шур.

1 — стеклянные дозаторы для растворов AgNO₃ и KBr; 2 — подвижной пропитки; 3 — рабочий столик; 4 — капиллярные трубки дозаторов; 5 — индикаторы; 6 — резиновые впадины; 7 — подвижная планка, регулирующая частоту выхода капель из дозатора; 8 — съемный груз; 9 — мотор проволочной мешалки; 10; 11 — стакан с раствором желатин; 12 — термостат.

Эмульсии изготавливались на трех сортах желатин: быстрой, медленной и инертной. В изготовленных на этих сортах желатин эмульсиях дополнительно исследовалась сенсibilизация 1-фенил-2-метил-3,5-биспарадиметиламиностирилпиразолинийодидом и раствором аминифталгидразина с триэтаноломином. Автором установлено, что наилучшая регистрация следов α -частиц достигалась при использовании быстрой активной желатин. В качестве эффективного сенсibilизатора для ядерных эмульсий предложен аминифталгидразин.

Рецептура и технология первых эмульсий, изготовленных Кубалом [40] на основе двухструйного метода, не опубликована. Это эмульсии N-4, чувствительные к α -частицам, и N-21 — более высокодисперсные, чувствительные к протонам до 20 Мэв. Проявление эмульсий осуществлялось в проявителе ID-19.

В Страсбургском университете двухструйный метод был использован Симоном [41]. При синтезе применялся следующий рецепт:

Раствор А: AgNO_3 — 30 г, H_2O — 50 мл
Раствор В: KBr — 21 г, H_2O — 50 мл
Раствор С: желатин — 6 г, H_2O — 100 мл, спирт — 15 мл

В раствор С при температуре 50° и сильном перемешивании вливалось 1 или 2 мл раствора В. Затем при контроле объемов сливались растворы А и В. Симон применил для подачи растворов специальное автоматическое приспособление, основанное на принципе сообщающихся сосудов. Скорость перемешивания 250 об./мин., в начале синтеза и затем незначительно увеличивается к концу осаждения. После осаждения эмульсия студенилась и промывалась проточной водой в течение 8 часов. Затем эмульсия плавилась при 40° и в нее вводили различные сенсibilизирующие вещества. Авторы применяли сенсibilизацию тиосульфатом натрия и раствором сероводорода, восстановительную сенсibilизацию хлористым оловом, сенсibilизацию золотом.

Полученные Симоном эмульсии регистрировали следы α -частиц и низкоэнергичные протоны. Концентрация AgBr составляла 84%. Тормозная способность эмульсии по отношению к воздуху примерно 1750. Коэффициент усадки от 2.6 до 2.7.

Говэн и Себаун [42] использовали двухструйный метод эмульсификации для изготовления хлоросеребряных эмульсий.

Рецепт эмульсии:

Раствор А: AgNO_3 — 3.53 М — 30 мл
Раствор В: NaCl — 3.53 М — 30 мл
Раствор С: желатин — 3.8 г, H_2O — 50 мл

Для синтеза использовалась медленная желатин.

Время эмульсификации 30 мин. В процессе эмульсификации проводился потенциометрический контроль концентрации ионов серебра. Эмульсификация осуществлялась при определенной величине $p\text{Ag}$. После эмульсификации эмульсия студенилась, промывалась декантацией через 45 мин., проводилось всего две промывки в дистиллированной воде при низкой температуре и перемешивании. После плавления перед поливом вводился пластификатор и дубитель (глицерин и хромовые квасцы).

Полученные хлоросеребряные эмульсии хорошо дискриминировали протоны от α -частиц даже в конце пробега. Использование хлоросеребряных эмульсий представляет интерес, когда изучаются ядерные реакции на ядрах, промежуточных между легкими и тяжелыми, в данном случае на ядрах Cl .

В 1957 году в Калифорнийском университете Оливером [43] по методу Демерса были получены эмульсии, чувствительные к частицам с минимальной ионизацией. Эти эмульсии регистрировали следы релятивистских

однозарядных частиц с плотностью 14 зерен на 100 мк при проявлении амидоловым проявителем.

Хе Цзе-хуэй [44] синтезировала ядерные эмульсии на основе рецепта Хельга и Иени. Повышение чувствительности эмульсий производилось солями золота. С целью получения эмульсий с воспроизводимыми свойствами автором был изучен процесс эмульсификации и установлено определенное соотношение времен сливания растворов бромидов и нитрата серебра. Изготовленные эмульсии типа Хэ-2 и Хэ-3 регистрировали протоны до 50 Мэв. Содержание AgBr по весу в этих эмульсиях было равно 83%. Эмульсия типа Хэ-2 изготавливалась загруженной бором или литием.

Подобные же эмульсии были синтезированы в Пекинском университете Лу Цзу-инь [23]. Эти эмульсии были названы Я-2 и Я-3 и регистрировали α -частицы и низкоэнергичные протоны. После сенсibilизации ТЭА или золотом эмульсии регистрировали электроны с энергией соответственно до 0.1 и 0.3 Мэв. Медвецкий и Польстер [45] на основе эмульсии Хельга и Иени изготовили эмульсию Forte p/22. Эти авторы пришли к выводу, что для ядерной эмульсии необходима наиболее вязкая и высокоактивная желатин. По их данным, при эмульсификации ядерных эмульсий следует использовать температуру не выше 40 – 42° , так как при более высоких температурах возникала значительная вуаль. Лучшие результаты при синтезе были получены при $p\text{H} = 7.1$ – 7.2 . Для повышения чувствительности был использован краситель 1-фенил-2-метил-3,5-биспарадиметиламиностирилпиразолинийодид в сочетании с триэтаноломином. Полученные эмульсии содержали 80.65% AgHal в сухом слое; желатин 14.65%; глицерина 2.86%. Влажность эмульсии была 2.35%. Чувствительность эмульсии Forte p/22 такая же, как и у эмульсии С-2 фирмы Илфорд.

Нарат и Хейман [46] при изготовлении эмульсии для ядерных исследований также использовали рецепт, аналогичный рецепту Иени, но для концентрирования эмульсии применили осаждение твердой фазы.

Рецепт эмульсии:

Раствор I: желатин 4.6 г, H_2O — 60 мл, 6-нитробензамидазол — 1 мл, $\text{KBr}(2\text{N})$ — 0.2 мл
Раствор II: $\text{AgNO}_3(2\text{N})$ — 58.8 мл
Раствор III: $\text{KBr}(2\text{N})$ — 56.5 мл, $\text{KJ}(2\text{N})$ — 2.3 мл

Сливание растворов II и III в I проводилось при постоянной скорости под давлением азота. В процессе эмульсификации применялся потенциометрический контроль, при этом использовалась система из электродов $\text{Ag}-\text{AgCl}$. Продолжительность эмульсификации 40 мин., после чего эмульсия подвергалась коагуляции метанолом при быстром перемешивании и температуре 5° . Полученный осадок промывался декантацией и плавился при 40° , после чего добавляли 1–3 мл NH_4OH и проводили 5-минутное созревание. После созревания в эмульсию вводилась уксусная кислота для нейтрализации аммиака, затем эмульсия подвергалась студениению, промывалась 2 часа проточной и дистиллированной водой. Перед поливом в эмульсию добавляли глицерин, хромовые квасцы и сенсibilизатор, который был использован Иени [32]. Этот сенсibilизатор не только повышает чувствительность, но и обладает антивуализирующим действием.

Чувствительность получаемой эмульсии зависит от физического созревания. Если физическое созревание проводится с малым количеством аммиака, то образующиеся микрокристаллы эмульсии обеспечивают лучшую дискриминацию между α -частицами и тритонами. Созревание при больших концентрациях аммиака приводит к образованию более крупных кристаллов и к большей чувствительности. Такие эмульсии регистрируют быстрые электроны при незначительной величине вуали (примерно 3 зерна в 1000 мк²).

Из вышесказанного следует, что почти все ядерные эмульсии, синтезированные в условиях избытка ионов брома, имеют сравнительно крупные микрокристаллы. Исключение составляют эмульсии Демерса, они более высокодисперсны, но имеют низкую чувствительность по сравнению с более крупнозернистыми ядерными эмульсиями.

3. Метод синтеза фотографических эмульсий в избытке ионов серебра

В 1949 г. Н. А. Перфиловым с сотрудниками [47] на основе трехрастворного метода впервые был осуществлен синтез ядерной эмульсии при наличии избыточной концентрации нитрата серебра в момент эмульсификации. В результате была получена весьма высокодисперсная эмульсия, регистрирующая α -частицы и низкоэнергичные протоны. Этот эксперимент открыл новые технологические возможности проведения синтеза не только ядерных, но и светочувствительных эмульсий, так как ранее все фотографические эмульсии (кроме эмульсий для слоев с видимым почернением) изготавливались добавлением нитрата серебра к раствору, содержащему избыток растворимой галогенной соли.

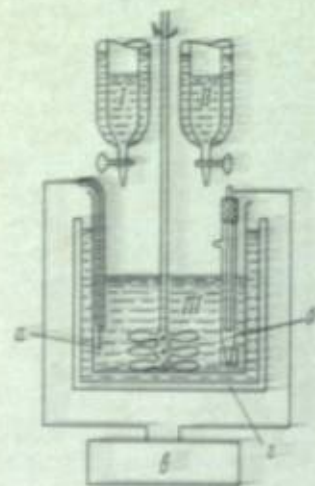


Рис. 7. Схема процесса эмульсификации особомелкозернистых ядерных эмульсий (Н. А. Перфилов, Н. Р. Новикова, Е. М. Прокофьева).

I и II — бюретки с растворами AgNO_3 и KBr ; III — станин с раствором индикатора; б — серебряный электрод; г — кадмиевый электрод; д — пленочный электрод; е — термометр.

В настоящее время Н. А. Перфиловым с сотрудниками [48] на основе этого метода разработаны особомелкозернистые эмульсии с различной чувствительностью от осколочной до релятивистской. Этот метод обеспечивает получение эмульсии с более высокой плотностью зерен и следах релятивистских частиц, чем при использовании других методов. Рецепт и технология приготовления эмульсии:

Раствор А: 60-процентный раствор AgNO_3
 Раствор В: 40-процентный раствор KBr с добавкой KI 2,5; 5; 7,5 мол.%, по отношению к AgNO_3 или 35-процентный раствор NH_4Br с добавкой 2,5 мол.% $\text{SiBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 Раствор С: 3,34-процентный раствор желатины
 Раствор D: 16-процентный раствор KBr или NH_4Br

При синтезе суммарный объем растворов А и В должна быть равной объему раствора С, что составляет 83% по весу. Если проводится синтез эмульсии, содержащей синиец, тогда в растворе А до 30% AgNO_3 замещается $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, а в растворе В проводится замена эквивалентного количества NH_4Br на Na_2SO_4 . Температура синтеза эмульсий 48°. Время эмульсификации выдерживается постоянным для любого объема и равно 30 мин. для синцевоосеребряной эмульсии, 45 мин. для ПР-2 и 36 мин. при изготовлении всех остальных сортов особомелкозернистых эмульсий.

Для проведения эмульсификации и первого созревания в строго определенных условиях применяется постоянный потенциометрический контроль. В процессе синтеза эмульсии потенциометрический контроль был использован впервые именно при изготовлении особомелкозернистых ядерных эмульсий, так как применение визуального контроля за изменением объема растворов AgNO_3 и брома создавало возможность значительных отклонений от оптимальных условий. При смешении растворов AgNO_3 и бромидов в желатиновом растворе происходит образование микрокристаллов AgBr , при этом потенциал системы изменяет свое значение в зависимости от концентрации ионов серебра. Регистрирующим элементом

поступления растворов бромидов и AgNO_3 устанавливается определенное соотношение концентраций ионов серебра и бромидов в реакционной среде. Схема аппаратуры для синтеза эмульсии представлена на рис. 7. При эмульсификации поддерживается разность потенциалов от 0,3 до 0,42 в ($p\text{Ag}=4,2-2,5$ в зависимости от сорта изготавливаемой эмульсии) с отклонением до 0 в. ($p\text{Ag}=9,3$) через каждые 4 мин. (рис. 8). Затем проводится 20-минутное первое созревание (10 мин. в избытке ионов серебра, 10 мин. в избытке ионов брома при $p\text{Ag}=10,5-11,2$). Скорость вращения механической мешалки во время эмульсификации и первого созревания от 120 до 200 об./мин.

После созревания эмульсия подвергается студению, промывке и плавлению. Для получения фотослоев низкой чувствительности эмульсия

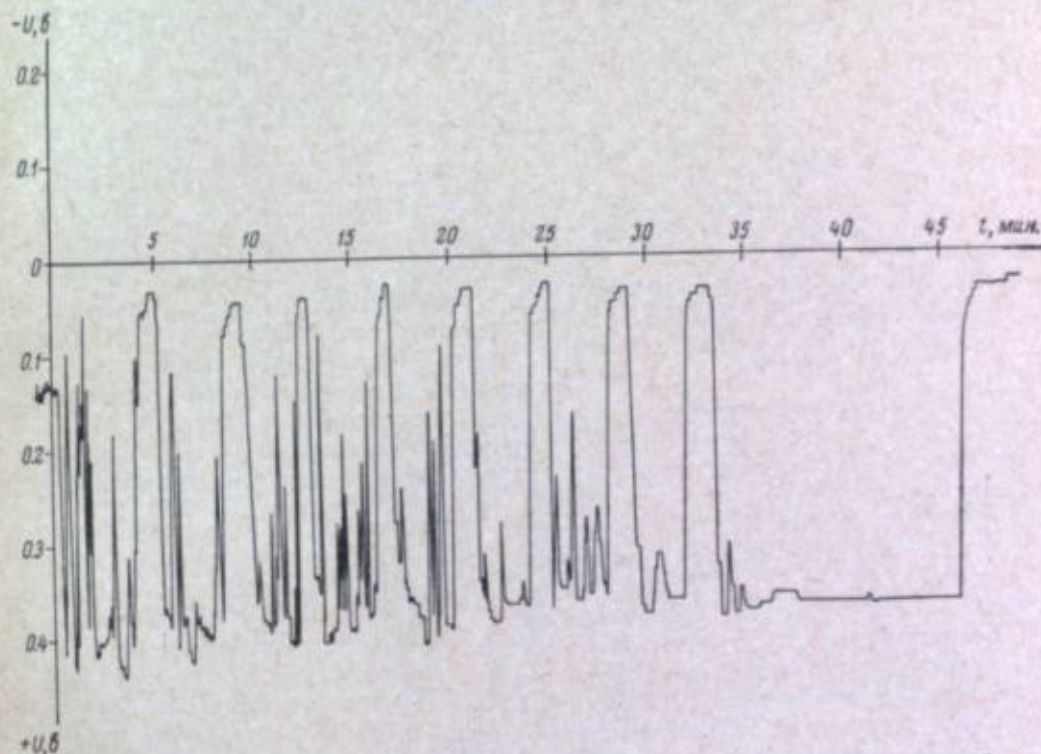


Рис. 8. Изменение потенциала при эмульсификации особомелкозернистых эмульсий. Запись произведена при помощи автоматического самопишущего потенциометра ЭПВ-51, нулевая точка которой смещалась посторонней в. д. с.

поливается на пластинки сразу же после этих процедур. Для получения фотослоев высокой чувствительности расплавленная эмульсия подвергается сенсibilизации золотохлористоводородной кислотой совместно с роданидом и тиосульфатом натрия в кислой среде и химическому созреванию при температуре 46°. Затем эмульсия может быть полита на пластинки. Перед поливом в эмульсию вводится дубитель, пластификатор и стабилизатор.

Типы эмульсий:

П-9₀ — («осколочная») эмульсия низкой чувствительности, регистрирует частицы с большими ионизационными потерями: многозарядные ионы, осколки деления, α -частицы с энергией 20—30 Мэв и соответственно протоны 1—2 Мэв. В этой эмульсии можно хорошо различать следы осколков деления, α -частицы и протоны и надежно дискриминировать следы легких и тяжелых осколков. Средний размер микрокристаллов

зависит от содержания йодида и равен 0.04—0.06 или 0.08 мк. На рис. 9 представлены кривые распределения микрокристаллов AgHal по размерам в этой эмульсии.

П-9_а — («чувствительная») эмульсия средней чувствительности, регистрирует протоны до 50 Мэв. Эта эмульсия отличается от П-9_б тем, что подвергается второму созреванию, перед которым вводится сенсibilизирующий раствор. В этой эмульсии можно визуально различить одно- и двухзарядные частицы вплоть до остаточных пробегов 15—20 мк [49]. Средний размер микрокристаллов равен 0.04; 0.06 и 0.08 мк и зависит от содержания йодида.

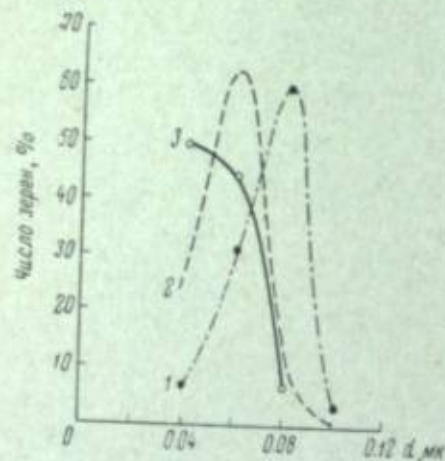


Рис. 9. Кривые распределения микрокристаллов AgHal в эмульсии типа П-9. Концентрация AgI, мол. %: 1 — 2.5; 2 — 5; 3 — 7.5.

П-9_б — («релятивистская») эмульсия высокой чувствительности, регистрирует все частицы. Следы релятивистских однозарядных частиц регистрируются с плотностью 60 зерен на 100 мк. Повышение чувствительности осуществляется методом двухступенчатой сенсibilизации (золото и триэтанолламин). Качество эмульсии данного типа улучшается, если вместо бромида калия при ее изготовлении используется бромид аммония. В этой эмульсии 0.06—0.08 мк.

Средний размер микрокристаллов в ПР — («релятивистская») также регистрирует частицы всех энергий. Следы релятивистских частиц в результате двухступенчатой сенсibilизации регистрируются с плотностью 60 зерен на 100 мк. Эта эмульсия готовится на бромиде аммония с добавкой CdBr₂ · 4H₂O. Поскольку из состава эмульсии ПР йодид серебра исключен, эта эмульсия может давать хорошие результаты в опытах при низких температурах. В работе [50] было установлено, что при температуре 75° К относительная чувствительность этой эмульсии равна 75%. На рис. 10 представлены кривые распределения микрокристаллов по размерам в эмульсии ПР и в G-5 фирмы Илфорд.

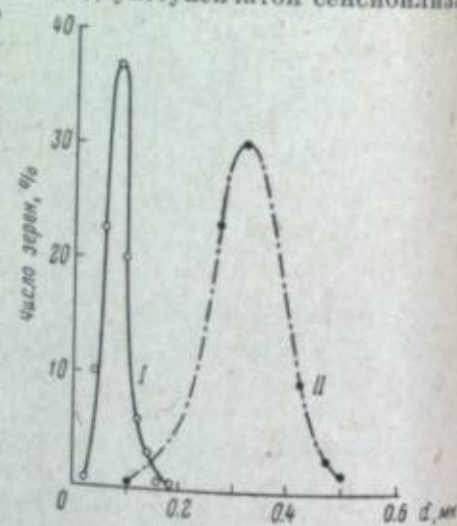


Рис. 10. Кривые распределения микрокристаллов AgHal по размерам в эмульсии. I — ПР; II — G-5 фирмы Илфорд.

ПР-2 — («релятивистская») мелкозернистая эмульсия регистрирует следы релятивистских электронов с плотностью 40—45 зерен на 100 мк. В отдельных случаях возникает необходимость исключения второй ступени сенсibilизации вследствие значительного сокращения сроков сохранения эмульсии. Эмульсия используется без дополнительного очувствления в растворе триэтанолламина и в основном предназначается для изготовления бесподложечных эмульсионных камер и для целей автордиографии. Средний размер микрокристаллов 0.12—0.14 мк. Эмульсия обладает хорошей сохраняемостью и малой регрессией следов. По сравнению

с эмульсией L₄ фирмы Илфорд этот сорт обладает значительными преимуществами: при наличии почти одинакового среднего диаметра микрокристаллов средняя плотность зерен в следах релятивистских частиц и относительный разброс в плотности зерен более высокий. На рис. 11 представлена кривая распределения по размерам микрокристаллов AgBr эмульсии ПР-2.

ПС — эмульсия содержит в своем составе свинцовую соль в виде сульфата свинца до 30%. В результате сенсibilизации золотом эмульсия регистрирует электроны до 20 кэв, после гиперсенсibilизации ТЭА чувствительность эмульсии повышается до регистрации релятивистских электронов.

ПВ — бромйодосеребряная особомелкозернистая эмульсия, наполненная вольфрамом. Введение вольфрама проводится смешением ядерной эмульсии с отдельно приготовленным золем CoWO₄, так как это соединение имеет малую растворимость, но хорошо растворяется при фиксировании. Эмульсия регистрирует протоны до 150 Мэв и надежно дискриминирует следы осколков деления, α-частицы и протоны при содержании CoWO₄ до 45% к весу сухого слоя.

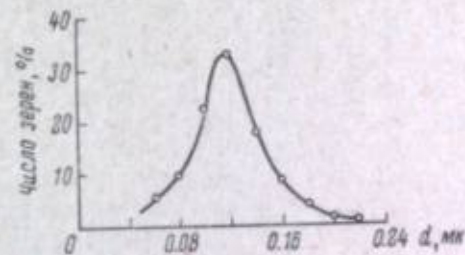


Рис. 11. Кривая распределения микрокристаллов по размерам в эмульсии ПР-2.

Отношение концентраций ядер серебра и вольфрама

$$\frac{n_{AgBr}}{n_W} = 4.56.$$

Особомелкозернистые эмульсии обладают значительными преимуществами перед более крупнозернистыми ядерными эмульсиями, а именно большей дискриминирующей способностью, низкой чувствительностью к рентгеновским и γ-лучам. Использование их позволяет с большой точностью производить измерения углов между следами частиц при ядерном расщеплении и при многократном рассеянии одной частицы. Вследствие соизмеримости размеров микрокристаллов с длиной волны видимого света слои прозрачны к длинноволновой части видимой области спектра, в результате чего в ряде случаев возможен просмотр пластинок непосредственно после проявления. При этом исключается стадия фиксирования, которая приводит к значительным деформациям слоя.

Важные преимущества представляет применение особомелкозернистых ядерных эмульсий для целей автордиографии. Это связано в первую очередь с увеличением линейного участка зависимости плотность почернения — логарифм экспозиции при уменьшении размеров микрокристаллов AgBr. Совершенно ясно, что чем больше возможный диапазон экспозиции, тем лучше может быть исследовано распределение радиоэлемента в исследуемом образце при контактной радиографии. В случае следовой радиографии мелкозернистые эмульсии позволяют также исследовать более мелкие детали объекта. Кроме того, повышенная дифференцирующая способность мелкозернистых эмульсий позволяет с успехом использовать их в нейтронной радиографии при определении содержания и распределения урана в образцах.

Метод синтеза, предложенный Н. А. Перфиловым и сотрудниками, воспроизведен Оливером [51], Синомом [52], Ахматов и Даль-Иенсеном [53].

Оливер изготовил эмульсию, аналогичную по размерам микрокристаллов и по чувствительности особомелкозернистой эмульсии средней чувствительности типа П-9_а. Сенсibilизация этих эмульсий проводилась введением триэтанолламина. При изготовлении этих эмульсий Оливер ис-

следовал три различных типа желатин и проводил синтез при различных значениях pAg . Он обнаружил, что высокодисперсные микрокристаллы образуются в очень узкой области значений pAg .

На рис. 12 представлена кривая изменения потенциала в процессе эмульсификации, полученная Оливером при синтезе эмульсии. Подобные эксперименты были проведены также Симоном.

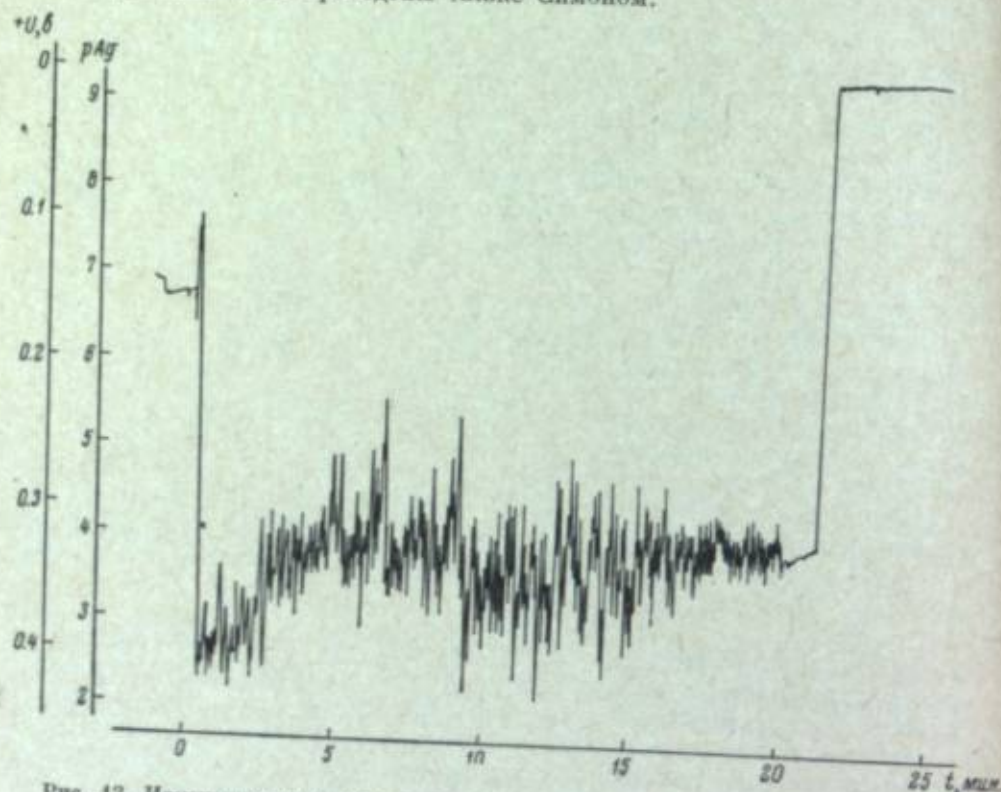
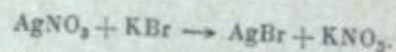


Рис. 12. Изменение потенциала в процессе эмульсификации ядерной эмульсии, изготовленной Оливером.

4. Диффузионный метод синтеза фотографических эмульсий

Ю. А. Кракау [54] был предложен метод диффузионной эмульсификации, основанный на обычной для процесса эмульсификации реакции двойного обмена



Изготовление фотослоев происходит следующим образом: раствор желатин поливают на стеклянные пластинки и студуют, затем их помещают в охлажденный до $8-10^\circ$ раствор $AgNO_3$, который диффундирует в гель. Далее пластинки помещают в раствор KBr , в результате чего образуется $AgBr$. Автор подчеркивает, что проведение диффузии в обратном порядке приводит к образованию $AgBr$ преимущественно на поверхности желатинового геля вследствие более быстрой диффузии KBr по сравнению с $AgNO_3$.

После окончания диффузии пластинки промывают проточной водой в течение 2—3 часов. Затем эмульсия снимается со стекла, в нее вводят KBr до значения $pBr = 2,7-2,8$, расплавляют и выдерживают около 20 часов при $32-33^\circ$ в расплавленном виде, после чего эмульсию сливают с осевших на дно агрегатов и подвергают химическому созреванию, поливу и сушке.

Оптимальные условия диффузионной эмульсификации были получены при использовании 2M растворов KBr и $AgNO_3$ в течение 5 мин. в 3-про-

центный желатиновый гель толщиной примерно 0,8 мм. В этих условиях были изготовлены эмульсии, содержащие в сухом слое 85% $AgBr$. Для получения однородных по размерам микрокристаллов в желатину перед студением вводят 0,07 г эритрозиона на 1 л раствора желатинны.

Полученные эмульсии имеют весьма малую чувствительность, так как процессы эмульсификации и созревания протекают при низких температурах. Эти эмульсии могут регистрировать следы α -частиц от Po^{210} . Для получения эмульсии средней чувствительности, регистрирующей протоны, применяются химическое созревание и сенсibilизация золотохлоридо-водородной кислотой совместно с роданидом и тиосульфатом натрия.

Весьма оригинальный способ для получения высокодисперсных ядерных эмульсий диффузионным методом был предложен Коломером [55] во Франции. При синтезе таких эмульсий исходным продуктом является серебро в коллоидном состоянии, которое затем бромруется и таким образом превращается в $AgBr$. Используемое коллоидное серебро представляет собой синеватый порошок с металлическим отблеском и содержит 70—72% металлического серебра и 28—30% различных белковых веществ животного происхождения (альбуминов), которые вводятся в качестве защитного вещества для стабилизации коллоида. При растворении в воде порошок дает коллоидный раствор, окрашенный в темно-коричневый цвет. Для изготовления эмульсии серебро используется в виде гидрозоля со средним диаметром зерен 0,008 мк. Зерна размером более 0,015 мк удаляются продолжительным центрифугированием (30 мин. при 6400 об./мин.).

Изготовление эмульсии осуществляется следующим образом.

Приготавливается 10% раствор желатинны при 35° , и при перемешивании в него вливается 5% раствор коллоидного серебра. Используются следующие соотношения: а) 6 мл $H_2O + 0,6$ г желатинны, б) 45 мл 5% коллоидного раствора серебра.

После перемешивания смесь поливается на стекло с предварительно нанесенным подслоем. На пластинку размером 9×12 см наносится 10 мл такого раствора и 20 мл желатино-серебряного раствора.

Пластинки типа TCS изготавливаются следующим образом.

Слой из коллоидного серебра подвергается набуханию в дистиллированной воде в течение нескольких минут, затем бромруется в течение трех часов при 18° для слоев в 60 мк. В качестве раствора для бромирования используется раствор: $KBr - 4$ г, $CuSO_4 - 4$ г, уксусная кислота — 0,05 мл, $H_2O - 100$ мл, $pH = 2,95$. После бромирования пластинки промываются в проточной воде в течение 12 часов и сушатся. Полученные пластинки дополнительно сенсibilизируются ТЭА. Эмульсия регистрирует α -частицы полония с очень мелкими зернами.

Пластинки типа TCS-2a. Этот тип эмульсии изготавливается так же, как и предыдущий, но бромирование осуществляется бромной водой, а не KBr . После бромирования проводится промывка проточной водой в течение 4 часов. Промывка заканчивается в 2% водном растворе глицерина в течение 30 мин. Просушенные пластинки хранятся в холодильнике при 4° . Перед облучением пластинки сенсibilизируются в 6% растворе ТЭА в течение 15 мин., затем споласкиваются дистиллированной водой для предохранения от вуалирования поверхности. Проявление осуществляется при 18° в течение 15 мин. в проявителе ID-19 с концентрацией 1 : 3. Фиксирование осуществляется в 30% растворе тиосульфата натрия при разбавлении 1 : 3. Эмульсия TCS-2a регистрирует следы α -частиц от Po^{210} . Протоны эмульсия не регистрирует, поскольку в этой эмульсии имеется большой избыток ионов Br^- .

Пластинки типа TCS-2p. Изготовление этого типа эмульсии отличается от предыдущих и осуществляется таким образом. После бромирования бромной водой пластинки промываются в течение 1 часа проточной

водой. Затем пластинки подвергаются длительной промывке для удаления растворимых продуктов. Промывка заканчивается в 2% растворе глицерина, после чего пластинки высушиваются. Хранение осуществляется в холодильнике при 4°. Сенсибилизация осуществляется в двух растворах; в растворе аммиака, затем пластинки споласкиваются в дистиллированной воде и подвергаются гиперсенсибилизации в 6% растворе ТЭА, после чего вновь подвергаются споласкиванию в дистиллированной воде и сушатся. Очувствленная эмульсия также может храниться в холодильнике при 4°. Микрокристаллы этих эмульсий имеют размеры 0.03 мк.

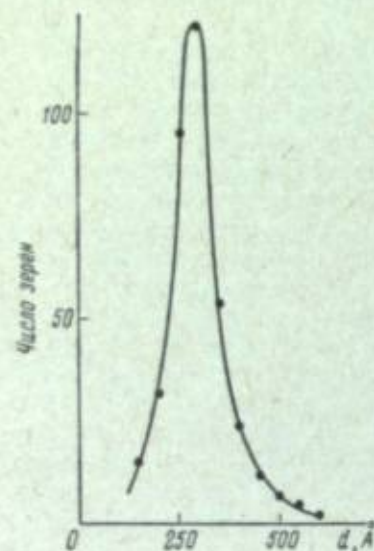


Рис. 13. Кривая распределения микрокристаллов по размерам в эмульсии, полученной Каломером диффузионным методом.

Кривая распределения микрокристаллов этой эмульсии представлена на рис. 13. Сохраняемость эмульсии 20 дней, в дальнейшем появляется вуаль, хотя способность к регистрации частиц сохраняется. Регрессия в эмульсии довольно большая; через 15 дней α -частицы регистрируются с разрывами.

5. Эмульсии, изготавливаемые различными фирмами

Технология изготовления фирменных ядерных эмульсий не опубликована. Исходя из сообщений Уоллера о том, что эмульсии фирмы Ильффорд типов от А до G-5 изготавливаются «нормальным» методом, отличным от метода Демерса, и на основании распределения микрокристаллов AgBr в этих эмульсиях по величине и форме Демерс [29] делает вывод, что эмульсии фирмы Ильффорд синтезируются по аммиачному методу с вполне определенной концентрацией йодида, сенсибилизируются золотом и подвергаются вто-

рому созреванию, которое тщательно контролируется.

Фирмой Ильффорд изготавливаются эмульсии, получившие свое название в алфавитном порядке от А до L.

Наибольший спрос находят следующие типы эмульсий, выпускаемые фирмой:

C_2 — средний размер микрокристаллов 0.16 мк, регистрирует протоны до 50 Мэв, соответственно α -частицы до 1500 Мэв;

D_1 — средний размер микрокристаллов 0.12 мк, регистрирует только осколки деления;

E_1 — средний размер микрокристаллов 0.14 мк, регистрирует протоны до 20 Мэв, соответственно α -частицы до 400 Мэв;

G_6 — средний размер микрокристаллов 0.26 мк, регистрирует протоны до 30 Мэв и α -частицы до 500 Мэв;

G_8 — средний размер микрокристаллов 0.26 мк, регистрирует все частицы. Следы релятивистских частиц регистрируются с плотностью 26 зерен на 100 мк пробега;

K_2 — средний размер микрокристаллов 0.21 мк, регистрирует все заряженные частицы. Следы релятивистских частиц регистрируются с плотностью 26 зерен на 100 мк. На рис. 14 представлена кривая распределения микрокристаллов данной эмульсии;

L_4 — средний размер микрокристаллов 0.13 мк, регистрирует все заряженные частицы. Следы релятивистских частиц регистрируются

с плотностью 25 зерен на 100 мк. На рис. 14 представлена кривая распределения микрокристаллов этой эмульсии.

Содержание AgBr в сухом слое всех эмульсий фирмы Ильффорд равно 83%. Фирма поставляет пластинки C_2 и E_1 , загруженные литием (16 мг на $см^2$) и бором (23 мг на $см^2$). Изготавливаются также эмульсии G-5, разбавленные желатиной. Содержание AgHal в этом случае по объему может быть следующим: 50, 35, 23 и 13% [56].

Из ядерных фотоэмульсий, изготавливаемых в США фирмой Истман-Кодак, наибольшее распространение получили следующие эмульсии:

NTC — средний размер микрокристаллов 0.1—0.3 мк, регистрирует α -частицы до 10 Мэв;

NTA — размер микрокристаллов 0.2—0.3 мк, регистрирует протоны до 10 Мэв;

NTB — размер микрокристаллов 0.2—0.3 мк, регистрирует протоны до 150 Мэв;

NTB-3 — размер микрокристаллов 0.2—0.3 мк, регистрирует все частицы.

Содержание AgHal в сухом слое эмульсий, изготовленных этой фирмой, составляет 85—86% по весу. По-видимому, для увеличения чувствительности эмульсий, изготовленных фирмой Истман-Кодак, применяются оптические сенсибилизаторы [28].

В Японии фотоэмульсии для ядерных исследований изготавливаются фирмой Фудзи-фильм [57, 58]. В настоящее время известны следующие эмульсии этой фирмы:

ET-2E — регистрирует протоны до 20 Мэв. Концентрация в сухом слое 71%;

ET-6B — регистрирует протоны до 200 Мэв. Концентрация AgHal в сухом слое 80%;

ET-7A — регистрирует все частицы. Следы релятивистских электронов регистрируются с плотностью 25—40 зерен на 100 мк. Средний размер микрокристаллов 0.24 мк (измерение по методу Ловеленда — 0.53 $мк^2$). Вуаль 0.1—5.0 зерен в 1000 $мк^2$. Концентрация AgBr в сухом слое 83.5%.

Проявление эмульсий фирмы Фудзи осуществляется в проявителе ID-19 или в амидоловом проявителе с бисульфитом.

Фотоэмульсии для ядерных исследований освоены также фирмой Орво (бывш. Агфа) [59] в Германской Демократической Республике. Эта фирма изготавливает фотоэмульсии следующих типов:

K-2 — эмульсия средней чувствительности, регистрирует низкоэнергичные электроны;

K-3 — эмульсия типа K-2, но наполненная бором;

K-4 — эмульсия типа K-2, наполненная литием.

Следует отметить, что из большого количества ядерных эмульсий, синтезируемых в различных институтах, широкое распространение в СССР приобрели лишь эмульсии, разработанные в НИКФИ К. С. Богомоловым с сотрудниками, и особомелкозернистые эмульсии, разработанные в Радиовом институте Н. А. Перфиловым с сотрудниками.

Ниже приводится сводная таблица, в которой указаны характеристики релятивистских ядерных эмульсий, полученных разными авторами в различное время. Из таблицы видно, что релятивистская чувствительность обеспечивается всеми методами, кроме диффузионного. Эмульсии, синтезированные диффузионным методом, регистрируют лишь протоны

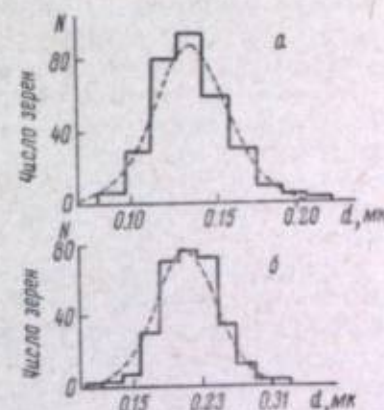


Рис. 14. Кривые распределения микрокристаллов AgHal в эмульсиях $L_4(a_4)$ и $K_2(b_2)$ фирмы Ильффорд.

средних энергий. Из анализа приведенных в настоящем обзоре рецептов различных ядерных эмульсий и данных таблицы можно видеть, что в основном изготавливаются бромйодосеребряные и бромосеребряные эмульсии. Часто в рецепты эмульсий вводится нитрат или бромид кадмия. Ряд авторов [16, 48] отмечает, что при синтезе безаммиачных фотографических эмульсий лучшие регистрационные характеристики достигаются при замене бромида калия на бромид аммония. Повышение чувствительности ядерных эмульсий обычно осуществляется следующими сенсibiliзирующими веществами: солями золота, красителем 1-фенил-2-метил-3,5-бисдиметиламинотриэтилпиразолиниййодидом и триэтаноламином. Применение метода сенсibilизации эмульсии солями золота обеспечивает высокую чувствительность к заряженным частицам и хорошую воспроизводимость результатов. Наиболее высокая чувствительность обеспечивается методом двухступенчатой сенсibilизации с очувствлением эмульсии золотом при синтезе и последующей гиперсенсibilизацией триэтаноламином непосредственно перед облучением. Этот метод, разработанный для повышения чувствительности особомелкозернистых ядерных эмульсий, в настоящее время нашел широкое применение [33, 60, 61].

Из таблицы видно, что при сенсibilизации золотом эмульсий, полученных различными методами, наиболее высокая величина плотности зерен в следах релятивистских электронов достигается в эмульсии ПР-2, синтезированной в избытке ионов серебра при постоянном потенциометрическом контроле.

Метод синтеза в избытке ионов серебра обеспечивает получение высокодисперсных и однородных по размерам микрокристаллов эмульсий с хорошей сохраняемостью свойств во времени при высокой чувствительности к заряженным частицам. Указанный метод синтеза фотографических эмульсий по сравнению с другими технологически более прогрессивен, так как позволяет автоматизировать весь процесс изготовления эмульсии. Некоторые ядерные эмульсии, методы синтеза которых указаны в обзоре, в настоящее время не применяются, и их рассмотрение интересно лишь с исторической точки зрения. Не используются эмульсии, синтезированные в избытке ионов брома безаммиачным двухрастворным способом, и некоторые эмульсии, изготовление которых производилось безаммиачным трехрастворным методом.

В настоящее время продолжают исследования, направленные на совершенствование регистрационных и механических свойств ядерных эмульсий. Фотографические эмульсии, используемые для решения некоторых задач, должны обладать высокой дисперсностью и высокой чувствительностью микрокристаллов. Высокодисперсные эмульсии позволяют с большей точностью определять природу и энергию заряженных частиц. Более высокая чувствительность индивидуальных микрокристаллов эмульсии существенна при использовании фотографических слоев в условиях низких температур, при длительном экспонировании, при значительном интервале между облучением и проявлением слоя, когда из-за регрессии плотность зерен в следах релятивистских частиц значительно падает, а также для увеличения эффективности регистрации и прослеживания частиц с помощью приборов автоматического просмотра. Поэтому с целью улучшения регистрационных характеристик работы эмульсионеров должны быть направлены на уменьшение размеров микрокристаллов ядерных эмульсий и увеличение плотности зерен в следах релятивистских частиц.

Создаются новые способы эмульсификации [38, 55] и сенсibilизации [62]. Улучшение механических характеристик эмульсий осуществляется полной или частичной заменой желатины синтетическими полимерами [29, 63].

Характеристики ядерных эмульсий релятивистской чувствительности

Условия синтеза	Автор эмульсии	Год создания эмульсии	Обозначение эмульсии	Тип эмульсии по составу	Средний размер микрокристаллов эмульсии, мк	Метод сенсibilизации	Плотность зерен в следах релятивистских электронов, число зерен/100 мк
I. Метод синтеза в избытке ионов брома							
Аммиачный двухрастворный метод.	Богомолов, Сиротинская, Дебердеев, Уварова.	1950	Р-НИКФИ	Бромйодосеребряная.	0,28	Сенсibilизация солями золота.	30
То же.	Лу Цау-ань, Сян Хал-чен, Лю Вей-чан.	1960	Я-4	Бромйодосеребряная.	0,28	То же.	30
"	Сиротинская, Богомолов, Дебердеев.	1962	М-НИКФИ	Бромйодосеребряная.	0,14	"	30
Безаммиачный двухрастворный метод.	Самойлович.	1950	Тип V	Бромйодосеребряная (при синтезе применяются бромид и йодид калия).	0,3	"	21
То же.	Самойлович.	1953	Тип VI	Бромйодосеребряная (при синтезе использовался бромистый аммоний).	0,3	"	34-36
Безаммиачный трехрастворный метод.	Яени.	1951	—	Бромосеребряная с кадмием.	0,3	Сенсibilизация красителем 1-фенил-2-метил-3,5-бисдиметиламинотриэтилпиразолиниййодидом, вводимым в эмульсию перед поливом.	Данные не опубликованы.
То же.	Демерс.	1953	—	Бромосеребряная.	0,08	Сенсibilизация триэтаноламином, вводимым в эмульсию перед поливом.	12-16
"	Оливер.	1957	—	Бромосеребряная.	0,08	То же.	14

Таблица (продолжение)

Условия синтеза	Автор эмульсии	Год создания эмульсии	Обозначение эмульсии	Тип эмульсии по составу	Средний размер микрокристаллов эмульсии, мк	Метод сенсibilизации	Плотность зерен в слоях, содержащих электроны, число зерен/100 мк
Безаммиачный трех-растворный метод.	Жданов, Шур.	1959	Тип S	Бромйодосеребряная с кадмием.	0,2	Сенсibilизация солими золота.	28
То же.	Нарат, Хейман.	1959	—	Бромосеребряная.	~ 0,3	Сенсibilизация красителем 1-фенил-2-метил-3,5-бисдиметил-ампостирилираво-либодидом, водным и эмульсионным перед подливом.	Данные по опубликованы.
	Маркоцкий.	1962	—	Бромйодосеребряная с кадмием.	0,3	То же.	30
II. Метод синтеза в наптыке ионов серебра							
Безаммиачный трех-растворный метод при постоянном потенциометрическом контроле.	Перфилов, Новоикова, Прокофьева.	1957	ПР	Бромосеребряная с кадмием (при синтезе использовался бромид аммония).	0,08	Двухступенчатая сенсibilизация солими золота и триэтанол-аминном.	60
То же.	Перфилов, Новоикова.	1960	ПР-9	Бромйодосеребряная (при синтезе применяются бромид и йодид калия).	0,06	То же.	60
	Перфилов, Новоикова, Захаров.	1960	ПР-2	Бромосеребряная с кадмием (при синтезе использовался бромид аммония).	0,12	Сенсibilизация солими золота.	45

ЛИТЕРАТУРА

- [1] M. Blau, J. Phys. Rad., 1934, 5, 61; M. Blau, H. Wambacher, Phot. Kor., 1934, 5, 31; H. J. Taylor, J. Univ. Bombay, 1935, 2, 70.
- [2]* E. Schopper, Phys. Z., 1939, 40, 22; M. Shapiro, Phys. Rev., 1942, 61, 115; S. Tambyrino, Phys. Rev., 1946, 69, 35.
- [3] S. T. Tsien, P. Güer, Cah. Phys., 1943, 14, 61.
- [4] L. Myssovsky, A. Tchischov, Z. Phys., 1927, 44, 408.
- [5] H. Taylor, V. D. Dabholkar, Proc. Ind. Ac. Sci., 1936, 3A, 265; T. Wilkins, Phys. Rev., 1938, 54, 783.
- [6] E. Schopper, Naturwiss., 1937, 25, 557; M. Shapiro, Phys. Rev., 1942, 61, 115.
- [7] H. Wambacher, Z. wiss. Phot., 1939, 38, 39; B. Choudhuri, Trans. Bose Res. Inst. Calcutta, 1942, 15, 29; J. B. Webb, Phys. Rev., 1948, 74, 511; D. L. Livesey, D. H. Wilkinson, Proc. Roy. Soc., 1948, 195A, 123.
- [8] H. Yagoda, Nucleonics, 1949, 4, 5, 134.
- [9] P. Demers, Can. J. Res., 1947, 25A, 223.
- [10] K. Lark-Horowitz, Comm. APS, 1939.
- [11] W. Knowles, P. Demers, Phys. Rev., 1947, 72, 536; J. LaPalme, P. Demers, Phys. Rev., 1947, 536.
- [12] A. P. Jdanov, J. Phys. Rad., 1935, 6, 233; А. П. Жданов, Тр. Радиенного института, 1937, 3, 7; А. П. Жданов, ДАН СССР, 1940, 28, 2, 109.
- [13] R. W. Berriman, Nature, 1948, 161, 432; 1948, 162, 922; Phot. J., 1949, 89B, 121; W. F. Berg, Rep. Progr. Phys., 1948, 11, 248; J. Phot. Sci., 1953, 1, 41, 54.
- [14] C. Waller, Z. wiss. Phot., 1955, 5, 434.
- [15] К. С. Богомолов, А. А. Сиротинская, М. Ю. Дебердеев, В. М. Уварова, Тр. НИКФИ, 1957, 11, 73.
- [16] Д. М. Самойлович, Дисс. ИАЭ АН СССР, 1956.
- [17] Н. А. Перфилов, Н. Р. Новикова, Е. И. Прокофьева, Атомная энергия, 1953, 4, 45.
- [18] C. Danguy, Sci. et ind. phot., 1962, 67, 1.
- [19] К. С. Богомолов, А. А. Сиротинская, М. Ю. Дебердеев, В. М. Уварова, Тр. НИКФИ, 1957, 11, 58; А. А. Сиротинская, К. С. Богомолов, Тр. НИКФИ, 1957, 11, 66; К. С. Богомолов, А. А. Сиротинская, М. Ю. Дебердеев, В. М. Уварова, Тр. НИКФИ, 1957, 11, 73; К. С. Богомолов, М. Ю. Дебердеев, А. А. Сиротинская, В. М. Уварова, Тр. НИКФИ, 1957, 11, 87.
- [20] A. A. Sirotninskaja, K. S. Bogomolow, M. I. Deberdeiev, IV Internationales Kolloquium über Korpuskularphotographie, München, 1962, 215.
- [21] V. M. Ouyarova, V. A. Mulytseva, Photographie Corpusculaire II, Les presses Universitaires de Montreal, 1959, 115.
- [22] W. Markocki, Photographie Corpusculaire II, 1959, 59, Les presses Universitaires de Montreal.
- [23] Лу Цзу-нь, Сми Хан-чен, Лю Вей-чан. Ядерная фотография, Тр. III Междунар. совещания, 1962, 142.
- [24] Н. А. Перфилов, Е. И. Прокофьева, Н. Р. Новикова, Тр. РИАН, 1959, 4, 268.
- [25] И. В. Федорова, В. И. Феоктистов, Медицинская радиология, 1961, 7, 73.
- [26] Ф. Л. Бурмистров. Точная фотография, М.—Л., 141, 1939.
- [27] В. Н. Carroll, J. Chem. Educ., 1931, 8, 2341.
- [28] P. Demers, Canad. J. Res., 1947, 25A, 223.
- [29] P. Demers, Ionographie, 1958, Les presses Universitaires de Montreal, 87.
- [30] P. Demers, Canad. J. of Phys., 1954, 8, 538.
- [31] P. Demers, A. Schwerin, Photographie Corpusculaire I, Strasbourg, 1958, 145; I. Demers, P. Demers, Photographie Corpusculaire II, Les presses Universitaires de Montreal, 1959, 102.
- [32] W. Hälg, L. Yeny, Helv. Phys. Acta, 1948, 21, 131.
- [33] L. Yeny, Photogr. Sensitivity (Ed. J. W. Mitchell), Butterworths Sc. Publ. London, 1951, 266.
- [34] Л. И. Шур. Дисс. РИАН, 1959.
- [35] О. П. Григорьев, Л. И. Шур, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1960, 5, 223.
- [36] Н. А. Перфилов, Е. И. Прокофьева, Н. Р. Новикова, Тр. РИАН, 1956, 7, 257.
- [37] J. W. Markocki, Wiadomosci Chemiczne, 1952, 6, 2.
- [38] J. W. Markocki, IV Internationales Kolloquium über Korpuskularphotographie, München, 1962, 2, 13.

* Ссылки [2-11] цитир. по книге P. Demers, Ionographie, 1958, Les presses Universitaires de Montreal [29].

- [39] J. Kubal, *Czechoslovak J. of Phys.*, 1955, 5, 49.
 [40] J. Kubal, *Czechoslovak J. of Phys.*, 1954, 4, 243.
 [41] F. Simon, C. R., 1955, 241, 1546; F. Simon, *Photographie Corpusculaire II*, Les presses Universitaires de Montreal, 1959, 251; F. Simon, *Dissertation*, L'Université de Strasbourg, 1958.
 [42] H. Gauvin, W. Sebaoun, C. R., 1957, 244, 1489; *Sci. et ind. phot.*, 1958, 29, 128.
 [43] A. Oliver, *Photographie Corpusculaire I*, Les presses Universitaires de Montreal, 1958, 196.
 [44] Хе Цзе-хуэй, *Материалы совещания по методике толстослойных фотоэмульсий*, ОИЯИ, 1957, 1, 3.
 [45] L. Medveerky, A. Polster, *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungarica*, 1957, 8, 211.
 [46] A. Narath, G. Heimann, *Photographie Corpusculaire II*, Les presses Universitaires de Montreal, 1959, 106.
 [47] Н. А. Перфилов, Н. И. Герлинг, Е. И. Прокофьева, *Тр. РИАН*, 1957.
 [48] Н. А. Перфилов, Н. Р. Новикова, Е. И. Прокофьева, *Атомная энергия*, 1958, 4, 45; Н. А. Перфилов, Е. И. Прокофьева, Н. Р. Новикова, О. В. Ложкин, В. Ф. Даровских, В. Ф. Денисенко, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1960, 5, 262.
 [49] О. В. Ложкин, *Ж. экспер. и теорет. физ.*, 1957, 32, 208.
 [50] В. А. Беляков, М. Т. Козлова, В. А. Свиридов, К. Д. Толстов, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1959, 4, 427.
 [51] A. Oliver, *Photographie Corpusculaire II*, Les presses Universitaires de Montreal, 1959, 79.
 [52] F. Simon, *J. Phys. Rad.*, 1961, 22, 792.
 [53] I. Ahmad, Dahl-Jensen, *IV Internationales Kolloquium über Korpuskularphotographie*, München, 1962, 2, 11.
 [54] Ю. А. Кракау, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1961, 6, 345.
 [55] I. Colomer, *Sci. et ind. phot.*, 1960, 31, 1.
 [56] А. Бокетти, С. Диллора, С. Полк, Л. Скарси, *Ядерные эмульсии*, Физматгиз, 1961.
 [57] K. Imaeda, M. Kazuno, S. Fugisawa, J. Koseki, A. Miyachi, J. Takao, *Photographie Corpusculaire II*, Les presses Universitaires de Montreal, 1959, 109.
 [58] К. В. Чибисов, К. С. Богомолов, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1958, 3, 314.
 [59] К. Айзербек, *Материалы совещания по методике толстослойных фотоэмульсий*, ОИЯИ, 1957, 1, 1.
 [60] К. С. Богомолов, И. А. Рудицкая, И. Ф. Разоренова, А. А. Сиротинская, Е. П. Добросердова, *Тр. НИКФИ*, 1959, 32, 5.
 [61] А. Гарэн, Г. Фараджи, *Ядерная фотография*, Тр. III Междунар. совещ., Изд. АН СССР, 1962, стр. 147.
 [62] А. П. Жданов, А. Л. Картужанский, Л. И. Шур, *Ядерная фотография*, Тр. III Междунар. совещ., Изд. АН СССР, 1962, стр. 150.
 [63] Н. В. Аносова, Т. А. Калликина, В. А. Мальцова, А. А. Павлова, В. М. Уварова, *Ядерная фотография*, Тр. III Междунар. совещ., Изд. АН СССР, 1962, стр. 116.

В. Л. ЗЕЛИКМАН, В. А. ДМИТРИЕВА

ГЛАВНЕЙШИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОНКОСЛОЙНЫХ КИНОФОТОПЛОНОК

Преимущества тонкослойных кинофотопленок, которые несколько лет назад привлекли внимание нашей научно-фотографической и кинотехнической общественности [1], в данное время можно считать общепризнанными. Последнее время как у нас [2], так и за рубежом [3] основное общее направление совершенствования кинофотопленок связано с увеличением эмульсионного слоя, что подтверждается непрерывным увеличением ассортимента такого рода тонкослойных пленок различного назначения (например, Адокс—Доку [4], NP-15 Орво (бывш. Агфа) (ГДР) [5], Агепе ФФ, Агепе (орто), Агепан Агфа (ФРГ), новые комплекты отечественных кинонегативных пленок «КН» и фотолюбительских «Фото» [6] и др.).

Тонкослойные пленки, имеющие толщину эмульсионного слоя в пределах от 4 до 12 мк, т. е. в среднем в 2—3 раза меньше обычной, имеют ряд преимуществ перед обычными пленками. Как известно [1], главные фотографические преимущества этих пленок связаны с увеличением резкости и разрешающей способности в связи с более плотной упаковкой микрокристаллов галогенида серебра в слое (низкое ρ^*) и сокращением пути прохождения рассеянного света до момента его поглощения [7]. Улучшение физико-механических и абразивных свойств тонкослойных пленок достигается уменьшением толщины наиболее хрупкого компонента многослойной системы — желатины [8] и одновременно приданием эмульсионному слою высокой степени задубленности (прочности, температуры плавления) с сохранением его пластичности.

По указанным выше причинам эксплуатационные свойства тонкослойных пленок также имеют преимущества (меньшая набухаемость, большая скорость сушки, меньшая хрупкость, большая абразивная устойчивость и др.). Такие пленки являются универсальными по условиям их химико-фотографической обработки: они могут использоваться как при обычных условиях машинной обработки, так и в различных скоростных процессах при повышенной температуре.

Тонкослойность кинофотопленок является перспективным направлением дальнейшего совершенствования всего пленочного ассортимента, так как облегчает возможность перехода на более тонкую триацетатную основу и на тонкую основу из синтетических полимеров (лавсан, поликарбонат и др.), обладающую, как известно, более высокими физико-механическими свойствами [9].

Рассмотрим некоторые главные особенности изготовления тонкослойных кинофотопленок.

Общим условием синтеза фотографических эмульсий для тонкослойных кинофотопленок является отказ от изжившей себя промывочной

схемы и использование схемы извлечения твердой фазы галогенида серебра в одном из ее вариантов (фугирование, сепарирование, седиментация, высаживание поверхностно-активными веществами, высаживание полимерами и привитыми желатинами, высаживание производными желатины, использование различных комбинированных способов) [10].

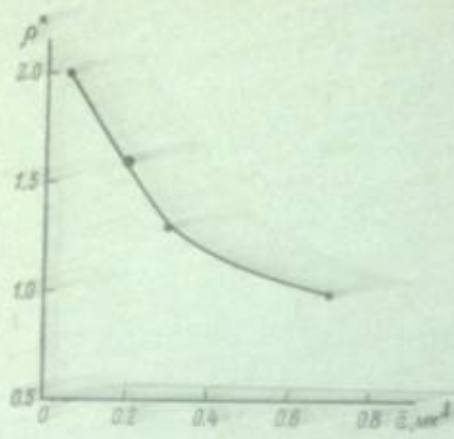


Рис. 1. Зависимость оптимальных значений ρ^* на показателе диффузионной резкости K_p от среднего размера λ микрокристаллов галогенида серебра безаммиачных кинонегативных эмульсий.

В связи с этим не только отечественные [10], но и некоторые зарубежные авторы [11] приходят к выводу, «что практика промышленности эмульсионных червяков устарела».

Извлечение твердой фазы создает практически неограниченную степень свободы в отношении объемной концентрации галогенида серебра и плотности его упаковки ρ^* независимо от условий первого созревания, вследствие чего обеспечиваются рассмотренные ранее преимущества формирования тонкослойных пленок из концентрированных по серебру эмульсий [11].

Кроме того, особенностями синтеза фотографических эмульсий с повышенной концентрацией галогенида серебра, как известно [12—14], являются малые конечные избытки щелочного галогенида [15] независимо от условий кристаллизации галогенида серебра (при избытке ионов брома или серебра [16]); минимально достаточное содержание эмульсионной желатины, исключившей одновременно и желатиной первого созревания, вследствие отсутствия добавочной желатины; сокращение объема эмульсии во втором созревании по сравнению с первым созреванием; возможность резкой стабилизации эмульсии органическими веществами в конце первого созревания, обоснованная ранее при разработке схемы подбора композиций желатин для аммиачных эмульсий [17] и др.

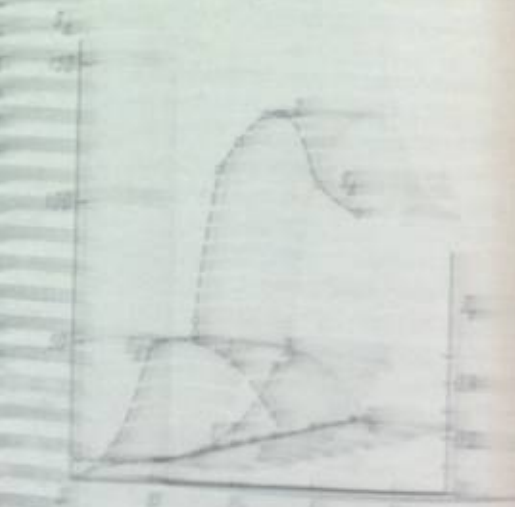


Рис. 3. Влияние оптической плотности D противоореальной прокраски основы нигроаном на показатель диффузионной резкости K_p тонкослойных кинонегативных пленок.

В качестве альтернативы особенностей химического созревания концентрированных по серебру эмульсий следует отметить следующие моменты оптимального и избыточного количества желатины, обеспечивающей достаточную вязкость эмульсии для ее осаждения на подложку, а также возможность использования в качестве стабилизатора органических веществ в конце первого созревания, обоснованная ранее при разработке схемы подбора композиций желатин для аммиачных эмульсий [17] и др.

Указанная зависимость выполняется в настоящее время еще не достаточно точно вследствие имеющихся неровностей поверхности триацетатной основы и неудовлетворительных условий применяемой технологии полива фотографических эмульсий. Поэтому исключительное значение должны иметь переход на экструзионные методы полива эмульсии [21, 22] и улучшение условий отлива триацетатной основы. Важное значение имеет вопрос противоореальной защиты тонкослойных кинофотопленок вследствие усиления ореола отражения с возрастанием плотности упаковки галогенида серебра, т. е. с уменьшением ρ^* [23]. В общем случае независимо от применяемого варианта противоореальной защиты² кривая поглощения противоореального слоя должна соответствовать кривой спектральной чувствительности эмульсионного слоя данной пленки, что особенно важно обеспечить в случае прокраски основы [18], не обеспечивающейся в процессе химико-фотографической обработки.

Во многих случаях для безаммиачных эмульсий целесообразна замена сенсibilизации роданидом золота, вводимым в начале второго созревания, на сенсibilизацию хлорным золотом как по обычной методике, так и в максимуме химического созревания (рис. 2); в последнем случае необходимая избирательность золотой сенсibilизации достигается при снижении температуры эмульсии на 4—5°.

Особенности формирования тонких эмульсионных слоев связаны с возможностью использования одной и той же концентрированной по серебру исходной эмульсии с низким ρ^* для изготовления различного ассортимента кинофотопленок данного уровня светочувствительности и зернистости в широких пределах требующихся значений коэффициента контрастности (от 0.5 до 3.0 и выше) [19]. Достигается это в результате изменения поверхностной концентрации («наноса») галогенида серебра и состава проявителя.

В связи с этим толщина воздушно-сухого эмульсионного слоя $h_{\text{вс}}$ и дозированный нанос серебра a , взаимосвязь которых учитывается известной зависимостью [1, 10]¹

$$h_{\text{вс}} = a(0.75\rho^* + 0.27),$$

становятся главнейшими факторами формирования градационных показателей тонкослойных пленок по сравнению с другими известными факторами [10].

Указанная зависимость выполняется в настоящее время еще не достаточно точно вследствие имеющихся неровностей поверхности триацетатной основы и неудовлетворительных условий применяемой технологии полива фотографических эмульсий. Поэтому исключительное значение должны иметь переход на экструзионные методы полива эмульсии [21, 22] и улучшение условий отлива триацетатной основы. Важное значение имеет вопрос противоореальной защиты тонкослойных кинофотопленок вследствие усиления ореола отражения с возрастанием плотности упаковки галогенида серебра, т. е. с уменьшением ρ^* [23]. В общем случае независимо от применяемого варианта противоореальной защиты² кривая поглощения противоореального слоя должна соответствовать кривой спектральной чувствительности эмульсионного слоя данной пленки, что особенно важно обеспечить в случае прокраски основы [18], не обеспечивающейся в процессе химико-фотографической обработки.

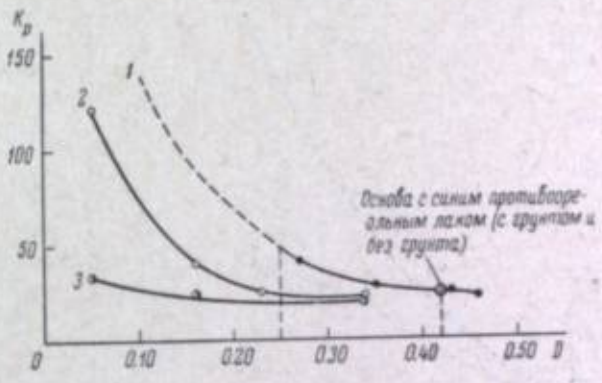


Рис. 3. Влияние оптической плотности D противоореальной прокраски основы нигроаном на показатель диффузионной резкости K_p тонкослойных кинонегативных пленок.
1 — $a \approx 0.06 \text{ мк}^2$, полито без грунта; 2 — $a \approx 0.3 \text{ мк}^2$, полито без грунта; 3 — $a \approx 0.3 \text{ мк}^2$, полито на особенно мелкозернистом грунте $a \approx 0.03 \text{ мк}^2$; заштрихованный кружок — $a \approx 0.06 \text{ мк}^2$, полито на том же грунте и без него, но на основе с «снятым» противоореальным лаком, с оптической плотностью прокраски около 2.0.

¹ Численные показатели данной зависимости получены при условии: удельный вес воздушно-сухой желатины при 16% влажности 1.34 (экстраполирован из данных [20] для удельного веса желатины при 13% влажности 1.37); удельный вес AgBr 6.47; наличие AgI не учитывалось.

² Прокраска основы, контрслон, лака, грунта, подслон и комбинированные способы; исключение составляют все «черные» противоореальные слои: сажевые, серебряные и др., обладающие высокой оптической плотностью.

Требующаяся оптическая плотность прокраски противоореальной основы зависит от среднего размера микрочастиц галогенида серебра \bar{a} (рис. 3) и возрастает с увеличением дисперсности эмульсии. Одновременно на рисунке показано исключительное сильное противоореальное влияние особомелкозернистого ($\bar{a} \approx 0.03 \text{ мк}^2$) грунта [18], выявляющееся по изменению коэффициента K_p только при недостаточной противоореальной прокраске основы или лака (рис. 3). Остальные функции грунта: изоляция эмульсионного слоя от подслоя основы с целью улучшения сохраняемости, уменьшение фотографического действия электроразрядов, корректирование характеристической кривой

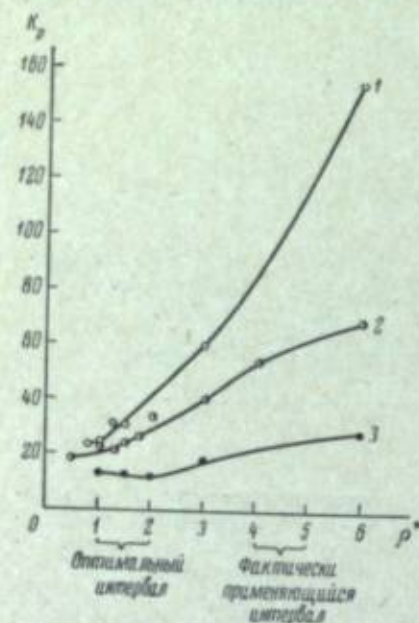


Рис. 4. Зависимость диффузионного коэффициента резкости K_p от ρ^* для кинонегативных безаммиачных пленок с различным размером микрочастиц.

1 — $\bar{a} \approx 0.7 \text{ мк}^2$; 2 — $\bar{a} \approx 0.3 \text{ мк}^2$; 3 — $\bar{a} \approx 0.06 \text{ мк}^2$.

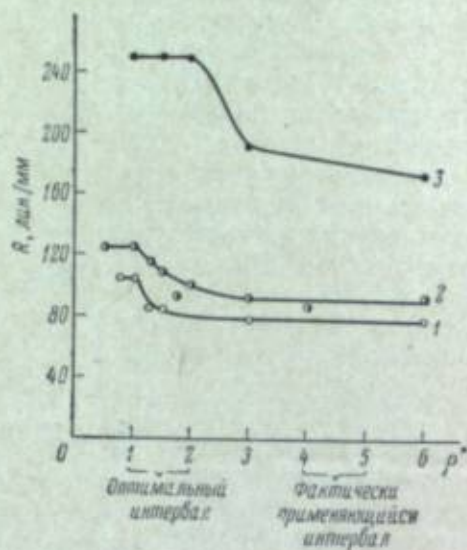


Рис. 5. Зависимость разрешающей способности R от ρ^* для кинонегативных безаммиачных пленок с различным размером микрочастиц.

1 — $\bar{a} \approx 0.7 \text{ мк}^2$; 2 — $\bar{a} \approx 0.3 \text{ мк}^2$; 3 — $\bar{a} \approx 0.06 \text{ мк}^2$.

почернений, нивелировка неровностей основы, усиление противоореального действия дополнительной прокраской грунта красителями, повышение резкости изображения, технологическое использование при диффузионных методах передачи различных компонентов — дубителей, активаторов, сенсibilизаторов [10] — в эмульсионный слой и др., — при изготовлении тонкослойных кинофотопленок также резко усиливают свое значение.

Функции защитного слоя в тонкослойных пленках также значительно расширены, что частично уже указывалось ранее [10, 12]. Кроме своего основного назначения — защиты эмульсионного слоя от фрикционных воздействий и повышения его абразивной устойчивости, — защитный слой в тонкослойных пленках выполняет еще ряд ответственных технологических функций. К таким функциям относятся: диффузионная передача в эмульсионный слой в процессе его формирования дубителей, активирующих веществ, оптических сенсibilизаторов и других компонентов эмульсионного слоя [10], что создает особые условия для эффективности их воздействия на физико-механические и фотографические свойства пленок. Кроме того, защитный слой в тонкослойных пленках обеспе-

чивает избирательность проявления, которая во многих случаях без его нанесения практически отсутствует [1, 10]. Защитный слой содействует также лучшей сохраняемости, создавая, кроме того, возможность введения в него с этой целью соответствующих дополнительных веществ.

Таким образом, роль вспомогательных слоев (противоореального, защитного, грунта) в тонкослойных пленках резко возрастает.

Вследствие пониженного содержания желатины в тонкослойных пленках уменьшается адгезионная прочность эмульсионного слоя, что должно компенсироваться энергичным дублированием и пластификацией или частичной заменой желатины на синтетические полимеры [1]. В результате этого эмульсионные слои тонкослойных пленок обладают прочностью и термостойкостью, превышающей соответствующие показатели обычных (толстослойных) пленок старого типа. Одновременно вследствие уменьшения толщины желатинового (эмульсионного) слоя хрупкость тонкослойных пленок понижается, а эксплуатационные свойства улучшаются [8]. Интенсивное дублирование тонкослойных пленок благоприятно сказывается и на зернистости проявленного изображения, повышая фотометрический эквивалент [24, 25].

Преимущество тонкослойных пленок (оптимальный интервал ρ^* от 1 до 2) по сравнению с обычными толстослойными кинонегативными пленками (интервал ρ^* от 4 до 5) можно видеть в отношении K_p на рис. 4 и в отношении разрешающей способности R на рис. 5.

Преимущества и универсальность тонкослойных негативных кинофотопленок («КН», «Фото») можно также проиллюстрировать на опытных пленках типа КН-1 и КН-2, изготовленных

Таблица 1
Фотографические и физико-химические показатели опытных тонкослойных кинонегативных пленок КН-1 и КН-2 на триацетатной противоореальной основе (проляпатель Аста-12; 20°)

Наименование пленки	Продолжительность проявления, мин.	$S_{0.01}$	γ	D_0	L	Относительная светочувствительность (%) за светофильтром			R , мм^{-1}	K_p , мк	$T_{\text{пл.}}$, °C	P_n , г	Сужающая толщина эмульсионного слоя, мк	Плотность лака, г/см^3
						ЖС-18	ОС-14	КС-14						
КН-1 (малой светочувствительности)	4	13	0.56	0.01	1.2	56	25	2.4	140	> 100	1500	7.5	3.4	
	6	19	0.68	0.02	1.5									
КН-2 (средней светочувствительности)	12	32	0.88	0.03	1.5	53	21	2.8	115	> 100	1500	9.0	4.7	
	4	35	0.63	0.03	1.2									
	6	48	0.68	0.06	1.5									
	12	90	0.70	0.09	1.65									

Примечание. ρ^* — основных эмульсионных слоев: пленки КН-1 $\rho^* \approx 2.0$ ($\delta \approx 0.06 \text{ мк}^2$), пленки КН-2 $\rho^* \approx 1.6$ ($\delta \approx 0.23 \text{ мк}^2$).

Влияние некоторых технологических факторов на эффект стоп-гаммы тонкослойных негативных кинофотоэмульсий, изготовленных по безаммиачной методике

Технологический фактор	Оценки характера влияния факторов на различные коэффициенты			
	K_T	K_S	K_{TS}	K_{TS}^*
Дубление некоторыми бифункциональными дубителями (Ду-653, мукохлорная кислота, хроматит и др.)	+	+	+	+
Увеличение толщины защитного слоя	0	+	+	+
Повышение рВг первого созревания в результате увеличения толщины защитного слоя	+	+	+	+
Повышение рВг второго созревания в смеси первого созревания	+	+	+	+
Увеличение продолжительности выдержки перед рВг (старения)	0	+	+	+
Дубление некоторыми бифункциональными дубителями (Ду-653, Ду-653, хромохроматит и др.)	0	+	+	+
Повышение продолжительности выдержки перед рВг	0	+	+	+
Повышение продолжительности выдержки перед рВг (старения)	0	+	+	+
Увеличение рВг первого созревания в смеси второго созревания	+	+	+	+

Примечание: + — усиление эффекта стоп-гаммы; 0 — без влияния; - — ослабление эффекта стоп-гаммы.

В технологических условиях старения пленки (табл. 2).

Известно, что в процессе старения киноэмульсий происходит изменение их состава, в частности, происходит окисление серебра, что приводит к образованию нерастворимых соединений. Это может повлиять на кинетику проявления. В работе [1] описаны методы определения коэффициентов кинетики проявления. В данной работе исследовано влияние различных факторов на кинетику проявления киноэмульсий, изготовленных по безаммиачной методике. Результаты исследования приведены в таблице 2. Как видно из таблицы, большинство факторов оказывают положительное влияние на кинетику проявления, что свидетельствует о необходимости тщательного контроля технологических параметров при изготовлении киноэмульсий. В частности, дубление бифункциональными дубителями, увеличение толщины защитного слоя, повышение рВг первого и второго созревания, а также увеличение продолжительности выдержки перед рВг способствуют усилению эффекта стоп-гаммы. Это объясняется тем, что эти факторы приводят к образованию более прочной и стабильной структуры пленки, что способствует более полному использованию фактической светочувствительности при ее обработке до заданной низкой гаммы.

случаев выявляется самопроизвольная тенденция таких пленок к эффекту стоп-гаммы. Вместе с тем следует считать, что для кинонегативных пленок желательно иметь наименьшее значение $\Delta \log S$, т. е. они должны обладать противоположным характером кинетики проявления, чем любительские фотобумаги. Характер кинетики проявления кинонегатива желательно выражать не одним общим показателем, каким является $\Delta \log S$ в отношении фотобумаг, а численно дифференцировать его применительно к изменению коэффициента контрастности и светочувствительности по отдельности, основываясь на кривых зависимости $\gamma = f(t_{sp})$ и $S = f(t_{sp})$.

Такой показатель кинетики проявления может в какой-то степени характеризоваться отношением соответствующих значений $S_{0,2}$ и γ при различных, условно принятых продолжительностях проявления в данном проявителе, отличающихся друг от друга, например, в 2 раза. Если принять в качестве таких продолжительностей проявления 12 и 6 мин., что, как показал опыт, наиболее обоснованно при использовании проявителя Агфа-12, то получаются соответствующие коэффициенты кинетики K_S и K_T . Отношение этих коэффициентов будет характеризовать суммарный коэффициент кинетики проявления: $K_{TS} = K_T : K_S$.

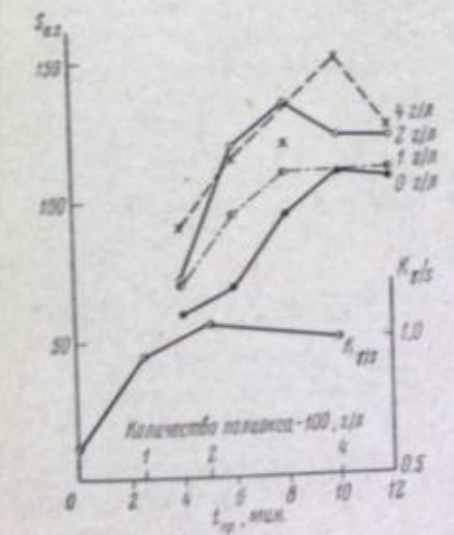


Рис. 7. Влияние полиэтиленгликоля (вещество полионс-100) на кинетику проявления одного из вариантов эмульсии КН-3 (проявитель Агфа-12, 20° С, $K_{T/12}$ вычислен для 12 и 6 мин. проявления).

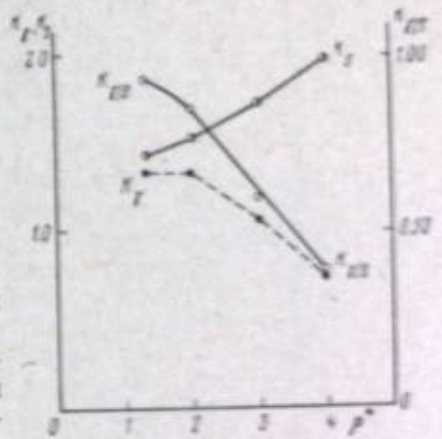


Рис. 6. Влияние рВг на кинетику проявления эмульсии КН-3 (все количество желатина введено до начала второго созревания).

Во всех случаях относительно большее значение K_T и K_{TS} и относительно меньшее значение K_S будут характеризовать более выгодные показатели кинонегатива по кинетике проявления, дающие возможность более полного использования фактической светочувствительности данной кинонегативной пленки при ее обработке до заданной низкой гаммы.

При использовании такой оценки мы исследовали влияние ряда технологических факторов на кинетику проявления тонкослойных кинонегативных пленок, изготовленных по безаммиачной методике. В результате анализа полученных данных (табл. 2), которые позднее будут описаны более подробно, выявлены факторы, содействующие, препятствующие или безразличные эффекту стоп-гаммы.

Эффекту стоп-гаммы (т. е. увеличению $\Delta \log S$) содействуют следующие технологические факторы: дубление некоторыми бифункциональными дубителями и их смесями (эпоксидный дубитель Ду-653, мукохлорная кислота, хроматит и др.), увеличение толщины защитного слоя, повышение рВг первого созревания за счет уменьшения сверхэквивалентного

избытка бромидов в первом растворе, введение в конце первого созревания «третьего серебра» (т. е. образование в самом конце первого созревания высокодисперсной фракции микрокристаллов бромида серебра).

Эффекту стоп-гаммы препятствуют следующие технологические факторы: понижение ρ^* (уменьшение толщины эмульсионного слоя при неизменной поверхностной концентрации серебра — рис. 6), введение в эмульсию полиэтиленгликолей (рис. 7), уменьшение концентрации (разбавление) проявляющего раствора, дублирование некоторыми трифункциональными дубителями и их смесями (триазинный дубитель Ду-801, флоро-формалин и др.), снижение поверхностной концентрации серебра («напоса»).

В условиях наших опытов остальные технологические факторы из числа изучавшихся не оказали однозначного влияния на характер кинетики проявления: подмешивание недозревшей эмульсии того же типа или особомелкозернистой эмульсии, введение при поливе некоторых компонент цветного проявления, увеличение содержания йодида в первом созревании, применение различных типов кинонегативных проявителей, а также значительное изменение характера кривой распределения микрокристаллов галогенида серебра по размерам в отношении среднего размера \bar{a} , дисперсии σ и коэффициента вариации C_v [10] (рис. 8 и табл. 3); не оказала также влияния на коэффициенты кинетики продолжительность хранения высокодублированных тонкослойных пленок.

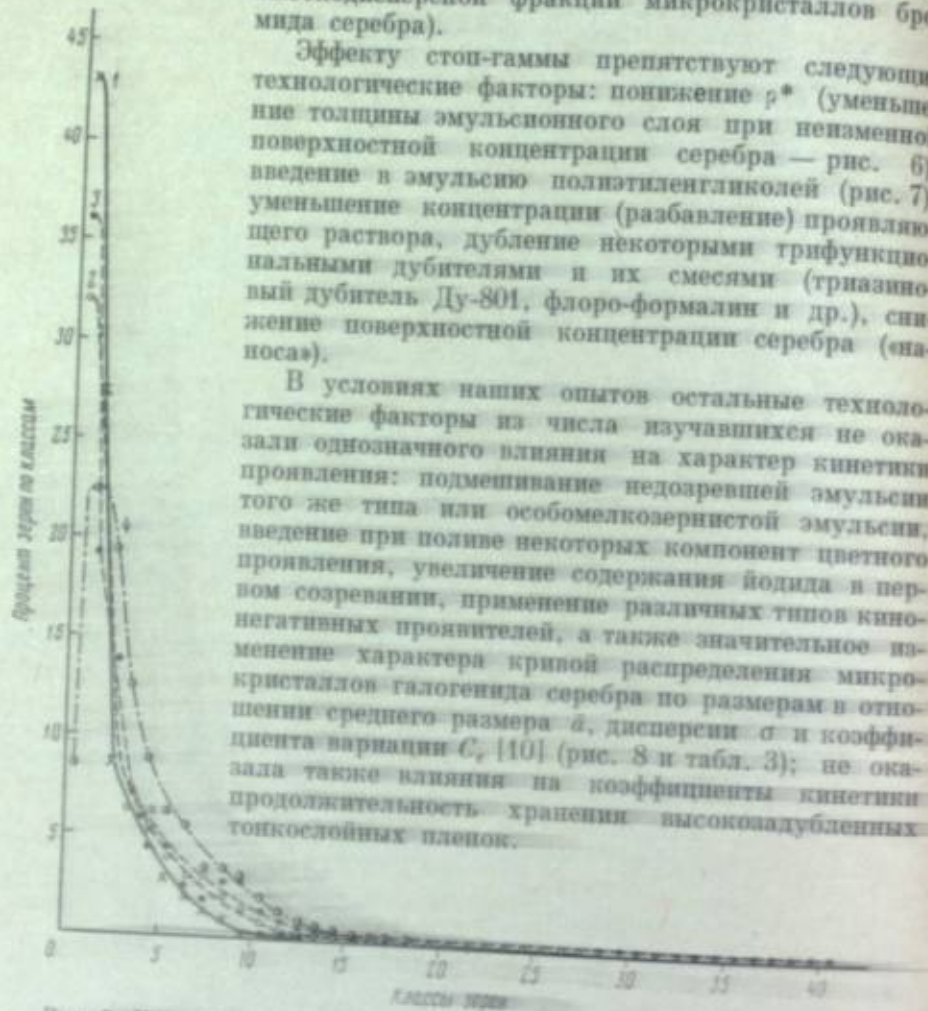


Рис. 8. Кривые распределения микрокристаллов галогенида серебра эмульсии КН-3 по размерам (лабораторные синтезы).

1 — первая эмульсионная 4 мин; $\bar{a}=0,33 \text{ мк}^2$; $\sigma=0,64 \text{ мк}^2$; 2 — первая эмульсионная 40 мин; $\bar{a}=0,36 \text{ мк}^2$; $\sigma=0,64 \text{ мк}^2$; 3 — первая эмульсионная 4 мин; вторая эмульсионная увеличена с 45 до 80 мин; $\bar{a}=0,39 \text{ мк}^2$; $\sigma=0,64 \text{ мк}^2$.

При этом было подтверждено выявленное ранее влияние некоторых технологических факторов на эффект стоп-гаммы ($\Delta \log S$) применительно

Таблица 3

Влияние granulометрических характеристик эмульсии на кинетику ее проявления (проявитель Агфа-12; 20°C; коэффициенты кинетики эмульсий для соотношения продолжительности проявления 12 и 6 мин.)

K_1	K_2	$K_{12} = K_1/K_2$	$\bar{a}, \text{ мк}^2$	$\sigma, \text{ мк}^2$	C_v
1,20	1,66	0,76	0,33	0,64	98,4
1,15	1,20	0,98	0,36	0,64	117,0
0,98	1,48	0,66	0,36	0,64	122,0
1,05	1,77	0,59	0,39	0,64	81,0

к фотобумажной эмульсии «Унибром» [26]. Было также косвенно подтверждено положительное влияние на этот эффект более строгого доведения фотографической эмульсии до максимума химического созревания, что имело место в отношении пленки КН-2 и КН-3 (один из вариантов) по сравнению с пленкой КН-1 при учете условий их сенсibilизации (раздельная — см. рис. 2 — или совместная химическая и золотая сенсibilизация). Одновременно было установлено, что некоторые дубители не только не ослабляют, а, наоборот, усиливают эффект стоп-гаммы (см. табл. 2).

Выявленное разнообразное влияние большого числа технологических факторов на характер кинетики проявления не поддается объяснению из чисто фотографических соображений, что предполагалось ранее [26], а требует также учета поверхностно-активных воздействий на поверхность микрокристаллов галогенида серебра и на их желатиновые оболочки и учета диффузионных воздействий, связанных с кинетикой поступления в эмульсионный слой проявляющего раствора и удаления из него продуктов окисления этого раствора.

Выводы

В работе рассмотрены некоторые главнейшие особенности синтеза концентрированных по серебру фотографических негативных эмульсий с малым содержанием желатинизатора, а также особенности формирования на основе указанных эмульсий тонкослойных кинофотопленок, пригодных для использования при скоростных методах химико-фотографической обработки.

Приведены данные о кинетике проявления таких тонкослойных негативных кинопленок (эффект стоп-гаммы) и данные о влиянии на этот эффект ряда технологических факторов.

Авторы выражают искреннюю признательность М. И. Барро, Ф. С. Шерман, С. В. Натансон, П. И. Логак, Л. Д. Севериновой и Е. Б. Кондратьевой, принимавшим личное участие в отдельных этапах данной работы, а также М. А. Гореловой, М. И. Дикалиной, А. А. Маркман и сотрудникам экспериментальной установки НИКФИ.

ЛИТЕРАТУРА

- В. Л. Зеликман, Техн. кино и телевид., 1960, 4, № 2, 9.
- В. Л. Зеликман, В. А. Дмитриева, Техн. кино и телевид., 1964, 8, № 3, 7.
- J. Neumann, Bild und Ton, 1963, 16, № 9, 281; 1963, 16, № 10, 314.
- Photo-cine Revue, 1962, № 12, 403.
- Bild und Ton, 1963, 16, № 1, 31.
- Н. В. Макаров, В. Л. Зеликман, А. О. Кондаччан, Техн. кино и телевид., 1964, 8, № 11, 6.
- И. Р. Протас, П. Х. Прусс, Ж. науч. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1961, 6, 294.
- И. М. Фридман, Физико-металлические свойства тонкослойных пленочных светочувствительных элементов, НИКФИ, 1944.
- И. В. Козлов, Полимеры в кинематографии и фотографии. Изд. «Искусство», М., 1960.
- В. Л. Зеликман, С. М. Левин, Основы синтеза и технологии фотографических эмульсий. Изд. «Искусство», 1960; Making and Coating Photographic Emulsions. The Focal Press, L.-N.Y., 1964.
- F. W. H. Mueller, Phot. Sci. and Eng., 1962, 6, 266.
- В. Л. Зеликман, Е. Б. Кондратьева, Техн. кино и телевид., 1958, 2, № 4, 42.
- В. Л. Зеликман, Е. Б. Кондратьева, Усп. науч. fotogr., 1960, 7, 115.
- В. Л. Зеликман, Ж. прикл. химии, 1953, 26, 6, 553.
- В. С. Чельцов, В. Л. Зеликман, Кинофотохим. пром., 1959, 5, № 6, 36.
- В. Л. Зеликман, Ж. науч. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1958, 3, 452.

- [17] В. Л. Зеликман. Кинофотохим. пром., 1940, 6, № 7, 36; Ж. прикл. химии, 1953, 26, 553.
- [18] В. Л. Зеликман, Ф. С. Шерман, В. А. Дмитриева, Е. Б. Кондратьева, Усп. научн. фотогр., 1964, 10, 221.
- [19] В. Л. Зеликман, Т. Н. Устинова, Техн. кино и телевид., 1965, 9, № 3, 1.
- [20] Н. В. Чернов, С. А. Павлов, И. М. Лагицкий, И. С. Шестакова. Курс технологии кожи. Гизлегпром, М., 1946, стр. 46.
- [21] С. М. Леви, Г. М. Цветков, А. И. Бабчин, Настоящий сборник, стр. 74.
- [22] С. М. Леви, Г. М. Цветков, С. М. Хазаи, В. И. Пейсахов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 209.
- [23] Г. А. Истоми, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, 10, 378.
- [24] T. H. James, L. J. Fortmiller, Phot. Sci. and Eng., 1961, 5, 297.
- [25] D. A. Nereia, Phot. Sci. and Eng., 1961, 5, 305.
- [26] М. И. Шор, Б. Г. Вол, Г. А. Заранкина, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1960, 5, 28.

К. В. ВЕНДРОВСКИЙ, М. А. АЙНГОРН, И. Г. МИНКЕВИЧ

ЗЕРНИСТОСТЬ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

ВВЕДЕНИЕ

Зернистость фотографического материала оказывает большое влияние на результат фотографического процесса. Проблема зернистости возникает в связи с тем, что практика фотографии требует все более светочувствительных материалов при небольшом формате негативов. Хорошо известно, что эти два требования являются в значительной мере взаимоисключающими, так как обычно увеличение светочувствительности связано с ростом зернистости, ставящей предел допустимому масштабу увеличения.

Естественно, что возросший за последние годы интерес к проблемам качества фотографического изображения в большой степени распространяется и на исследования зернистости фотографических материалов.

Авторы настоящего обзора ставили своей целью предоставить в распоряжение читателя по возможности полную библиографию вопроса о зернистости, включающую работы, опубликованные примерно до начала 1964 г. Особое внимание уделено объективным методам оценки зернистости, пока недостаточно освещенным в нашей литературе. Обширность материала потребовала конспективного изложения ряда вопросов. Более подробное изложение отдельных сторон проблемы зернистости можно найти в обстоятельном обзоре Ромера [1—3]. Полезным может быть также ознакомление с рядом публикаций обзорного и монографического характера [4—13].

Нами рассматривается только зернистость черно-белых изображений, полученных на обычных бромосеребряных фотографических слоях под действием света. Зернистость цветных изображений, связанная с рядом специфических процессов [14—17], здесь не рассматривается.

Наконец, надо указать, что для существующих галогенидосеребряных фотографических слоев дискретная структура светового потока может не приниматься во внимание, так как его флуктуации примерно на два порядка меньше, чем наблюдаемые флуктуации фотографического почернения [18—26].

1. ЗЕРНИСТОСТЬ И СПОСОБЫ ЕЕ ИЗМЕРЕНИЯ

В зависимости от степени увеличения изучаемого зернистого изображения и от разрешающей способности оптических приборов, применяемых при исследовании, зернистость предстает перед исследователем различным образом. На этом основана классификация зернистости, принятая рядом исследователей, которые различают микрозернистость и макрозернистость [27—29].

Микрозернистость — это дисперсность почернения, характеризуемая внешними очертаниями и размерами отдельных зерен проявленного се-

ребра, определяемыми кривой распределения зерен почернения по размерам. Ромер наряду с указанным термином пользуется близким к нему понятием «структурная зернистость» [1], которое включает в себя размеры зерен, их пространственное распределение и оптические свойства.

Под макрозернистостью понимается неоднородность почернения фотографического слоя, наблюдаемая при относительно небольших увеличениях. Основное внимание в данном обзоре уделено макрозернистости. Микрозернистость затрагивается лишь в связи с ее влиянием на макрозернистость.

В зависимости от способа оценки различают макрозернистость субъективную и объективную [5, 30—33]. Субъективная зернистость, или просто зернистость (англ. «graininess»), — это визуально оцениваемое впечатление неоднородности равномерно экспонированного и проявленного фотографического слоя. Та же неравномерность, оцениваемая при помощи приборов, называется объективной зернистостью или гранулярностью (англ. «granularity»).

Субъективная зернистость соответствует наиболее часто встречающейся в практике фотографии визуальной оценке изображений. Гранулярность имеет преимущество объективной оценки, основанной на аппаратных измерениях. За исключением малоупотребительного ныне способа Эггерта—Кюстера, современные методы измерения гранулярности целиком основаны на статистической интерпретации флукутаций фотографического почернения. Поэтому в тех случаях, когда изображение оценивается не визуально, а с помощью тех или иных приборов, вместо субъективной зернистости при оценке качества изображения пользуются гранулярностью.

В дальнейшем мы иногда будем пользоваться просто термином «зернистость», понимая под ним неравномерность почернения фотографического слоя, независимо от того, каким методом, объективным или субъективным, эта неравномерность оценивается.

Необходимо отличать «первичную» зернистость, т. е. неоднородность почернения, возникающую после равномерной засветки и проявления материала, от «вторичной», образованной в результате печати первичной структуры на позитивный материал. Картина, получаемая на позитивном отпечатке, как будет показано дальше, может иметь свойства, существенно отличные от свойств структуры, наблюдаемой на оригинальном негативе. Большинство работ, упоминаемых в данном обзоре, касается именно первичной зернистости. Работы, посвященные зернистости позитивных копий, выделены в особый раздел.

Рассматривая увеличенное фотографическое изображение, мы видим неподвижную, статическую картину зернистости. В кинематографе при проекции на экран зернистых кинокадров создается впечатление беспорядочного движения, мерцания, так как зернистые картины быстро сменяющихся изображений не совпадают между собой. Это явление обычно называют «кипением» или «динамической зернистостью» [7, 32, 34, 35]. Динамическую зернистость считают прямым следствием статической зернистости отдельных кадров. Для ее оценки пользуются методами, разработанными для оценки статической зернистости, причем полагают, что эти оценки пропорциональны оценкам соответствующей статической зернистости [36].

Классификация методов измерения зернистости, помимо разделения на объективные и субъективные, не разработана. Применявшиеся ранее и используемые в настоящее время способы весьма разнообразны. Можно указать лишь основные направления разработки многочисленных приборов — измерителей зернистости.

Субъективную зернистость обычно измеряют, рассматривая увеличенное изображение образца. За меру зернистости принимают или масштаб

увеличения, при котором зернистость видна в определенной степени, если расстояние наблюдения постоянно, или, наоборот, расстояние рассматривания, если масштаб постояен. Освещенность образца обычно поддерживают неизменной, и тогда его яркость меняется в зависимости от оптической плотности почернения. Реже освещенность подбирают так, чтобы яркость образца при любых плотностях почернения была постоянной. В некоторых случаях увеличенные изображения фотографируют. Подробнее варианты визуальных методов будут рассмотрены в специальном разделе.

Для измерения гранулярности чаще всего используются сканирование образца на микрофотометре с последующим преобразованием колебаний светового потока, прошедшего сквозь почернение, в электрический сигнал, и обработка сигнала посредством различных электронных устройств. Разновидности этого способа можно условно объединить под названием микрофотометрических. Меньшее распространение пока еще получили методы, основанные на применении оптических автокоррелометров и измерении дифракционных спектров. Их, также условно, можно было бы назвать оптическими методами измерения гранулярности. К косвенным методам надо отнести методы определения коэффициента Каллье и измерения размеров серебряных зерен почернения для оценки макрозернистости слоя.

Микрофотометрические и оптические методы можно было бы назвать также статистическими, ибо в их основе лежат статистические представления, прежде всего представление о зернистости, как о шуме фотографического почернения. Это представление возникло по аналогии с электрическими шумами, проявляющимися в каналах электрической связи в виде флукутаций напряжения и тока. В фотографических системах шум проявляется в виде флукутаций почернений. Общим свойством электрических и фотографических шумов является возможность их описания посредством случайных функций.

Если равномерно экспонировать и обработать фотографический слой, то характер флукутаций на всех участках негатива и по всем направлениям будет одинаков. Другими словами, характеристики случайной функции, которая описывает флукутации почернения, будут стационарными и изотропными. В силу изотропности гранулярности она может быть выражена одномерной случайной функцией, то есть функцией одного аргумента. Поэтому для исследования свойств фотографических шумов можно воспользоваться математическим аппаратом теории стационарных случайных функций [37].

В зависимости от полноты описания свойств случайных функций можно получить ряд различных оценок гранулярности. В случае гауссовых процессов, к которым, как будет показано ниже, относятся фотографические шумы, исчерпывающей характеристикой является функция автокорреляции или спектр мощности (спектр Винера—Хинчина). В приложениях теории случайных функций к исследованию флукутаций фотографических почернений спектр мощности называют спектром гранулярности.

Во многих случаях пользуются менее полной оценкой — среднеквадратичным отклонением флукутаций оптической плотности σ , или коэффициента пропускания σ_t , а также некоторыми производными оценками, например средней сопряженной разностью плотностей в смежных точках изображения $\overline{S\Delta D}$. Такие оценки позволяют характеризовать гранулярность слоя одним числом, что во многих практических случаях гораздо удобнее, чем рассмотрение спектров или автокорреляционных функций.

Широкое распространение статистических методов требует более подробного рассмотрения представлений, положенных в их основу.

1. Модели фотографического почернения

На рис. 1 показано изменение оптической плотности негатива вдоль координаты x . Здесь \bar{D} — среднее значение плотности почернения, а $\Delta D = D(x) - \bar{D}$ — флуктуации плотности, обусловленные зернистостью. Для описания случайной функции необходимо задаться в общем случае

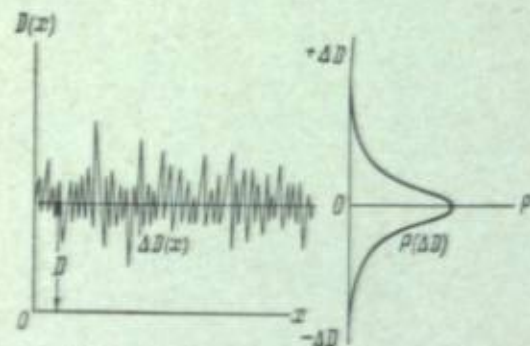


Рис. 1. Флуктуации оптической плотности ΔD как функции координаты слоя x и плотность распределения вероятности $P(\Delta D)$.

Представление о гранулярности как о гауссовом процессе основано на более или менее упрощенных представлениях о фотографическом слое, которые могут быть обобщены в следующей модели.

Представим фотографический слой в виде одинаковых элементарных слоев (рис. 2), примыкающих вплотную друг к другу. Каждый слой разбит на одинаковые ячейки. Любая ячейка с некоторой вероятностью p может быть светочувствительной и с вероятностью $1-p$ нечувствительной. Вероятность того, что на участке слоя ΔS , содержащем M ячеек, находится m светочувствительных зерен, под которыми понимаются микрокристаллы бромистого серебра, можно выразить при помощи биномиального распределения

$$P(m) = C_M^m p^m q^{M-m}, \quad (1)$$

где $q = 1 - p$.

Среднее число микрокристаллов на участке ΔS равно

$$\bar{m} = pM. \quad (2)$$

Дисперсия случайной величины m равна

$$\sigma_m^2 = Mpq. \quad (3)$$

При небольших p биномиальное распределение (1) может быть аппроксимировано распределением Пуассона

$$P(m) = \frac{(m)^m}{m!} e^{-m}. \quad (4)$$

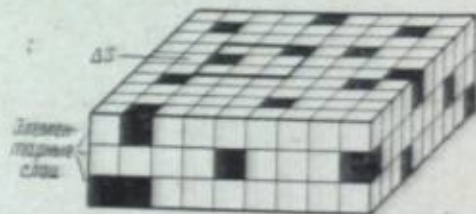


Рис. 2. Модель фотографического слоя (зачерненные ячейки соответствуют микрокристаллам галогенного серебра).

Для этого распределения

$$\bar{m} = \sigma_m^2. \quad (5)$$

В слоях, изготавливаемых по современной технологии, отношение веса желатин к весу серебра в слое составляет 2—2.5 [40], откуда следует, что p равно примерно 0.12—0.15. Поэтому можно принять пуассоновский характер распределения микрокристаллов в реальных слоях.

Если считать, что светочувствительность всех микрокристаллов одинакова и, следовательно, вероятность проявления любого выбранного кристалла равна $p_{пр}$, то, согласно выводу, полученному в [41], распределение числа n проявленных кристаллов на участке ΔS может быть представлено в виде пуассоновского распределения

$$P(n) = \frac{(\bar{n})^n}{n!} e^{-\bar{n}}, \quad (6)$$

где \bar{n} — среднее число проявленных зерен на участке ΔS . Дисперсия числа зерен будет равна

$$\sigma_n^2 = \bar{n} = p_{пр} \bar{m} = p_{пр} \sigma_m^2. \quad (7)$$

При достаточно большой величине фотометрируемого поля ΔS и не слишком малых $p_{пр}$, величина \bar{n} , согласно (7), оказывается достаточно большой и распределение (6) переходит в нормальное (гауссово) распределение

$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_n^2}} e^{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\sigma_n^2}}, \quad (8)$$

где \bar{n} и σ_n^2 определяются по (7).

Указанный переход имеет место при \bar{n} порядка нескольких десятков, что выполняется для реальных слоев при обычно применяемых размерах измерительной апертуры (щели) микрофотометра.

Полагая, что оптическая плотность проявленного слоя пропорциональна числу зерен на участке ΔS [42], можно прийти к выводу, что распределение плотности почернения является нормальным (гауссовым)

$$P(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_D^2}} e^{-\frac{(D-\bar{D})^2}{2\sigma_D^2}}. \quad (9)$$

Если в слое по тем или иным причинам возникли зоны частичной концентрации и разрежения кристаллов, то соотношение (7) теряет силу и взаимосвязь между средним числом зерен \bar{n} и дисперсией σ_n^2 выражается [43] функцией Лексиса

$$\sigma_n^2 = [L(\Delta S)]^2 \bar{n}, \quad (10)$$

где $L(\Delta S)$ — функция Лексиса [44], зависящая от величины фотометрируемого участка. Если происходит сближение зерен в группы, то $L(\Delta S) \geq 1$ и гранулярность возрастает при неизменной средней плотности \bar{D} . В случае действия отталкивающих сил пространственное распределение зерен становится более равномерным и, следовательно, гранулярность уменьшается; при этом $L(\Delta S) < 1$. Отметим, что при слабом действии указанных факторов приблизительно сохраняется гауссов закон распределения флуктуаций плотности [43].

Приведенные рассуждения относятся к флуктуациям почернения, измеренным в единицах оптической плотности. Распределение флуктуаций коэффициента пропускания, рассчитанное на основе изложенной модели, в общем случае не будет гауссовым, так как коэффициент

пропускания является нелинейной функцией от оптической плотности. Однако, как будет показано далее, при небольших флуктуациях коэффициента пропускания ΔT относительно средней величины T величины ΔT и ΔD (или σ_T и σ_D) связываются соотношениями

$$\frac{\Delta T}{T} = \Delta D \frac{1}{0.434} \quad (11)$$

или

$$\sigma_T = \sigma_D \frac{T}{0.434} \quad (11a)$$

Поэтому можно считать, что закон распределения флуктуаций коэффициента пропускания остается гауссовым и описывается уравнением (9), в котором величины ΔD заменены на $\frac{\Delta T}{T}$.

Описанная модель позволяет найти зависимость величины σ_D от средней плотности почернения. Обозначим площадь проекции каждого проявленного зерна на плоскость поверхности слоя через a . В соответствии с выражением (6) на площадке слоя ΔS число проявленных зерен будет в среднем равно \bar{n} со среднеквадратичным отклонением σ_n .

Плотность почернения, согласно уравнению Наттинга [42], может быть выражена как

$$D = \frac{0.434na}{\Delta S} \quad (12)$$

Среднее значение \bar{D} и дисперсия флуктуаций почернения σ_D^2 соответственно равны

$$\bar{D} = \frac{0.434na}{\Delta S}, \quad (13)$$

$$\sigma_D^2 = \left(\frac{0.434a}{\Delta S}\right)^2 \sigma_n^2 \quad (14)$$

Объединяя (13), (14) и (7), получаем после извлечения корня

$$\sigma_D = \text{const} \sqrt{\frac{a}{\Delta S} D}, \quad (15)$$

где const здесь и далее — коэффициент пропорциональности. Такая зависимость была получена рядом авторов [38, 45—47], которые руководствовались соображениями, аналогичными изложенным выше.

Некоторые авторы [38, 46, 48—55] при выводе зависимости величины флуктуаций почернения от плотности образца пользовались более простой моделью, полагая, что флуктуации коэффициента пропускания, как и сам коэффициент пропускания, определяются не всеми зернами серебра, а только непокрытыми, т. е. рассматривали слой как однослойную мозаику. Тогда, если зерна непрозрачны и имеют одинаковый размер

$$T = 1 - p'_{\text{кр}}, \quad (16)$$

$$\sigma_T = \frac{1}{M'} \sqrt{p'_{\text{кр}} (1 - p'_{\text{кр}}) M'}, \quad (17)$$

где $M' = \frac{\Delta S}{a}$ и $p'_{\text{кр}}$ — доля непокрытых зерен на площадке ΔS .

Нетрудно показать, что при малых \bar{D} обе модели дают примерно одинаковый результат, так как в этом случае биномиальное распределение хорошо аппроксимируется пуассоновским.

Вывод формул (12) и (16), а следовательно, и (15) и (17) основан на предположении, что проявленные зерна непрозрачны и коэффициент поглощения слоя равен отношению суммарной площади проекции непокрытых зерен к общей площади образца. Физический смысл такого представления весьма сомнителен. Как справедливо указывает Ромер [56], диаметр зерен в фотографических слоях очень близок к длине световой волны, а часто даже меньше ее, в результате чего дифракция света зерном дает очень широкий конус полутени. Поэтому оптическая плотность микрофотометрируемого поля, вероятно, очень мало зависит от геометрического расположения зерен на соответствующем участке проявленного слоя. Таким образом, различие между двумя моделями с точки зрения их соответствия реальному механизму возникновения флуктуаций почернения довольно условно. Впрочем, Селвином был использован и более общий подход к рассмотрению флуктуаций почернения, базирующийся на общестатистических соображениях и не связанный с определенной моделью фотографического слоя [38, 233, 234].

Даже если принять представление о фотографическом слое как совокупности непрозрачных зерен, то и в этом случае надо указать на ряд допущений при выводе уравнения (15). Так, было использовано уравнение Наттинга, которое предполагает пропорциональность оптической плотности числу проявленных зерен при любых величинах D , т. е. постоянство фотометрического эквивалента для данного слоя и условий проявления. Между тем хорошо известно, что фотометрический эквивалент сильно возрастает при переходе к малым плотностям [57—58]. Кроме того, экспериментальная проверка [59] показала, что уравнение (12) выполняется лишь в том случае, если подставить в него величины a , в 2—3 раза большие, чем полученные при непосредственных измерениях проявленных зерен. Наконец, было принято, что все проявленные зерна имеют одинаковые размеры. Для реальных эмульсионных слоев, как известно, площади проекции зерен проявленного серебра — случайные величины и выражаются соответствующими законами распределения. Учет этого обстоятельства усложняет рассмотренную выше модель [45, 47]. Полагая, что закон распределения диаметров проявленных зерен d близок к нормальному, Зидентофф [45] вывел следующую зависимость:

$$\sigma_D = 0.43d \sqrt{\bar{n} \left[1 + \left(\frac{\sigma_d}{D}\right)^2 \right]}, \quad (18)$$

показывающую, что при постоянном среднем диаметре проявленных зерен d гранулярность увеличивается, если распределение зерен по размерам становится шире. Еще более сложное соотношение предложено в работе [233].

2. Оценка гранулярности одним числом

Как уже говорилось, среднеквадратичное отклонение флуктуаций плотности σ_D или коэффициента пропускания σ_T могут быть использованы в качестве приближенной оценки гранулярности. К достоинствам таких оценок относится следующее:

1) достаточно полное описание неомогенности фотографического почернения, так как σ_D и σ_T определяются квадратом флуктуаций почернения; чем больше флуктуация, тем больший ей приписывается вес;

2) величины σ_D и σ_T могут быть легко измерены с помощью микрофотометра в сочетании с электрической схемой.

Как нетрудно показать [60], величины σ_D и σ_T зависят от размеров апертуры микрофотометра ΔS . Поэтому Селвин [38] предложил в качестве оценки гранулярности коэффициент

$$G_s = \sigma_D \sqrt{2\Delta S}, \quad (19)$$

показав, что G_s не зависит от ΔS при условии, что распределение зерен в исследуемом слое носит чисто случайный характер.

Другие авторы предлагали также оценки в виде $\frac{\sigma_T}{F} \sqrt{\Delta S}$ [39] и $\frac{\Delta D}{\sqrt{\Delta S}}$ [61], где ΔD означает среднее арифметическое отклонение флуктуаций плотности, взятых по модулю. Эти оценки не имеют каких-либо преимуществ. Первая из них, в силу выражения (11а), равносильна коэффициенту Селвина. То же можно сказать и о второй величине, ибо в случае нормального распределения $\Delta D = 0.797\sigma_D$, но она менее выгодна, так как для определения ΔD и σ_D с одинаковой точностью необходимо вычислить ΔD из числа отсчетов на 14% большего, чем для вычисления σ_D .

По причинам, о которых будет сказано дальше, обычно измеряют среднеквадратичное отклонение коэффициента пропускания σ_T . В тех случаях, когда амплитуда флуктуаций невелика, пересчет величины σ_T в величины σ_D можно делать по формуле (11а). Вывод этой формулы основан на следующих соображениях [62]. Если амплитуда приращений оптической плотности равна $\Delta D = D_{\max} - D_{\min}$ и соответственно в коэффициентах пропускания $\Delta T = T_{\max} - T_{\min}$, то

$$\Delta D = D_{\max} - D_{\min} = \log \frac{T_{\max}}{T_{\min}} = \log \left[\frac{T + \frac{\Delta T}{2}}{T - \frac{\Delta T}{2}} \right] = \log \left[\frac{1 + \frac{\Delta T}{2T}}{1 - \frac{\Delta T}{2T}} \right]. \quad (20)$$

После разложения в ряд

$$\Delta D = 0.43 \frac{\Delta T}{T} \left[1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 + \frac{1}{80} \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^4 + \dots \right]. \quad (21)$$

Очевидно, что при малых $\frac{\Delta T}{T}$ членами высших степеней можно пренебречь и мы приходим к формуле (11). Взаимный пересчет величин σ_T и σ_D с учетом гауссова распределения флуктуаций рассмотрен в работах [63—65].

В большой серии работ [66—74] Дюне и Хиггинс с сотрудниками обосновали метод, существенно отличающийся от описанных выше тем, что для интерпретации статистических измерений гранулярности используются результаты субъективных измерений зернистости. Авторы стремились разработать такую оценку, которая позволила бы, исходя из объективных измерений, получать данные, хорошо соответствующие зависимости, наблюдаемым при визуальных оценках зернистости с постоянной освещенностью образца.

В основание метода было положено определение средней разности значений оптических плотностей D_i и D_{i+1} , измеренных на двух смежных участках почернения, отстоящих друг от друга на расстояние s . Авторы назвали эту усредненную разность плотностей сопряженной (average syzygetic differences) и обозначили $\overline{S\Delta D}$

$$\overline{S\Delta D} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |D_i - D_{i+1}|, \quad (22)$$

где N — число парных отсчетов.

В качестве психофизического обоснования предложенной оценки авторы метода признали, что независимо от характера флуктуаций при

тельное восприятие зернистости образца пропорционально разности оптических плотностей участков почернения, проецирующихся на смежные светочувствительные элементы сетчатки глаза. Эта разность плотностей в виде усредненной разности световых стимулов должна зависеть от масштаба, при котором рассматривается образец. При постепенном уменьшении масштаба образца наступает момент, когда разность стимулов на смежных элементах сетчатки достигает порогового значения и глаз

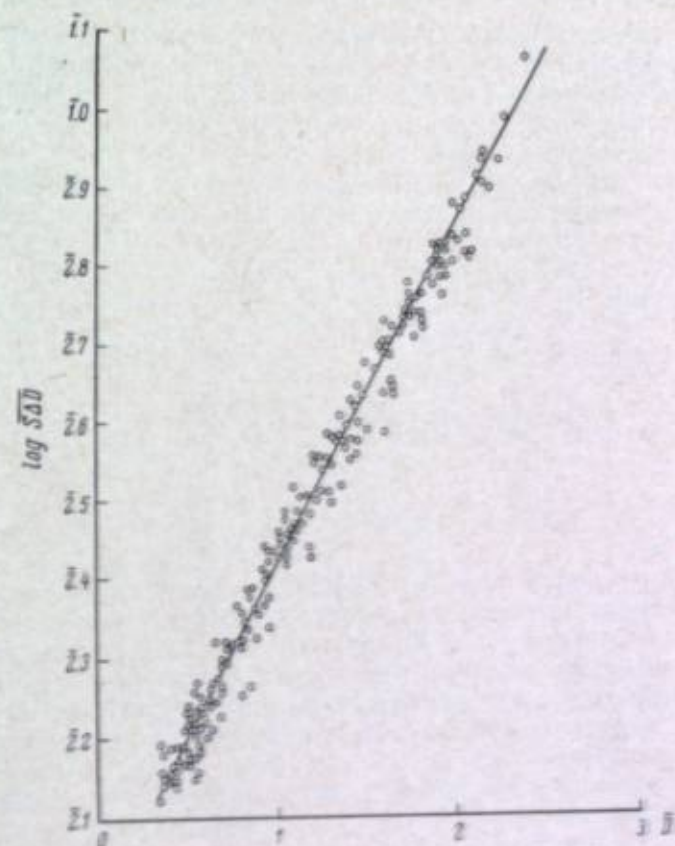


Рис. 3. Зависимость логарифма средней сопряженной разности плотностей $\log S\Delta D$, измеренной с апертурой ΔS^* , от оптической плотности образца [73].

перестает различать неоднородность почернения. На основе визуально определенных «пороговых масштабов» для ряда образцов и геометрических параметров глаза была вычислена площадь поверхности образца ΔS^* , которая проецируется на один элемент сетчатки. С помощью микроденситометра с «пороговой» апертурой ΔS^* для тех же образцов были получены величины $\overline{S\Delta D}$.

Эксперимент показал, что $\log \overline{S\Delta D}$ для пленок разных типов линейно зависит от средней плотности почернения и не зависит от выбора образца (рис. 3). Поэтому было предложено определять гранулярность величиной диаметра сканирующей апертуры, при которой $\overline{S\Delta D}$ для исследуемого образца была равна $\overline{S\Delta D}$ для той же плотности почернения на графитовом рисе. По утверждению авторов метода, полученные цифры оказались в очень хорошем соответствии с результатами визуальной оценки.

Изложенный подход был подтвержден обстоятельной критикой Раммом [75], не согласившимся с физическими основаниями метода. Он, в частности,

указал, что критическая апертура не может соответствовать отдельному элементу сетчатки — колбочке диаметром 1.5 мк, так как дифракционное пятно глаза перекрывает по крайней мере 40 колбочек. Еще большую величину нашли Штульц и Цвейг, определявшие диаметр апертуры глаза при сканировании зернистого изображения [76].

3. Оценка гранулярности в виде функции

Наиболее полной из всех существующих объективных оценок является оценка гранулярности в виде функции автокорреляции или спектра флуктуаций почернения. Возможность такого рода описания гранулярности впервые указана Феллгетом [77]. Разработка соответствующей теории была проведена в работах [63] и [78].

Величины флуктуаций почернения на двух достаточно близких участках проявленного слоя в силу ряда факторов оказываются зависимыми друг от друга. Эта зависимость, понимаемая в вероятностном смысле, проявляется тем больше, чем ближе расположены участки. С увеличением расстояния между ними τ вероятностная взаимосвязь падает и при достаточно большом τ начинает стремиться к нулю. Для описания указанной вероятностной взаимосвязи служит функция автокорреляции

$$\Psi(\tau) = \overline{\Delta D(x) \Delta D(x+\tau)} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} \int_0^x \Delta D(x) \Delta D(x+\tau) dx, \quad (23)$$

где $\Delta D(x)$ — флуктуация оптической плотности, как функция координаты слоя x .

Вместо флуктуаций плотности $\Delta D(x)$ могут рассматриваться флуктуации коэффициента пропускания $\Delta T(x)$. Типичные функции автокорреляции приведены на рис. 4. Каждая точка функции $\Psi(\tau)$ есть усредненное произведение почернений двух участков, отстоящих на τ . Так как флуктуации почернения могут принимать как положительные, так и отрицательные значения, функция $\Psi(\tau)$ может быть по знаку положительной и отрицательной.

Укажем основные свойства функции автокорреляции. Согласно определению дисперсии

$$\sigma_D^2 = \overline{[D(x) - \bar{D}]^2} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} \int_0^x [D(x) - \bar{D}]^2 dx \quad (24)$$

и формуле (23), при $\tau=0$ функция автокорреляции принимает значение

$$\Psi(0) = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} \int_0^x \Delta D(x) \Delta D(x+0) dx = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} \int_0^x \Delta D^2(x) dx = \sigma_D^2. \quad (25)$$

При неограниченном увеличении аргумента τ функция $\Psi(\tau)$ стремится к нулю, так как значения $\Delta D(x)$ и $\Delta D(x+\tau)$ становятся практически независимыми. Функция автокорреляции является четной, т. е. $\Psi(\tau) = \Psi(-\tau)$, в силу стационарности случайной функции $\Delta D(x)$. Отметим, что вследствие изотропности флуктуаций почернения свойства $\Delta D(x)$ не зависят от выбранного направления x в плоскости слоя. Поэтому функция автокорреляции может быть представлена в виде функции одного аргумента τ .

Если в исходном слое микросталлы имеют случайное распределение, то при отсутствии взаимодействия между ними во время экспонирования и проявления зерна почернения также будут распределены по закону случая и «ширина» τ_{max} функции $\Psi(\tau)$ будет приблизительно равна

диаметру зерен. Если же в силу тех или иных причин происходит группирование зерен в слое [79, 80] или имеет место инфекционное проявление [81], то появляется более грубая гранулярная структура. В результате форма функции автокорреляции может измениться, а τ_{max} значительно возрастет.

Флуктуации почернения, как любое реальное колебание, имеют определенный частотный спектр. Для случайных процессов спектр выражает распределение по частотному диапазону мощности флуктуационного колебания, поэтому такие спектры называют спектрами мощности. Любую случайную функцию можно представить в виде суммы бесконечного числа синусоидальных функций с бесконечно малыми амплитудами. Частоты колебаний имеют непрерывное распределение на оси частот в пределах диапазона от $\omega_{min}=0$ до $\omega_{max}=W$. Фазы колебаний принимают случайные значения, что соответствует гауссову распределению флуктуаций. Вследствие случайности фаз выразить спектр в виде распределения интенсивностей колебания не представляется возможным. Однако можно выразить спектр как распределение по частоте мощности частотных составляющих процесса, поскольку мощность колебаний не зависит от их фазы. Так как спектральные составляющие случайного процесса имеют бесконечно малые амплитуды, то мощность каждой составляющей будет бесконечно мала. Поэтому спектр случайных функций выражают в виде спектральной плотности мощности $\Phi(\omega)$. Ординаты графика $\Phi(\omega)$ определяются как отношение мощности процесса в частотном интервале $\Delta\omega$ к ширине этого интервала при $\Delta\omega \rightarrow 0$. Если в пределах шкалы частот от $\omega_{min}=0$ до $\omega_{max}=W$ спектральная плотность мощности постоянна, то соответствующий процесс называют процессом с равномерным спектром в ограниченной полосе пространственных частот, или «белым шумом».

Рассмотрим взаимосвязь между структурой проявленного слоя и спектром гранулярности $\Phi(\omega)$. Если распределение зерен в слое случайно, то спектр будет равномерным вплоть до некоторой пространственной частоты ω_{max} , приблизительно обратно пропорциональной диаметру проявленных зерен (рис. 5, кривая 1). Спектр слоя рассмотренной выше модели также будет равномерным в силу случайности распределения зерен. Для таких «идеальных» слоев в работе [78] установлена связь между $\Phi(\omega)$ и параметрами слоя

$$\Phi(\omega) = 1.36 d^2 \bar{D} [J_1(2\pi\omega d) / \pi\omega d]^2,$$

где d — диаметр абсолютно непрозрачных проявленных зерен; \bar{D} — средняя плотность проявленного слоя; J_1 — функция Бесселя первого порядка. Как нетрудно видеть, $\Phi(\omega) = \text{const}$ вплоть до частот порядка $\omega_{max} \approx \frac{1}{10d}$.

Если распределение проявленных зерен не носит чисто случайного характера, то спектр оказывается неравномерным. На рис. 5 показан спектр гипотетического слоя, в котором образовались местные скопления и разрежения зерен (кривая 2). Величина $l \approx \frac{1}{\omega^*}$ характеризует среднее

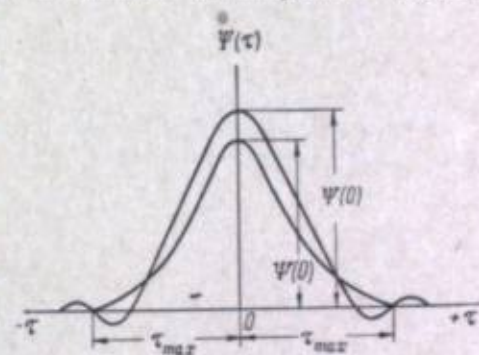


Рис. 4. Функция автокорреляции $\Psi(\tau)$.

расстояние между скоплениями зерен [78] и показывает, что распределение скоплений не чисто случайно, а имеет периодическую структуру.

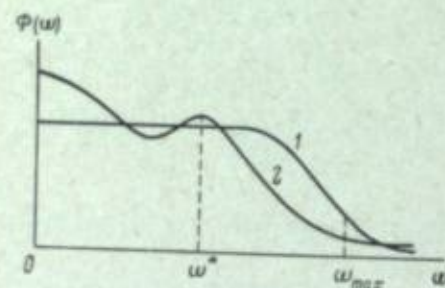
Функция автокорреляции тесно связана со спектром гранулярности, так как обе они описывают случайный процесс $\Delta D(x)$ с точки зрения скорости его изменения вдоль поверхности слоя. Взаимосвязь между одномерными функциями $\Psi(\tau)$ и $\Phi(\omega)$ определяется [82] следующими двумя интегральными соотношениями:

$$\Psi(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \Phi(\omega) \cos \omega \tau d\omega, \quad (26)$$

$$\Phi(\omega) = 4 \int_0^{\infty} \Psi(\tau) \cos \omega \tau d\tau. \quad (27)$$

При вычислении $\Psi(\tau)$ и $\Phi(\omega)$ на основе измеренных флуктуаций $\Delta T(x)$ или $\Delta D(x)$ форма $\Psi(\tau)$ и $\Phi(\omega)$ будет зависеть как от гранулярности, так и от параметров прибора, ибо при измерении происходит усреднение ΔD или ΔT на некотором интервале $\Delta \tau$. В случае измерения $\Delta T(x)$ микрофотометром $\Delta \tau$ определяется диаметром его апертуры, а при малых апертурах — и диаметром дифракционного пятна объектива. Однако возможно точное вычисление функции автокорреляции и спектра по результатам измерений $\Delta T(x)$ [63, 65, 78, 83—87]. Для этого необходимо математически преобразовать измеренную функцию $\Psi(\tau)$ с учетом параметров устройства, считывающего $\Delta T(x)$. Если экспериментально определяются флуктуации плотности $\Delta D(x)$, то указанное преобразование затруднительно, так как в этом случае микроденситометр производит усреднение логарифмических характеристик почернения [83].

Рис. 5. Спектры гранулярности $\Phi(\omega)$.
1 — равномерный; 2 — неравномерный.



Установим связь между спектром гранулярности $\Phi(\omega)$ и среднеквадратичным отклонением плотности σ_D . Площадь, ограниченная осями координат и кривой спектральной плотности (рис. 5), представляет собой полную мощность случайного процесса $\Delta D(x)$. Соотношение (24) также выражает мощность флуктуаций $\Delta D(x)$. Поэтому

$$\sigma_D^2 = \int_0^{\infty} \Phi(\omega) d\omega. \quad (28)$$

Связь между функцией автокорреляции и σ_D^2 дана формулой (25). Зависимость между коэффициентом Селвина G_c и двумерным спектром гранулярности $\Phi^*(\omega)$ выражена следующим соотношением [78]:

$$G_c^2(R) = 4 \int_0^{\infty} J_1^2(2\pi\omega R) \Phi^*(\omega) \frac{d\omega}{\omega}, \quad (29)$$

где J_1 — функция Бесселя первого порядка, R — радиус круглой апертуры микрофотометра, при помощи которой производится сканирование образца.

С другой стороны, как показано в [63, 76, 78], если известен коэффициент Селвина, измеренный для различных апертур, т. е. $G_c(R)$, то может

быть полностью восстановлен спектр гранулярности $\Phi^*(\omega)$. Если спектр равномерен, то G_c не будет зависеть от ΔS . Другими словами, коэффициент Селвина не будет зависеть от площади апертуры только при случайном распределении проявленных зерен. В работе [88] показано, что по функции $G_c(R)$ можно непосредственно получить также функцию автокорреляции.

Можно указать также на связь между функцией автокорреляции, дисперсией σ_D^2 и сопряженной разностью плотностей. Согласно работам [63, 83], она может быть выражена приближенной формулой

$$\overline{S\Delta D} \approx \sqrt{2} [\sigma_D^2 - \Psi(r)], \quad (30)$$

где r — расстояние между центрами сопряженных апертур. Если в интервале r корреляция равна нулю и имеет место гауссово распределение флуктуаций $\Delta D(x)$, то сопряженная разность плотностей оказывается пропорциональной среднеквадратичному значению гранулярности: $\overline{S\Delta D} \approx \sqrt{2} \sigma_D$ или более точно

$$\overline{S\Delta D} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sigma_D. \quad (31)$$

III. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ЗЕРНИСТОСТИ

1. Визуальные методы

Ранние методы оценки зернистости, естественно, были субъективными, поскольку не существовало ни разработанной теории явления, ни соответствующей аппаратуры. Методы этого рода применяются и до сих пор, хотя интерес к ним за последние годы сильно уменьшился в связи с развитием объективных способов измерения зернистости. Действительно, результаты, получаемые любым субъективным методом, зависят от многочисленных факторов, трудно поддающихся учету, и поэтому не могут быть достаточно точными и воспроизводимыми. Эти методы, как правило, весьма трудоемки и поэтому неудобны для повседневного применения в исследовательской работе и в целях контроля фотоматериалов.

Вместе с тем визуальная оценка изображения в фотографии чаще всего является окончательной, и в этом случае любые объективные методы, как бы они ни были удобны и совершенны, должны давать результаты, согласующиеся с визуальным впечатлением от исследуемого образца.

Установление надежного метода субъективной оценки зернистости далеко не простая задача. Начиная с публикации Джонса и Динга [89], было описано большое число различных установок для субъективных измерений зернистости [30, 34, 35, 70, 90—96].

Наибольшее распространение получил пороговый метод, основанный на том, что при удалении от наблюдателя увеличенного изображения образца или при уменьшении его масштаба контраст зернистой структуры постепенно уменьшается и зернистость делается неразличимой. За меру зернистости принимают обычно величину, обратную минимальному масштабу увеличения или минимальному расстоянию, при котором еще заметна зернистость. Различные более или менее удачные модификации приборов, основанных на этом принципе, были описаны в работах [30, 34, 70, 89, 91—93]. Однако результаты измерений получались не вполне одинаковыми из-за разницы условий, при которых производились измерения.

На видимую степень зернистости, помимо качества проекционной оптики, оказывают влияние такие факторы, как расстояние, с которого рассматривается образец, угловые размеры и яркость измерительного

поля, яркость фона, на котором виден образец, и т. д. В работе [71] было показано, что результаты измерений зернистости по пороговому масштабу и пороговому расстоянию оказываются идентичными, если одинаковы все условия, при которых производится оценка.

В пороговых методах значительные трудности вызывает определение момента появления неоднородности почернения. Поэтому некоторые из упомянутых выше методов предусматривают применение растра или фотографического почернения в качестве эталона сравнения [89—91, 93, 95, 97].

В подавляющем большинстве случаев исследовалась статическая зернистость. Однако немногие данные, опубликованные о динамической зернистости, показывают, что общие закономерности для статических и динамических картин весьма сходны [35, 98, 99].

Применявшиеся приборы можно разделить на две группы в зависимости от условий освещения образца. В одних работах [34, 35, 70, 89] освещенность измеряемого образца поддерживалась постоянной независимо от измеряемой плотности. Яркость измерительного поля при этом, естественно, изменялась в зависимости от оптической плотности образца. Этот способ, в какой-то мере законный для позитивных изображений, вряд ли оправдан для исследования негативов, плотности которых все равно преобразуются в процессе печати. Другие исследователи поддерживали постоянную яркость образца независимо от плотности [30, 94]. Конструкция прибора при этом, конечно, усложнялась, но зато устранялось влияние яркости измерительного поля на контрастную чувствительность глаза.

Наиболее тщательно разработанный и наиболее сложный прибор для определения зернистости описан в работе [70]. Прибор основан на принципе поддержания постоянной освещенности образца. Он размещается в двух смежных комнатах, в одной из которых находится проектор с дистанционным управлением и автоматической фокусировкой, а во второй — наблюдатель, бинокулярно рассматривающий с постоянного расстояния увеличенное изображение образца. Изображение проецируется на круглое измерительное поле, смонтированное в стену, разделяющую комнаты. Эта стена покрыта световыми панелями, яркость которых можно изменять, если необходимо изучить влияние яркости фона на измеряемую величину зернистости. Отдельно регулируется яркость кольца, окружающего измерительное поле. Наблюдатель с помощью пульта, расположенного на ручке кресла, может, передвигая проектор, непрерывно изменять масштаб увеличения. Во время движения проектора изображение расфокусировано. Другой возможный метод заключается в передвижении наблюдателя в случайном порядке десяти заранее фиксированных увеличений. В этом случае проектор работает автоматически по заранее составленной программе и наблюдателю предоставляется лишь фиксировать, видна ли зернистость в моменты остановок. Чтобы обеспечить надежность и воспроизводимость измерений, при конструировании были приняты многочисленные предосторожности, вплоть до кондиционирования воздуха в помещении наблюдателя.

Описанный прибор, конечно, уникален и не может быть предназначен для массовых измерений, скажем, на киноплёночных предприятиях. Задача авторов, однако, заключалась в создании оборудования, которое могло бы быть использовано для фундаментальных исследований взаимосвязи зернистости и гранулярности. С такой точки зрения этот прибор, по-видимому, полностью удовлетворял предъявляемым к нему требованиям. Не совсем ясно, почему в такой дорогостоящей установке не была предусмотрена возможность исследований при постоянной яркости образца. Это вызвало бы относительно небольшое усложнение конструкции, но прибор значительно выиграл бы в универсальности.

Поддержание постоянной яркости образца при непосредственных визуальных оценках, вообще говоря, затруднительно. Поэтому вместо такой непосредственной оценки можно воспользоваться печатью увеличенного изображения зернистой структуры на позитивный материал. Если с разных плотностей негатива печатать позитивы одинаковой плотности, то результат можно считать эквивалентным рассмотрению образца при постоянной яркости. При этом появляется возможность одновременного сравнения образца при разных увеличениях, что невозможно в прямых методах. Печать разных плотностей негатива при постоянной его освещенности и с постоянной выдержкой [100] лишь отчасти соответствует наблюдению образца при постоянной освещенности, так как в этом случае сказывается нелинейность характеристики позитивного материала.

Удачный фотографический метод оценки зернистости по предельному масштабу увеличения был предложен Ю. Н. Гороховским с сотрудниками [96, 101, 102]. Способ основан на получении с изучаемого образца серии позитивных отпечатков одинаковой плотности, имеющих разный масштаб увеличения — гранулограмм. Гранулометр фокусируется автоматически, а для поддержания экспозиции на постоянном уровне в световой поток вводится оптический клин. Описанным методом выполнен ряд исследований зернистости; он в настоящее время является единственным аппаратно и методически разработанным способом измерения зернистости в нашей стране.

К методу Ю. Н. Гороховского весьма близок метод, разработанный Ромером с сотрудниками [95, 103]. Существенное различие заключается в том, что в каждое поле гранулограммы одновременно с образцом впечатывается эталон сравнения. Этим сильно облегчается нахождение порогового увеличения. Прибор снабжен фотоэлектрическим устройством для подбора выдержек при печати и уравнивания освещенностей изображений образца и эталона сравнения.

Сравнение зернистых структур при увеличениях, существенно больших порогового, всегда вызывало трудности, так как структуры, имеющие очень сходный вид при пороговом увеличении, могут иметь несопоставимый вид при больших увеличениях [5]. Как указал Ромер [4, 56, 103—105], это объясняется тем, что зерна проявленного слоя и промежутки между ними по своим размерам лежат ниже порога разрешения проекционных объективов, даже если они свободны от aberrаций. Поэтому наблюдаемая при больших увеличениях картина не передает истинной структуры слоя, а складывается из дифракционных кружков объектива, соответствующих просветам между зёрнами слоя. Размер этих кружков и, следовательно, видимый размер элементов картины зернистости можно поддерживать постоянными, если при изменении масштаба увеличения сохранять постоянной угловую апертуру объектива в пространстве изображения. Тогда, изменяя увеличение, мы меняем лишь контраст картины, так как он определяется соотношением поперечников отдельного элемента зернистой структуры слоя и кружка, сопряженного с дифракционным кружком объектива в пространстве предметов. Разумеется, объектив должен быть практически свободен от aberrаций, чтобы картина была чисто дифракционной и не осложнялась aberrационными явлениями.

В разработанном Ромером и Залеским [106, 107] методе сравнения зернистых структур изображение специально изготовленного эталона проецируется при постоянном увеличении и угловой апертуре, выбранных таким образом, чтобы диаметр дифракционного кружка был равен примерно 0,3 мк. К этому изображению непосредственно примыкает второе, соответствующее измеряемому образцу и создаваемое отдельным проектором, выходящая апертура которого поддерживается постоянной и равной апертуре первого объектива при любых масштабах увеличения. Таким образом, изменяя масштаб, мы изменяем лишь контраст картины, а величина

ее элементов остается постоянной и одинаковой для эталона и образца. Когда контраст изображения на обеих половинах поля делается одинаковым, то это означает, что отношение диаметра отдельного элемента зернистой структуры слоя к диаметру дифракционного кружка в обоих проекторах тоже одинаково. Поскольку это отношение пропорционально масштабу увеличения, а размер дифракционного кружка не меняется, степень увеличения образца может служить мерой зернистости.

Следует отметить, что в описанном методе измеряется объективная характеристика почернения — размер отдельного элемента зернистой структуры слоя. Поэтому, несмотря на применение визуальной оценки, его с достаточным основанием можно было бы отнести не к субъективным, а к объективным методам, считая его одним из оптических методов измерения гранулярности.

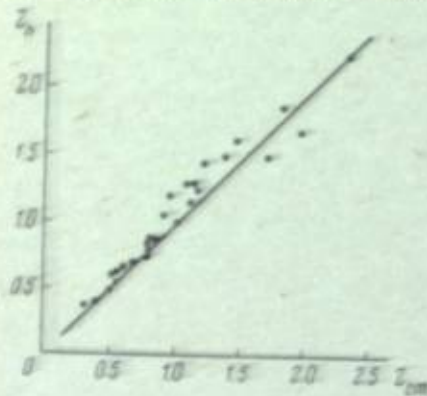


Рис. 6. Сопоставление зернистостей, определенных по методу сравнения зернистых структур $Z_{об}$ и пороговым методом $Z_{п}$ [107].

Результаты, даваемые методом сравнения зернистых структур, мало зависят от увеличения, так как в этом случае сканирующая апертура глаза в масштабе изображения мала по сравнению с дифракционным пятном объектива. В пороговых методах, наоборот, разрешение глаза может быть сопоставимо с разрешением объектива в масштабе изображения, по крайней мере для мелкозернистых слоев. Следовательно, в пороговых методах на видимую картину зернистости влияют не только свойства глаза, но и свойства объектива.

Сопоставление метода сравнения структур с пороговым показало, однако, что, несмотря на приведенные рассуждения, наблюдается прямая пропорциональность между результатами, полученными обоими способами (рис. 6). Более того, исследование показало, что пороговый метод имеет преимущество малой чувствительности к резкости изображения. При увеличении кружка нерезкости до 375 мк измеренная величина зернистости уменьшалась лишь на 10%, хотя изображение с такой степенью расфокусировки трудно было даже сравнивать с резким изображением [103]. Среди субъективных методов измерения зернистости надо упомянуть также метод исчезновения видимости тест-объекта [94]. В этом методе рассматривают в микроскоп расположенный в плоскости увеличенного изображения изучаемого образца мало контрастный тест-объект, состоящий из различно расположенных пар штрихов, и находят тот масштаб теста, при котором половина пар штрихов становится неразличимой на зернистом фоне. Этот масштаб принимают за меру зернистости. Способ интересен главным образом с точки зрения возможности оценки алииния зернистости на передаче мелких деталей изображения, что весьма существенно для многих применений фотографии. В то же время он оказался очень трудоемким, утомительным и не очень точным даже в руках опытного наблюдателя [3].

2. Объективные методы

а) Метод Эггерта—Кюстера

Одним из наиболее ранних способов определения гранулярности является метод, основанный на измерении коэффициента Каллье, т. е. отношения $Q = \frac{D}{D_f}$ регулярной плотности образца к диффузной. Как

известно [108], этот коэффициент растет с увеличением размеров проявленных зерен. Поэтому было высказано предположение, что коэффициент Каллье можно использовать для измерений зернистости [109]. Тредголд, первым попытавшийся реализовать это предположение [110], считал мерой зернистости коэффициент Каллье, определенный для почернения, имеющего диффузную оптическую плотность 0.5. В дальнейшем Эггерт и Кюстер, посвятившие большое число работ исследованию и обоснованию метода [111—120], ввели другой коэффициент $K = 100 \log Q$, определяемый при той же плотности почернения. Вопрос о степени соответствия этого коэффициента визуальным оценкам был предметом оживленной полемики между указанными двумя авторами, с одной стороны, и Наратом [121—124] — с другой. Тредголд, сделавший в 1939 г. обзор материалов по применению метода Эггерта—Кюстера [125], заключил, что при правильном проведении измерений [126] он дает вполне удовлетворительные результаты для первичных почернений. Для вторичных почернений метод с самого начала был признан неудовлетворительным [110], так как степень рассеяния света зависит лишь от размера зерен серебра и в очень малой степени или вообще не зависит от их взаимного расположения. Поэтому отпечатки, сделанные с мелкозернистого и крупнозернистого негативов, имеют одинаковый коэффициент Каллье [117]. Наблюдавшаяся в этом случае небольшая разница [119] лежит, по-видимому, в пределах погрешностей измерений [99].

Обосновывая свою методику, Эггерт и Кюстер установили [111, 112, 116], что средний диаметр проявленных зерен линейно зависит от логарифма коэффициента Каллье

$$d = \text{const} \log Q. \quad (32)$$

Принимая во внимание формулу (18), следует признать, что гранулярность должна быть пропорциональна логарифму коэффициента Каллье, если, конечно, уравнение (32) справедливо во всех случаях. Впрочем, в работе [99] было найдено, что визуальное впечатление зернистости лучше коррелирует с размерами зерен, определенными с помощью микроскопа. Там же было показано, что гранулярность, определенная методом Эггерта—Кюстера, хорошо соответствует визуальным оценкам зернистости разных плотностей негатива, если пересчет от зернистости, измеренной при плотности 0.5, к зернистостям при других плотностях сделан по формуле (18). Хорошее соответствие между гранулярностью, определенной по коэффициенту Каллье, визуальными оценками и микрофотометрически измеренными величинами $\frac{\Delta T}{T}$ было установлено также в работе [127].

О соответствии субъективных [107] и объективных [185] оценок оценкам по методу Эггерта—Кюстера говорят и результаты сравнительно недавних работ (рис. 7). Таким образом, в пользу описываемого метода имеется весьма обширный экспериментальный материал. Данные, отрицающие его ценность, помимо упомянутых публикаций Нарата, гораздо менее обширны [30, 66].

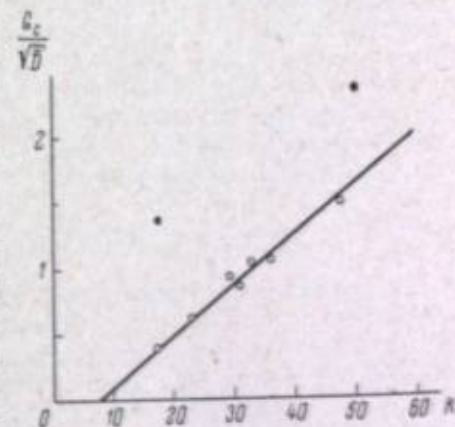


Рис. 7. Зависимость отношения гранулярности G_c к корню квадратному из средней плотности образца \sqrt{D} от коэффициента Эггерта—Кюстера K [85].

К несомненным достоинствам метода Эггерта—Кюстера относятся его простота, воспроизводимость и возможность охарактеризовать гранулярность пленки одним числом. Вместе с тем несомненно также, что получаемый результат в очень большой степени является косвенной оценкой, основанной на допущении общезначимости уравнений (18) и (32). Поэтому за последние два десятилетия довольно редко встречаются публикации, в которых метод Эггерта—Кюстера применялся бы в качестве метода научного исследования [128—130]. На смену ему пришли микрофотометрические методы, допускающие гораздо более ясное истолкование результатов. Однако нельзя не заметить, что недостаток, чаще всего ставящийся в упрек методу измерения гранулярности посредством коэффициента Каллье, — невозможность измерений гранулярности вторичных почернений, далеко не преодолен и в новых методах. На родство метода Эггерта—Кюстера с новейшими методами указал Феллгет [77], высказавший мысль, что коэффициент Каллье является грубой оценкой функции автокорреляции и, следовательно, в известной мере может служить для измерений гранулярности.

б) Микрофотометрические методы

Переходя к современным объективным методам, стоит заметить, что статистическую природу скоплений зерен отмечали еще в 1910 г. Миз и Пледж, наблюдавшие зернистость автохромных пластинок [131]. Однако настоящее применение объективные методы нашли много позднее, когда были сформулированы представления, кратко изложенные в предыдущем разделе.

Выражение гранулярности величинами σ_s и σ_T и различными производными оценками получило применение в большом числе работ [31, 38, 39, 45, 65, 66, 72, 73, 132, 133 и др.]. Аппаратурное оформление исследований было различным, и большинство ранних методов сейчас вряд ли может найти практическое применение.

В основе современных микрофотометрических методов измерения различных характеристик гранулярности лежит получение электрического сигнала при микрофотометрировании исследуемого образца и последующая его обработка электронными устройствами. В силу изотропности фотографических шумов сигнал, полученный на выходе микрофотометра, содержит всю информацию о гранулярности при условии равномерного перемещения апертуры относительно поверхности образца.

Применяются два способа перемещения образца: прямолинейное равномерное движение и вращение с постоянной угловой скоростью вокруг оси, не совпадающей с оптической осью объектива микрофотометра. Преимуществом первого способа является возможность использования промышленных микрофотометров [33, 134]. Его недостаток — ограничение времени непрерывного анализа исследуемых флуктуаций, так как длительность сканирования определяется скоростью передвижения и размером образца. В свою очередь размер образца ограничивается необходимостью строгой фокусировки объектива в течение всего времени сканирования. Отклонение образца от точной фокусировки на 5 мк может заметно исказить результат измерений. Нетрудно убедиться, что при наклоне плоскости образца к оптической оси объектива всего лишь на 20' длина сканируемого участка не превысит 1 мм. Если скорость сканирования составляет 1—2 мм/сек., то показания прибора можно наблюдать лишь в течение 0,5—1 сек.

Второй способ имеет преимущество неограниченного времени сканирования образца. Кроме того, появляется возможность электрической фильтрации периодической компоненты сигнала, возникающей из-за недостаточной равномерности почернения образца [135]. Фильтрация

позволяет также снизить влияние механических дефектов — точек, царапин и пр. [11, 12].

В качестве примера рассмотрим схему установки, разработанной Фризером [84, 85] (рис. 8). Образец с помещен на вращающийся столик *b*. Скорость вращения столика можно регулировать в пределах от 1.1 до 52 см/сек. Свет от источника *a* проходит образец *c* и апертуру *d* и детектируется фотоэлектронным умножителем *e*. Электрический сигнал с выхода фотоумножителя может подаваться к вольтметру эффективных значений *g* непосредственно или через полосовой фильтр *f*. Назначение последних двух звеньев будет рассмотрено ниже. Величина переменной составляющей электрического сигнала ΔU_T пропорциональна изменениям светового потока, прошедшего через образец. Следовательно, ΔU_T должно быть пропорционально флуктуациям коэффициента пропускания образца. В результате обработки сигнала ΔU_T могут быть получены основные характеристики гранулярности, выраженные в величинах коэффициента пропускания: среднее квадратичное отклонение σ_T , спектр $\Phi_T(\omega)$, функция автокорреляции $\Psi_T(\tau)$. Как говорилось, путем соответствующих преобразований можно вычислить указанные характеристики для гранулярности самого образца, исключая влияние сканирующей апертуры.

Если требуется измерить характеристики гранулярности, выраженные в оптических плотностях, то необходимо включить между выходом фотоумножителя и обрабатывающей электронной схемой прибор с логарифмической амплитудной зависимостью [62].

Логарифмическое преобразование сигнала значительно осложняет интерпретацию результатов измерения [83]. Когда величина апертуры выбрана относительно большой, микроденситометр фактически измеряет не среднюю плотность образца, а логарифм усредненного коэффициента пропускания на участке, определяемом размерами и местонахождением апертуры. Следовательно, необходимо выбирать размер апертуры как можно меньше. При этом резко возрастают измеряемые флуктуации почернения, и пересчет характеристик, выраженных в D , в аналогичные характеристики, выраженные в T , становится весьма затруднительным.

В дальнейшем мы будем обозначать электрический сигнал, получаемый с выхода фотоумножителя, через ΔU_T , а тот же сигнал, но прологарифмированный, — ΔU_D . В отдельных случаях ΔU_T или ΔU_D обозначение ΔU , подразумевающее величины σ_T или σ_D могут быть

рассчитаны численными методами путем обработки микрофотометрической записи флуктуаций почернения [31, 39, 45, 61, 66, 132, 133, 136—138]. Значительно большим быстродействием обладают электрические методы измерения указанных величин. Как было отмечено выше, сигналы ΔU_T и ΔU_D при определенных условиях пропорциональны соответственно величинам ΔT и ΔD . Таким образом, измерение σ_T и σ_D можно свести к измерению σ_{v_T} и σ_{v_D} , причем последние величины весьма просто измерить вольтметрами эффективных значений [12, 33, 62, 84,

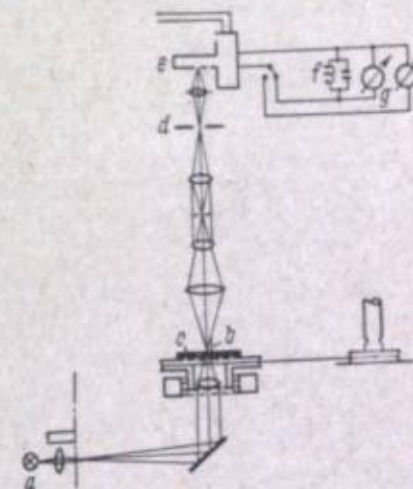


Рис. 8. Схема установки для микрофотометрических измерений гранулярности [85].

134, 136, 139—142]. Так как вольтметры промышленных типов имеют определенную полосу пропускания частот, возникает задача сопряжения частотных характеристик сигнала с частотными свойствами измерительного прибора. Сопряжение достигается путем оптимального выбора скорости перемещения образца относительно апертуры микрофотометра [33, 62].

Измерение спектра гранулярности может быть сведено к измерению спектра электрического сигнала. При этом можно воспользоваться известными способами измерения спектров случайных электрических сигналов [143]. Для этого целесообразно применять анализаторы спектра частот промышленных типов [84, 87, 144, 145]. Другое возможное решение заключается в использовании набора фильтров, разбивающих исследуемый спектр частот на ряд узких зон. Измеряя сигнал в каждой зоне с помощью вольтметра эффективных значений, можно получить спектры гранулярности с точностью до полосы пропускания использованных фильтров [146, 147].

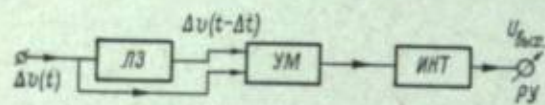


Рис. 9. Блок-схема обработки сигнала ΔU_T для получения функции автокорреляции микрофотометрическим методом.

на Фризером [84, 85]. Для построения полного спектра и в этом случае измеряли мощности флуктуационного колебания ΔU в ряде узких и примыкающих друг к другу частотных полос. Однако вольтметр эффективных значений был подключен к выходу единственного узкополосного фильтра с фиксированной средней частотой пропускания, равной 950 гц. Для того чтобы определить σ_T^2 в разных участках спектра гранулярности, изменялась скорость сканирования образца. В результате измерений получался спектр, который зависел от характера флуктуаций почернения, размеров и формы апертуры и направления сканирования. Спектр такого вида был назван автором «ограниченным спектром гранулярности» («specific noise spectrum»). Спектр гранулярности самого образца вычислялся по измеренному ограниченному спектру на основе интегральных преобразований, развитых в работах [78, 148].

Функция автокорреляции $\Psi(\tau)$ может быть определена путем обработки сигнала ΔU сравнительно простой аналоговой схемой. Чтобы выяснить характер и последовательность операций, совершаемых над ΔU для получения $\Psi(\tau)$, необходимо воспользоваться выражением (23), заменив в нем пространственную координату x временной координатой $t = \frac{x}{v}$, соответственно $\Delta t = \frac{\tau}{v}$, где v — постоянная скорость сканирования образца. После замены переменных выражение (23) принимает вид

$$\Psi(\Delta t) = \overline{\Delta U(t) \Delta U(t - \Delta t)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \Delta U(t) \Delta U(t - \Delta t) dt. \quad (33)$$

На рис. 9 показана блок-схема автокоррелометра, реализующая преобразование (33). Первым звеном блок-схемы является линия задержки ЛЗ с регулируемой величиной времени запаздывания сигнала Δt . Вторым звеном является умножитель УМ. Полученный с него сигнал $\Delta U(t) \Delta U(t - \Delta t)$ усредняется интегрирующим звеном ИНТ и регистрируется устройством РУ (вольтметр постоянного напряжения или самописец). Измерение $\Psi(\Delta t)$ сводится к построению зависимости $U_{\text{вз.}} = f(\Delta t)$. Изменение Δt достигается регулировкой времени запаздывания сигнала ΔU в линии задержки ЛЗ. Измеренная функция $U_{\text{вз.}}(\Delta t)$ пропорцио-

нальна искомой $\Psi(\tau)$. Подробный анализ принципа работы различных схем электронных автокоррелометров, а также методика их расчета приведены в сборнике [149].

Цвейг [136] использовал для измерения функции автокорреляции технику дискретного действия. Исследуемые образцы прямолинейно и равномерно сканировались микроденситометром. Отсчеты величин оптической плотности брались через интервалы Δx , составлявшие от $1/3$ до $1/5$ диаметра сканирующей апертуры. Полученные данные автоматически наносились на перфокарты и обрабатывались на электронной счетной машине по формуле

$$\Psi(\tau) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [D(x_i) - \bar{D}][D(x_i + \tau) - \bar{D}], \quad (34)$$

где $x_i = \Delta x i$ — координата отсчета, а τ — целое число интервалов отсчета Δx . Выборка из $N = 3000 - 5000$ отсчетов обеспечивала измерение функции автокорреляции с точностью не менее $\pm 5\%$ от истинных значений.

Во всех микрофотометрических методах существенной частью измерительного устройства является микрофотометр или микроденситометр, и его оптическая схема может заметно влиять на получаемый результат. В первую очередь условия освещения — большая или меньшая угловая апертура освещающего и воспринимаемого пучков — важны не только при субъективных оценках, но и для объективных методов [1, 3, 8, 56, 75, 150, 151]. Величина дифракционного кружка объектива и наличие aberrаций могут существенно повлиять на измеряемую величину флуктуаций, особенно при малых размерах измерительной апертуры, размеры которой сопоставимы с размерами дифракционного кружка объектива [2, 75, 136].

Несомненно, что лишь полная стандартизация всех условий измерений как зернистости, так и гранулярности является единственной гарантией получения сопоставимых результатов в разных лабораториях. В связи с этим стоит указать, что, судя по работе [142], в лабораториях фирмы Истман—Кодак измерения гранулярности обычно производятся с объективами, имеющими численную апертуру 0.25. Результаты пересчитываются в величины диффузных оптических плотностей на основе калибровочных кривых, полученных по промерам в диффузном свете (на молочном стекле). Неудобством такого пересчета является то, что калибровочные кривые для разных материалов неодинаковы, и их приходится заново получать для каждого нового типа пленки.

в) Оптические методы

Для измерения функции автокорреляции $\Psi_T(\tau)$, а также σ_T могут быть использованы также оптические автокоррелометры. Теория и расчет таких устройств были разработаны Мейер—Эшлером [152]. Технические реализации оптических автокоррелометров рассмотрены в работах [77, 153—155].

На рис. 10 показана оптическая схема автокоррелометра из работ [153, 154]. Здесь ИО₁ и ИО₂ — два одинаковых увеличенных изображения образца на прозрачной подложке, зеркальных относительно друг друга. Их совмещают слой к слою, и световой поток, прошедший через совмещенные изображения, улавливается фотоэлементом ФЭ. Электрический сигнал, получаемый с выхода фотоэлемента, регистрируется вольтметром постоянного напряжения В. Прошедший через оба изображения световой поток равен

$$I = \text{const} \iint_s T_1(x, y) T_2(x + \tau_x, y + \tau_y) dx dy, \quad (35)$$

где x и y — координаты соответствующих точек изображения, $T_1(x, y)$ и $T_2(x + \tau_x, y + \tau_y)$ — распределения коэффициентов пропускания изображений. Интегрирование производится по площади S , приблизительно равной площади каждого изображения. Соотношение (35) может быть записано

$$I = \text{const} \iint_S [T_1 + \Delta T_1(x, y)][T_2 + \Delta T_2(x + \tau_x, y + \tau_y)] dx dy, \quad (36)$$

где T_1 и T_2 — средние значения коэффициентов пропускания изображений, $\Delta T_1(x, y)$ и $\Delta T_2(x + \tau_x, y + \tau_y)$ — флуктуации пропускания вследствие наличия зернистости. Выражение (36) можно привести к виду

$$I = x_0 + \text{const} \iint_S \Delta T_1(x, y) \Delta T_2(x + \tau_x, y + \tau_y) dx dy, \quad (37)$$

где x_0 — минимальное значение светового потока, пропускаемое образцами при сдвиге, превышающем интервал корреляции.

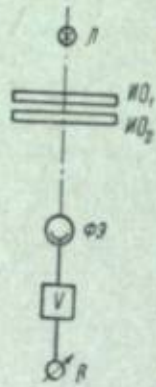


Рис. 10. Схема оптического автокоррелометра, использующего зеркальную пару зернистых структур [153, 154].

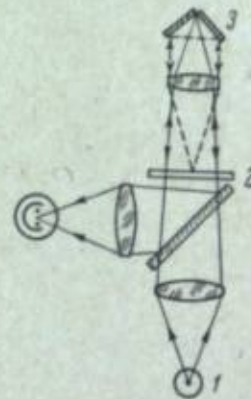


Рис. 11. Схема оптического автокоррелометра, предложенная Феллгетом [77].

В случае точного совмещения изображений $\tau_x = \tau_y = 0$ их соответствующие точки находятся на прямых, параллельных оптической оси прибора, световой поток имеет максимальное значение

$$I_{\text{max}} = x_0 + \text{const} \iint_S \Delta T^2(x, y) dx dy = x_0 + \text{const} \sigma_T^2. \quad (38)$$

При сдвиге одного из изображений на величину $\tau = \sqrt{\tau_x^2 + \tau_y^2}$, например при $x = \tau_x$ и $\tau_y = 0$, прошедший световой поток будет равен

$$I_\tau = x_0 + \text{const} \iint_S \Delta T_1(x, y) \Delta T_2(x + \tau_x, y) dx dy = x_0 + \text{const} \Psi_T(\tau). \quad (39)$$

При достаточно большом сдвиге $\Psi_T(\tau) = 0$ и $I_\tau = x_0$. Таким образом, величина I оказывается пропорциональной значениям функции автокорреляции. Основным недостатком данного устройства является необходимость использования двух совершенно идентичных изображений исследуемого слоя. Кроме того, предъявляются высокие требования к точности совмещения и передвижения диаизображений.

Некоторой модификацией рассмотренного способа измерения $\Psi_T(\tau)$ является схема автокоррелометра, предложенная Феллгетом [77] (рис. 11). Поток света от источника I проходит дважды через один и тот же образец 2, что эквивалентно прохождению потока в одном направлении через два образца в схеме, рассмотренной выше. Двойное прохождение света обеспечивается угловым рефлектором 3. При положении рефлектора, показанном на рисунке, обратный ход лучей совпадает с прямым и фотоэлемент улавливает световой поток

$$I_{\text{max}} = x_0 + \text{const} \sigma_T^2 = x_0 + \Psi_T(0). \quad (40)$$

При повороте одного зеркала рефлектора на угол 0.5θ дважды прошедший световой поток равен:

$$I_\tau = x_0 + \text{const} \Psi_T(\tau), \quad (41)$$

где $\tau = f\theta$ (f — фокусное расстояние объектива).

Преимуществом данной схемы является использование лишь одного образца и замена параллельного сдвига диапозитивов угловым поворотом рефлектора.

Дальнейшим развитием оптических автокоррелометров является схема, предложенная в [155] (рис. 12). Работа данного прибора в принципе не отличается от действия схем, рассмотренных выше. На рис. 12: I — исследуемый образец, 2 — светящаяся поверхность, служащая источником света, 3 — объектив, в фокальной плоскости которого находится экран 4 ,

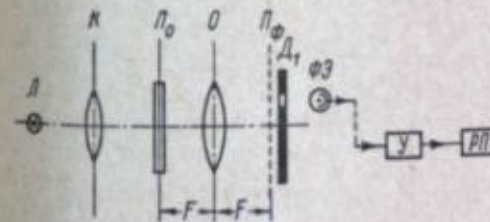


Рис. 13. Схема дифрактометра для получения спектров гранулярности [156].

служащий для наблюдения функции автокорреляции $\Psi(x, y)$, 5 — полупрозрачное зеркало, 6 — плоское зеркало. На рисунке показан ход лучей, исходящих из одной точки светящейся поверхности 2 . Дважды прошедший под прямым углом к образцу световой поток собирается в точке E . Величина этого потока и, следовательно, освещенность точки E пропорциональны $\sigma_T^2 = \Psi_T(0)$. Если проанализировать ход световых лучей, исходящих из других точек поверхности 2 , то нетрудно будет убедиться, что двумерное распределение освещенности на экране 4 будет пропорционально двумерному распределению освещенности исследуемого образца. Основным достоинством данной схемы является мгновенность ее действия, а также полное отсутствие механических движущихся элементов.

Общим недостатком всех описанных автокоррелометров является необходимость использования увеличенных диаизображений зернистых структур.

Оптические методы измерения спектра гранулярности основаны на получении и последующем анализе дифракционной картины равномерно освещенного и проявленного образца. В качестве приборов для измерения спектров гранулярности используются дифрактометры [156—158]. На рис. 13 показана упрощенная оптическая схема дифрактометра: I — монохроматический когерентный источник света; K — коллиматор; L — исследуемый образец; O — объектив; P_0 — плоскость объекта, в которую помещается образец; P_ϕ — плоскость дифракции; D_1 — подвижный экран с узкой диафрагмой; R — регистрирующий элемент.

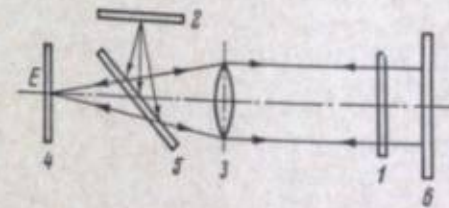


Рис. 12. Схема оптического автокоррелометра, позволяющего наблюдать на экране двумерную функцию автокорреляции [155].

$\Phi\mathcal{D}$ — фотоэлемент, воспринимающий свет, прошедший диафрагму D_1 ; $У$ и $РП$ — соответственно усилитель и регистрирующий прибор.

Чтобы понять принцип работы дифрактометра, можно представить образец в виде модели, имеющей вид непрозрачного экрана, на котором беспорядочно расположены круглые апертуры одинакового размера. Предварительно рассмотрим случай, когда в плоскости объекта Π_0 помещен непрозрачный экран с единственной апертурой, имеющей диаметр d . Тогда в фокальной плоскости объектива O образуется дифракционная картина апертуры в виде кружка Эри, диаметр которого обратно пропорционален d . Если в плоскости Π_0 поместить упомянутую модель негатива, то в плоскости Π_D , согласно принципу Бабине, образуется кружок Эри с тем же распределением освещенностей, что и для единственной апертуры, интенсивность которого увеличится в некоторое число раз, соответствующее количеству апертур. Как показано в [158], дифракционная картина негатива будет тождественна спектру гранулярности $\Phi(\omega)$. При практическом использовании метода точечный источник заменит распределенным в виде светящейся цели, что весьма выгодно энергетически, так как при этом во много раз повышается яркость дифракционной картины. Однако подобная замена приводит к искажению формы спектра вследствие того, что дифрактометр работает не в когерентном свете. Использование реального слоя вместо упрощенной модели также приводит к искажению формы спектра, что обусловлено перекрытием проекций зерен.

Рассмотрим способы считывания дифракционного спектра гранулярности, получаемого в схеме рис. 13. При малых интенсивностях спектральной картины ее удобно регистрировать фотографически, помещая в плоскости Π_D светочувствительный слой. В случае достаточно большой интенсивности спектра выгодно применить оптико-электронный анализ. В последнем случае производится сканирование спектра диафрагмой D_2 . Фотоэлемент $\Phi\mathcal{D}$ воспринимает световой поток, приблизительно пропорциональный мощности спектра в полосе частот $\Delta\omega$, определяемой размером диафрагмы D_2 . Чем уже диафрагма, тем меньше $\Delta\omega$ и, следовательно, точнее может быть измерен спектр. Поскольку зернистость образца изотропна, двумерное сканирование может быть заменено одномерным по любому направлению, лежащему в плоскости Π_D и проходящему через оптическую ось системы. Существенным недостатком рассмотренной выше схемы дифрактометра является сильное искажение формы измеренного спектра. Последнее обусловлено наличием «мешающей» дифракционной картины в плоскости Π_D , образуемой за счет конечной величины диафрагмы объектива O .

Оптические методы измерения гранулярности пока еще не нашли широкого применения. Однако полученные с их помощью результаты вытекают в соответствии с результатами, полученными другими, в частности микрофотометрическими, методами. Поэтому можно полагать, что применение оптических методов имеет некоторые перспективы, ибо они обладают двумя ценными преимуществами — быстротой действия и относительной простотой оборудования.

IV. ЗЕРНИСТОСТЬ ПЕРВИЧНЫХ ПОЧЕРНЕНИЙ

1. Проверка теории зернистости

Для измерений гранулярности решающим является вопрос о закономерностях распределения флуктуаций почернения. Изложенные выше статистические методы целиком базируются на предположении о нормальном распределении флуктуаций.

Первое экспериментальное исследование этой проблемы было поставлено, по-видимому, Брику [132]. С помощью визуального микрофотометра, имевшего диаметр измерительной апертуры 10 мк, он исследовал почернения на разных типах фотографических слоев при разных плотностях и условиях проявления. Результаты работы позволили ему заключить, что распределение флуктуаций оптической плотности хорошо соответствует нормальному закону. Последующая экспериментальная проверка этого утверждения рядом авторов [31, 39, 67, 137, 138, 159—162] показала, что оно в основном справедливо, по крайней мере при измерении с апертурой, имеющей площадь, существенно большую площади проекции проявленных зерен. Заметные отклонения от нормального распределения для крупнозернистых образцов, промеренных с апертурой диаметром меньше 20 мк, наблюдавшиеся в работе [67], были одной из причин, побудивших ее авторов заняться разработкой метода измерения гранулярности по средней сопряженной разности плотностей.

Действительно, если распределение флуктуаций плотности точно выражается гауссовым распределением, то, как указывали сами основоположники метода, $\overline{S\Delta D}$ может быть подсчитано на основе знания среднеквадратичного отклонения плотности и, следовательно, не содержит никаких дополнительных сведений по сравнению с σ_D [68]. Поскольку экспериментальные данные свидетельствовали о наличии отклонений от нормального распределения, разработка метода была продолжена вплоть до ее полного завершения.

Однако позднее Цвейг показал [136], что средняя сопряженная разность плотностей $\overline{S\Delta D}$ в пределах погрешностей опыта пропорциональна среднеквадратичному отклонению оптической плотности σ_D . В этом случае, зная зависимость минимально различимой разности плотностей от средней величины почернения, аналогичную показанной на рис. 3, и зависимость σ_D от плотности почернения D и диаметра сканирующей апертуры δ , можно на основании измерений среднеквадратичного отклонения σ_D построить зависимость зернистости от плотности $Z(D)$, удовлетворяющую результатам субъективных оценок при постоянной освещенности образца. Приняв (на основании результатов работы [73]) для $\overline{S\Delta D}$, что $\log \sigma_D(\delta) = \text{const} \cdot 10^{0.5D}$, что обычно $\sigma_D = \text{const} \sqrt{D}$, и экспериментально установив, что $\sigma_D \delta^{0.87} = \text{const}$, Цвейг вывел уравнение

$$Z(D) = \text{const} (\sqrt{D}/10^{0.5})^{1.15}, \quad (42)$$

вполне удовлетворительно соответствующее наблюдаемой зависимости $Z(D)$. К аналогичному результату пришел Уэбб [163], рассмотревший $Z(D)$ для упрощенной модели почернения типа односторонней мозаики.

Таким образом, если $\overline{S\Delta D} = \text{const} \sigma_D$, то оценка $\overline{S\Delta D}$ не имеет никаких преимуществ перед σ_D . Этим, вероятно, можно объяснить отсутствие каких-либо публикаций о практическом применении метода Джонса и Хиггинса. Однако с методологической стороны вычисление характеристик распределения флуктуаций почернения по парным измерениям может быть более выгодным, чем подсчеты на основании результатов последовательного сканирования. При парных измерениях почти полностью исключается влияние систематического изменения плотности вдоль образца за счет дрейфа нуля у прибора. На это обстоятельство указал еще Ван Крефельд, предложивший конструкцию прибора, в котором разность почернений измерялась с помощью двух концентрически расположенных диафрагм [137].

Выше было приведено уравнение (21), позволяющее определить ошибку при использовании приближенной формулы (11), (11a). Проверка этой формулы, проведенная Фризером и Клейном [87] на модели фотографического почернения, показала, что она справедлива, если

диаметр апертуры по крайней мере в 6 раз больше диаметра отдельных элементов модели (зерен). В более ранней работе Джонса и Хиггинса [67] наблюдалось лишь весьма относительное соответствие гранулярностей, подсчитанных отдельно на основе измерения флуктуаций оптической плотности и на основе измерений флуктуаций коэффициента пропускания.

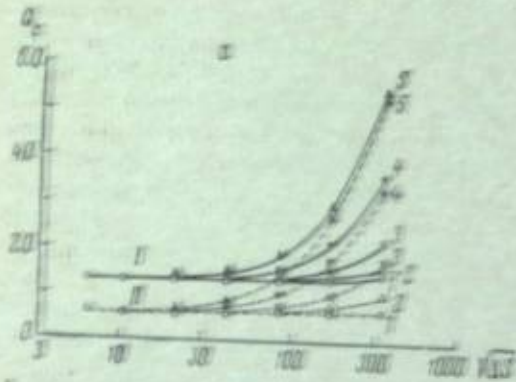


Рис. 54а. Зависимость прозрачности G_s от диаметра сканирующей апертуры $\sqrt{\Delta S}$.

I — асимметричные неметаллические пленки; II — асимметричные металлические пленки; III — симметричные неметаллические пленки; IV — симметричные металлические пленки; V — неметаллические пленки; VI — металлические пленки.

Рис. 54б. Зависимость прозрачности G_s от диаметра сканирующей апертуры $\sqrt{\Delta S}$ при отсутствии микрооптических элементов в образце.

I — 0.15; II — 0.25; III — 0.35; IV — 0.45; V — 0.55; VI — 0.65.

теги утверждали полное постоянство коэффициента G_s [133, 61, 135] — в большинстве случаев наблюдалось его медленное, но систематическое возрастание. Скорость роста в разных случаях и на разных материалах была неодинакова. По мнению первого исследователя в этой области Бринку [132], возрастание может быть аппроксимировано формулой $G_s \propto \delta^{-2}$, где δ — диаметр круглой апертуры. Ближе к 0.8 показателя степени были найдены и некоторыми позднейшими исследователями: 0.85 — в [149] и 0.87 — в [136].

Можно предположить, что возрастание G_s связано с неравномерностью полива и проклевки образца. Амплитуда сигнала, обусловленного медленными изменениями плотности образца вдоль линии сканирования, практически не зависит от размера апертуры. Однако при увеличении апертуры его роль возрастает, так как при этом уменьшается сигнал,

Надо, однако, заметить, что данные этой работы не всегда убедительны. В частности, при измерениях σ_D в ней была получена зависимость коэффициента Селвина G_s от диаметра апертуры, не воспроизводимая ни в одной другой работе, хотя тот же коэффициент, полученный на основе измерений σ_T , следовал зависимости, весьма близкой к тем, которые получались у других авторов.

Вопрос о связи коэффициента Селвина с размером сканирующей апертуры является центральным для микрофотометрических методов измерения гранулярности по σ_T и σ_D . Как отмечалось выше, из принятых взглядов на природу гранулярности неизбежно вытекает утверждение о независимости значений $\sigma_D \sqrt{\Delta S}$ и $\sigma_T \sqrt{\Delta S}$ от ΔS для переносимых почернений.

Справедливость его была подтверждена проверкой в ряде работ [31, 33, 61, 67, 85, 132, 133, 136, 138, 140, 161]. Почти во всех случаях значения G_s были не только постоянны. При апертурах меньше 100 μm^2 коэффициент Селвина обычно быстро уменьшается, что можно объяснить несоответствием между геометрическими и оптическими размерами измерительной апертуры [136]. При апертурах больше 100 μm^2 немногие исследова-

обязанный своим происхождением зернистости почернения. В целом это может привести к некоторому росту G_s с увеличением размера сканирующей апертуры (рис. 14). При очень тщательной постановке опытов и тре-

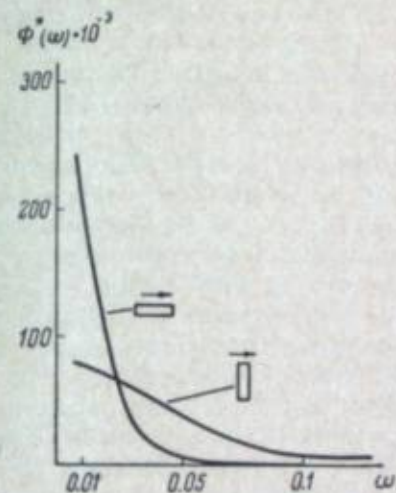


Рис. 15. Ограниченный спектр зернистости $\Phi^*(\omega)$, измеренной щелью $7.5 \times 20 \mu\text{m}^2$ при разных направлениях сканирования [84, 85].

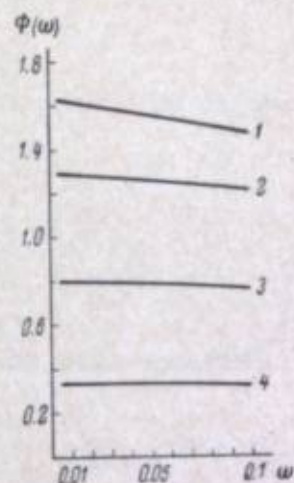


Рис. 16. Спектры гранулярности $\Phi(\omega)$ для четырех негативных пленок разной зернистости [84, 85]. 1 — Ultra; 2 — 188; 3 — 1F; 4 — 1FF.

бательном отборе образцов удается получить почти полную независимость $\sigma_D \sqrt{\Delta S}$ от ΔS [135]. Но даже в этих условиях разброс экспериментальных точек остается довольно большим (рис. 14, а). Таким образом, на строгое выполнение правила Селвина в рядовых испытаниях рассчитывать трудно.

Постоянство коэффициента Селвина в широком интервале сканирующих апертур означает, в силу выражения (29), что в соответствующем интервале частот спектр гранулярности равномерен. Непосредственные исследования спектров гранулярности [84, 85, 87, 145—148] действительно показывают, что эти спектры довольно равномерны вплоть до частот, примерно соответствующих диаметру проявленных зерен или поперечнику апертуры, если последняя, как это обычно бывает, больше диаметра зерен.¹ Например, в работах [84, 85] производилось сканирование образца прямоугольной щелью размером $7.5 \times 20 \mu\text{m}^2$ в направлениях, парал-

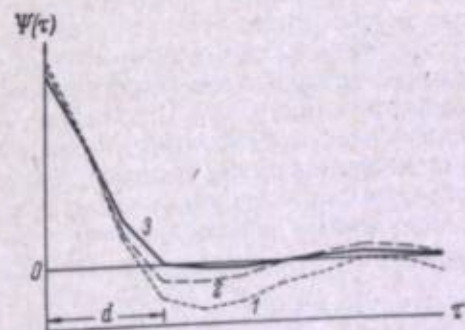


Рис. 17. Зависимость формы функции автокорреляции $\Psi(\tau)$ от числа измерений n , по которым она получена [136].

Число отсчетов: 1 — 500; 2 — 1000; 3 — 3000.

¹ Надо оговориться, что в некоторых из недавних работ наблюдалось сильное повышение мощности спектра гранулярности с повышением частоты [232, 260]. Пока трудно судить, связан ли этот результат со свойствами исследованных слоев или обусловлен особенностями техники измерения спектров.

частоте $\omega = \frac{1}{T}$, где T — размер щели в направлении сканирования. На рис. 16 приведены результаты измерений спектров для разных материалов [84, 85]. Как видно из рисунка, в большом диапазоне частот спектры имеют плоский характер.²

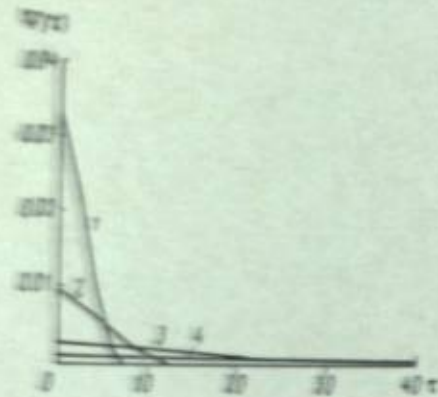


Рис. 18. Зависимость формы функции автокорреляции $V(\tau)$ от диаметра измерительной апертуры [136].

1 — 4 мк, 2 — 12 мк, 3 — 25 мк, 4 — 50 мк.

уменьшаются, что дает основания считать, что их возникновение обусловлено ограниченной величиной выборки N при проведении эксперимента. По мнению автора публикации, спектр гранулярности фотографических слоев должен быть равномерным.

В той же работе исследована зависимость формы функции автокорреляции $V(\tau)$ от размера считывающей апертуры. На рис. 18 приведены автокорреллограммы для того же образца, что и на рис. 17. Цифры около каждой кривой показывают диаметр апертуры в микронах. Как видно из графиков, для каждой кривой интервал корреляции τ_{max} равен диаметру апертуры, что хорошо согласуется с отмеченным спектром при частоте $\frac{1}{T}$. Отсюда можно сделать вывод, что корреляция между почернениями в соседних точках образца связана с усредняющим действием апертуры. Сходный результат был получен и в более ранней работе Коутса и Селвина [154].

Форма функции $V(\tau)$ для образцов с разными размерами зерен представлена на рис. 19. Кривая 1 соответствует высококонтрастной негативной пленке, кривая 2 — мелкозернистой позитивной. Оба образца имели среднюю оптическую плотность почернения 0.8 и сканировались с апертурой диаметром 6 мк. Очевидно, что и в данном случае интервал корреляции

Естественно, что к таким же результатам приводит измерение функции автокорреляции. Наиболее подробные данные о таких опытах приведены в работе [136]. Для выяснения характера автокорреляционной функции в этой работе был проделан опыт, результаты которого сведены в график на рис. 17. Здесь показаны кривые функции автокорреляции одной пленки при средней плотности почернения 0.8, которые были получены при разном числе отсчетов N . Как видно из графика, при малом числе отсчетов функции носит колебательный характер, что должно соответствовать неравномерности спектра. Однако при увеличении числа отсчетов колебания сильно

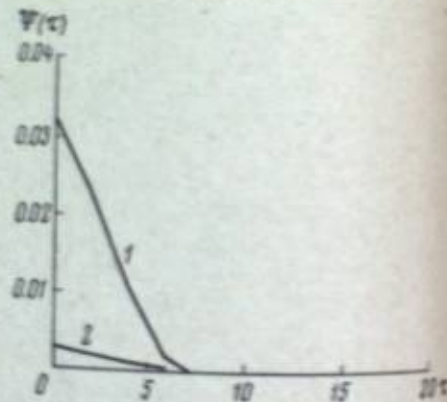


Рис. 19. Функции автокорреляции $V(\tau)$ высококонтрастной негативной пленки (1) и мелкозернистой позитивной (2), полученные с измерительной апертурой диаметром 6 мк [136].

получен и в более ранней работе

лянии определялся лишь размером апертуры. Основным параметром обеих корреллограмм являются величины $V(0) = \sigma_D^2$, т. е. дисперсии флуктуаций оптической плотности. При возрастании плотности почернения эта величина возрастает, что, как будет показано ниже, соответствует результатам других работ.

2. Связь между объективными и субъективными измерениями

Таким образом, экспериментальные исследования гранулярности дали результаты, согласующиеся с теми теоретическими предпосылками, на которых они были основаны. Однако не вполне ясным остается вопрос о том, насколько оценки, даваемые этими объективными методами, согласуются с субъективными оценками зернистости. Наиболее обширную работу в этом направлении проделали Джонс и Хиггинс в начале своей неоднократно упоминавшейся серии исследований [66]. Они сопоставили результаты практически всех известных тогда методов измерения гранулярности с результатами визуальной оценки при постоянной освещенности образца. Сопоставление привело их к выводу о непригодности существовавших способов измерения гранулярности и подтолкнуло к разработке метода оценки по средней сопряженной разности плотностей. Несмотря на несомненную серьезность и добросовестность упомянутых исследователей, такой вывод вызывает серьезные возражения.

Прежде всего ошибочной представляется сама идея изыскать метод, который давал бы такую же зависимость гранулярности от плотности почернения, какая получается для зернистости при постоянной освещенности образца. Очевидно, что при малых и больших яркостях контрастная чувствительность глаза уменьшается и соответственно уменьшается видимая зернистость. Между тем гранулометры объективно регистрируют величину флуктуаций почернения без учета характеристик глаза. Поэтому самим Джонсом и Хиггинсу пришлось на основе эксперимента построить калибровочный график (рис. 3), чтобы их метод удовлетворял поставленной задаче. Как уже говорилось, в работах [136, 163] было показано, что, пользуясь таким графиком, можно из обычных измерений σ_D получить такую же зависимость зернистости от D , как и для визуальных методов, и величина $\overline{S\Delta D}$ по существу равноценна σ_D .

Более внимательного рассмотрения заслуживает и проведенное в работе [66] попарное сравнение методов измерения гранулярности с визуальной оценкой. Сравнение в параллельных рядах показало, что, хотя во многих случаях общее соответствие и наблюдается, относительная величина оценки в одном ряду часто непропорциональна оценке в другом. Некоторые материалы даже имели неодинаковые номера в двух параллельных рядах. Просматривая эти данные, надо вспомнить о том, что и объективные того, как они были получены, надо вспомнить о том, что и объективные и субъективные измерения зернистости были в то время весьма несовершенны. Поэтому неудивительно, что исследование, проведенное на нешестидесяти образцах, дало нечеткий результат. Представляется разумным заключить, что пессимистический вывод Джонса и Хиггинса относился скорее к методическому и аппаратному оснащению их исследований, чем к принципиальным основам методов измерения гранулярности.

Такое заключение тем более правдоподобно, что ни один из авторов, занимавшихся сопоставлением визуальных и объективных методов, не разделял пессимизма выводов работы Джонса и Хиггинса [66]. Все они считали, что оба подхода могут давать параллельные оценки [87, 127, 146, 150], по крайней мере для первичных почернений (рис. 20).

² Существенные отклонения от равномерности спектра и увеличение зернистости наблюдаются при действии на фотографические слои ионизирующих излучений. Рассмотрение этого явления не входит в задачи настоящего обзора. Оно исследовалось и обсуждалось в работах [5, 12, 26, 84, 151, 164, 165].

По мнению авторов одной из недавних работ [87], зернистость отпечатка, полученного путем проекционной печати, начинает быть заметной при увеличении

$$M = \frac{120}{\delta \tau_n}, \quad (43)$$

где δ — диаметр сканирующей апертуры в микронах, при которой $\sigma_s = 0.01$, а τ_n — коэффициент контрастности позитивного материала.

Числитель (120) связан с размерами допустимого кружка нерезкости при рассмотрении изображения с расстояния наилучшего зрения.

Решающая роль, отведенная среднеквадратичной флуктуации оптической плотности в формуле (43), согласуется с результатами работы Штульца и Цвейга [76]. Их экспериментальные данные свидетельствуют о том, что глаз наблюдателя, сканируя зернистое изображение, действует именно как измеритель среднеквадратичного отклонения оптической плотности.

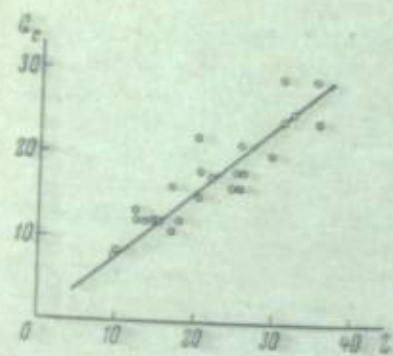


Рис. 20. Взаимосвязь между зернистостью Z и гранулярностью G_r [146] для пленки, различающихся по чувствительности и условиям проявления.

3. Влияние на зернистость условий получения образца

Зернистость проявленного фотографического изображения определяется в первую очередь структурой исходного эмульсионного слоя. Однако в определенных пределах на нее оказывают влияние также условия экспонирования и проявления материала. При этом, очевидно, играют роль те факторы, которые могут явиться причиной изменения размеров и распределения проявленных зерен серебра по сравнению с микрокристаллами галогенида серебра в эмульсии. К таким факторам следует отнести характер и величину экспозиции, условия хранения экспонированного слоя, состав проявителя и условия проявления и фиксирования, промывки и высушивания слоя.

О влиянии характера освещения, т. е. его интенсивности и спектрального состава, нет достаточно определенных сведений. Нет видимых оснований предполагать существование связи между интенсивностью освещения и зернистостью. Надо, однако, иметь в виду, что вследствие эффекта замещения, может сильно измениться скорость проявления в зависимости от интенсивности экспозиции [166, 167]. Поэтому сравнивать зернистость образцов, экспонированных при очень разных освещенностях, следует с некоторой осторожностью, даже если образцы проявлены до одной и той же плотности и в одних и тех же условиях.

Спектральный состав освещения мог бы сказаться на зернистости, поскольку от него сильно зависит распределение проявленных зерен серебра по глубине слоя [168]. Альбертсони [36] нашел, что шум фонограммы, полученной экспонированием пленки и ультрафиолетовом свете, заметно выше, чем фонограммы, полученной при свете лампы накаливания. В пределах видимой зоны коэффициент поглощения чувствительных слоев изменяется в значительной степени, тем в условиях упомянутой работы. Поэтому трудно сказать, насколько существенно может сказаться на их зернистости изменение состава освещения в границах видимой области спектра. Кроме того, не вполне ясно, насколько существенно для зернистости изменение пространственного распределения зерен по глубине слоя.

Между величиной экспозиции и зернистостью нет прямой связи. На зернистости экспозиция сказывается лишь постольку, поскольку она сказывается на плотности почернения. В свою очередь на форму кривой, выражающей связь между величиной почернения и зернистостью, влияет метод измерения зернистости. В случае измерения гранулярности по σ_s [18, 31, 38, 61, 135, 151, 169, 170], а также субъективной зернистости при постоянной яркости образа или печати увеличенного изображения зернистой структуры до постоянной плотности [30, 35, 91, 96, 99, 110, 171] наблюдается монотонное возрастание зернистости с ростом оптической плотности почернения (рис. 21, 22), как это и следует из теоретических соображений, в частности из формулы (15). При измерении гранулярности по σ_T наблюдается прохождение зернистости через максимум при небольших плотностях, около 0.3 [33, 46, 61, 66, 121, 123, 137, 160, 172, 173], что соответствует результату, ожидаемому теми авторами, которые исходили из модели зернистости типа однослойной мозаики. То, что наблюдаемые зависимости в какой-то мере удовлетворяют разным гипотезам, не является удивительным, ибо, как говорилось, они по существу довольно близки; при этом совпадение расчетов с экспериментом получается также приблизительно.

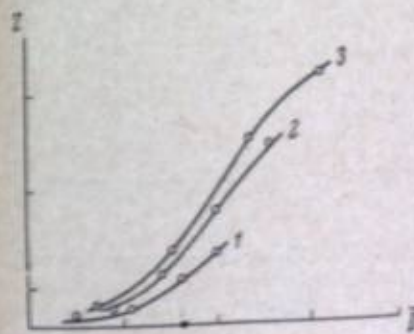


Рис. 22. Зависимость зернистости Z от оптической плотности D при разных значениях коэффициента контрастности τ_n , до которого проявлена пленка Кинопозитив А [96].

1 — 0.45; 2 — 3.65; 3 — 0.90.

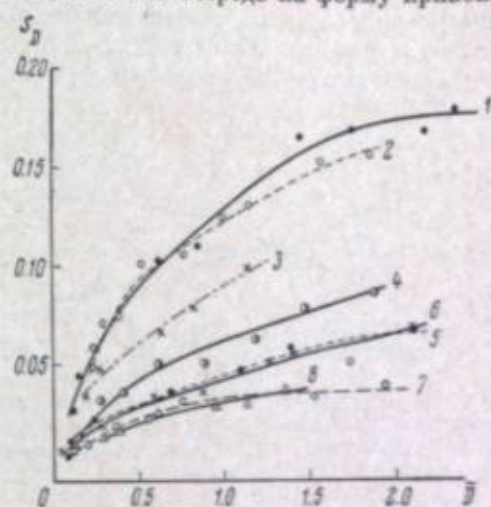


Рис. 21. Зависимость среднеквадратичной флуктуации оптической плотности σ_D от средней плотности почернения D [33].

1 — Астро (пленка); 2 — Панхром-10; 3 — Изохром (пленка); 4 — Панхром средней чувствительности; 5 — Дипозитив (пленка); 6 — Микрат-200; 7 — Кинопозитив № 3; 8 — Панхром мелкозернистый.

В работе [46] было проведено экспериментальное сопоставление обеих моделей как описываемой уравнением (15), так и описываемой уравнением (17). Результаты сопоставления привели к выводу, что уравнение (15) лучше соответствует экспериментальным данным.

Возможно, что недостаточно строгое выполнение формулы (17) — замедленное возрастание зернистости при увеличении плотностей — отчасти связано с уменьшением размера проявленных зерен серебра при возрастании экспозиции [52, 112, 160]. На это указывают результаты работы [28], где изучалась связь между размерами зерен и зернистостью.

Как видно из рис. 23, наряду с естественным ростом зернистости, определенной по методу Ю. Н. Гороховского, наблюдается непрерывное уменьшение среднего размера зерен, создающих данную оптическую плотность почернения. Скорость уменьшения размера зерен с экспозицией, вероятно, различна для разных слоев и связана с распределением эмульсионных микрокристаллов по размерам и чувствительности.

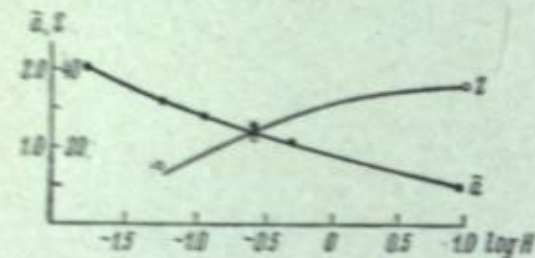


Рис. 23. Зависимость зернистости Z и средней площади проекции серебряных зерен S от экспозиции при постоянном значении коэффициента контрастности для пластинок Панхром [28].

освещенности образца зернистость имеет максимальное значение при плотностях около 0.2—0.5 [34, 35, 66, 71, 106, 110]. В работе [160] было показано, что это явление обусловлено зависимостью контрастной чувствительности глаза от яркости образца, изображенной на рис. 24.

Сочетая ее с зависимостью гранулярности, измеренной как $\frac{\Delta T}{T}$, от D , можно получить хорошее качественное соответствие с результатами визуальных оценок. Как нетрудно понять, такой подход весьма близок к подходу Джовса и Хиггинса, которые для интерпретации результатов своих объективных измерений прибегли к использованию психофизических зависимостей.

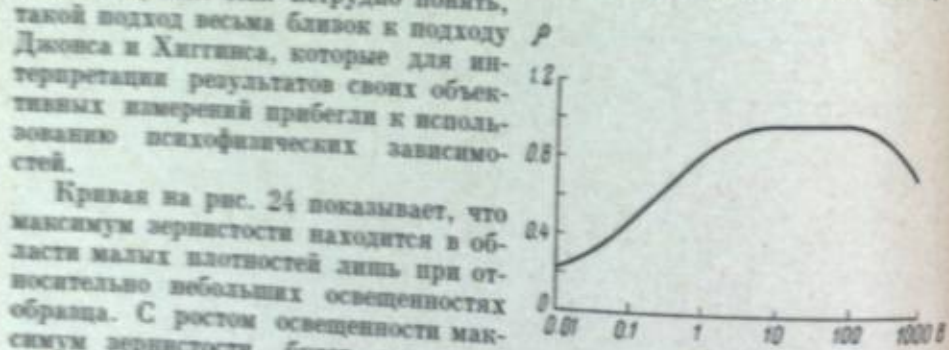


Рис. 24. Зависимость контрастной чувствительности глаза ρ от яркости образца B [160].

Кривая на рис. 24 показывает, что максимум зернистости находится в области малых плотностей лишь при относительно небольших освещенностях образца. С ростом освещенности максимум зернистости будет смещаться к все большим плотностям. Это подтверждается графиками на рис. 25, на котором показаны результаты измерения субъективной зернистости при разных освещенностях образцов [30]. Как видно из графиков, величина зернистости имеет максимум при плотности 0.3 лишь при относительно малых освещенностях. С повышением освещенности зернистость в больших плотностях быстро возрастает.

Обобщая результаты работ, посвященных исследованию зависимости зернистости от плотности почернения, можно прийти к выводу, что неоднородность этой зависимости в разных работах обусловлена в первую очередь различиями в принципах измерений. Эта разница может быть в большей или меньшей степени учтена, и кривые, полученные на основе одного принципа, с помощью соответствующих преобразований могут быть приведены к виду, соответствующему кривым, полученным на другой основе. Что же касается зависимостей, полученных каким-то одним способом для

разных материалов, то они, как показывает рис. 26, заимствованный из [33], в значительной мере сходны. Кривые на этом рисунке показывают также, что для гранулярности, определенной посредством среднеквадратичного отклонения оптической плотности, первым приближением может служить уравнение (17).

Сходство кривых, выражающих зависимость зернистости от оптической плотности у разных материалов, существенно облегчает текущие испытания пленок там, где они носят массовый характер и проводятся для однотипных материалов. В этом случае нет необходимости получать величину зернистости для большого числа плотностей, а можно ограничиться какой-то одной. В частности, фирма Кодак измеряет гранулярность своих пленок при плотности почернения 1.2, если пленка проявляется до заданного среднего градиента характеристической кривой, и при плотности 0.8, если она проявляется заданное время [11].

Хранение экспонированного слоя перед проявлением может привести к возрастанию зернистости [35], если оно происходит при высокой температуре и влажности. Можно предположить, что это явление связано с недостаточной структурной стабильностью фотографических материалов в указанных условиях [175].

Исследования зависимости зернистости от условий проявления показывают, что на разных стадиях проявления зернистость различна. Она возрастает с увеличением времени проявления и температуры проявителя [130, 169—171, 176] или использовании более активного проявителя [130, 151, 170, 177, 178]. Следовательно, зернистость тем больше, чем дальше зашло проявление слоя.

Уменьшению размеров проявленных зерен и, следовательно, уменьшению зернистости способствует введение в проявитель веществ, растворяющих галогенид серебра [35, 130, 169, 171, 176, 179—181]. Иногда в качестве растворителя может служить само проявляющее вещество, например парафенилендиамин и др. [100, 182—184]. Роль растворителей заключается, по-видимому, в увеличении относительной роли физического проявления, дающего почернения с меньшей кроющей способностью и более мелкими зёрнами проявленного серебра.

Большинство авторов полагает, что уменьшение зернистости при проявлении в так называемых мелкозернистых проявителях в основном происходит за счет более низких значений коэффициента контрастности

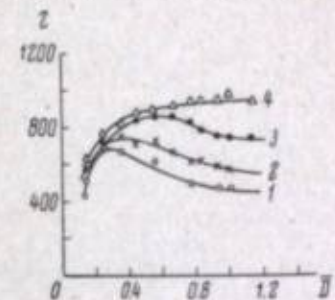


Рис. 25. Зависимость визуально оцениваемой величины зернистости Z от оптической плотности образца D при разных уровнях исходной яркости поля [30].
1 — 6; 2 — 15; 3 — 50; 4 — 100 миллиламбертов.

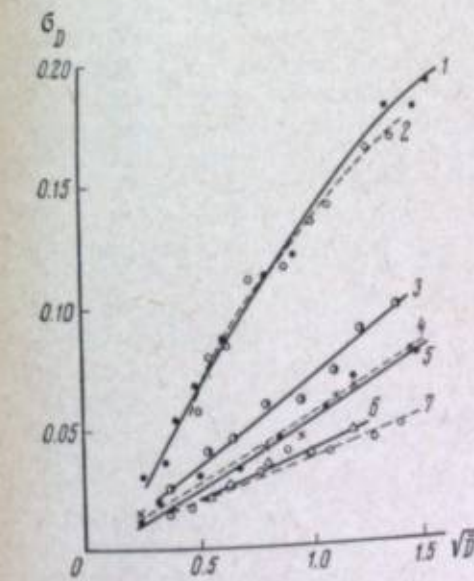


Рис. 26. Зависимость среднеквадратичной флуктуации плотности σ_D от корня квадратного из средней плотности образца \sqrt{D} для различных пленок [33].

1 — Астро (пластины); 2 — Панхром-10; 3 — Панхром средней чувствительности; 4 — Дипозитив (пластины); 5 — Миракт-200; 6 — Панхром мелкозернистый; 7 — Киновозитив МЗ.

слон и меньшей влажности и очернения. При приращении до одних и тех же плотностей и коэффициентов контрастности различие зернистости изображений, обработанных в малозернистых и обычных проявителях оказывается наибольшим [64, 185, 189, 171, 180, 183—189]. Выводом из использования малозернистых проявителей является заключение главным образом о получении относительно высокой светочувствительности при малом контрасте, а не о характере зернистости.

Поскольку при проявлении происходит одновременный рост зернистости и коэффициента контрастности, некоторые авторы исследовали зависимость отклонения гранулярности от коэффициента контрастности следом от условий проявления [В работе Виллбрехта дан [64] близкий вывод, что отклонения в гранулярности от условий проявления. Однако другие авторы]

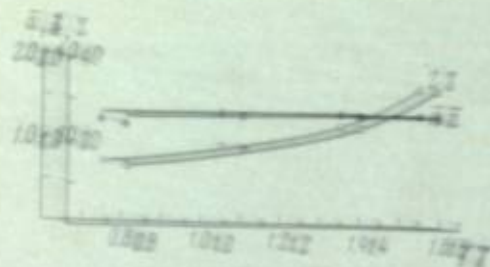


Рис. 7. Зависимость зернистости Z от относительной влажности w при проявлении зернистых материалов. По оси абсцисс отложено значение w . По оси ординат — значение Z . Выводы при подсчете по формуле [25].

содержащая принцип не выводу, что она не остается строго постоянной, а в некотором смысле имеет асимптотический характер, составляющий основной элемент формулы [189—197].

Вывод из приведенной работы [25] близкий к тому, что при увеличении отклонения зернистости контрастность увеличивается, коэффициент контрастности, до определенного предела, растет, а при дальнейшем увеличении он стабилизируется. Этот результат находится в полном соответствии с объяснением, если учесть, что

с увеличением коэффициента контрастности при постоянной экспозиции увеличивается количество проявленных зерен, следовательно, растет зернистость.

Общим случаем является зернистость изображений, получаемых при проявлении пленки, в частности, в проявителях, содержащих гидразин и его производные. Известно, что в этом случае наблюдается значительное повышение светочувствительности, сопровождаемое снижением зернистости, что она становится равной зернистости обычной пленки. О том, что рост зернистости в этом случае сопровождается увеличением размера проявленных зерен, свидетельствует тот факт, что фотометрический эквивалент почернения, полученный в инфракрасном диапазоне, практически не отличается от фотометрического эквивалента почернения, полученный в обычном проявителе [81].

Поскольку предполагается, что рост зернистости связан с образованием свободных зерен из свет проявленных экспонированных микрокристаллов по окислительной реакции с экспонированными. Экспериментальные свидетельства того, что инфракрасный эквивалент почернения, полученный в обычных условиях проявления, в опубликованных работах не имеется.

Условия формирования, проявления и высушивания фотографического слоя на величину зернистости не влияют, если они не приводят к изменению плотности, пористости или к ретикулации слоя [35, 180, 190—192]. Впрочем, ретикулацию надо рассматривать скорее как механическое повреждение слоя и в рассмотрении зернистости не включать.

Высокая влажность материала и поверхности основы и эмульсионного слоя могут существенно сказаться на измеримой величине гранулярности при малых оптических плотностях почернения [46, 160]. По мнению автора работы [193], флуктуации, обусловленные этими причинами, могут достигать 30—50% общей величины флуктуаций при небольших плотностях почернения на мелкозернистых пленках.

О зернистости изображений, получаемых по методу обращения, отсутствуют сколько-нибудь подробные данные. В работе [193] на небольшом числе образцов, зернистость которых определялась по методу Ю. Н. Гороховского, было найдено, что при равных плотностях и коэффициентах контрастности негативного и обращенного изображений зернистость последнего существенно меньше. Поскольку при экспонировании растет зернистость, при проявлении оставшейся части должно получиться менее зернистое изображение, чем при обычном негативно-позитивном процессе [194]. Следует, однако, иметь в виду, что при первом проявлении происходит интенсивное растворение наиболее мелких микрокристаллов. Этот процесс может существенно изменить средний размер и распределение серебряных зерен, получающихся в результате проявления [195]. С другой стороны, отсутствие процесса печати, неизбежно приводящего к усилению зернистости, должно благоприятно сказаться на структуре позитивного изображения, полученного методом обращения.

V. ЗЕРНИСТОСТЬ ВТОРИЧНЫХ ПОЧЕРНЕНИЙ

В предыдущих разделах речь шла о зернистости первичных фотографических изображений независимо от того, на каком типе материала, позитивном или негативном, они получены. В строения негативных и позитивных пленок нет принципиальных различий, поэтому не обнаруживаются и различия в характере зернистости [33, 96]. Однако позитивные пленки редко используются для получения первичных изображений. В большинстве случаев они применяются для получения копий с негативов, имеющих зернистую структуру, и поэтому величина результирующей зернистости представляет большой практический интерес.

Как и для первичных почернений, наиболее полным описанием гранулярности вторичного почернения является его спектр или эквивалентная ему функция автокорреляции. Спектр гранулярности позитивной копии $\Phi_z(\omega, D)$ складывается из спектров негативного $\Phi_n(\omega, D)$ и позитивного $\Phi_p(\omega, D)$ материалов, причем спектр негативного материала преобразуется в зависимости от контраста позитивного материала γ_p и передается в зависимости от контраста позитивной системы $A(\omega)$. Дернер [147], объединивший перечисленные факторы в уравнении

$$\Phi_z(\omega, D) = \gamma_p^2 \Phi_n(\omega, D) [A(\omega)]^2 + \Phi_p(\omega, D), \quad (44)$$

экспериментально проверил его выполнимость на различных фотографических материалах. На рис. 28 приведены спектры негативного и позитивного материалов и вычисленный на их основе по уравнению (44) спектр гранулярности позитивной копии. Как видно из графика, экспериментальные точки хорошо соответствуют расчетной кривой. Сходные результаты были получены Шаде [161], подробно рассмотревшим задачу о преобразовании изображения в многостадийном кинематографическом процессе на основе представлений об эквивалентных апертурных характеристиках отдельных стадий. Расчеты и опыты ясно показывают, что в процессе печати происходит потеря высокочастотной составляющей спектра негатива и соответствующее увеличение роли низкочастотной составляющей. Об этом же свидетельствует возрастание коэффициента Селвина с увеличением размера сканирующей апертуры [76, 84, 196].

Цвейг, рассмотревший изменения функции автокорреляции в процессе печати [151], предложил следующее уравнение, связывающее функцию автокорреляции копии φ_{D_n} с соответствующими функциями негативного φ_{D_n} и позитивного φ_{D_p} материалов

$$\varphi_{D_n}(\tau) = \varphi_{D_p}(\tau) + K \gamma_p^2 D_n (2\pi^{1/2} \tau)^{-1} \exp(-\tau^2/4\tau_p^2), \quad (45)$$

где σ_s — среднеквадратичное отклонение функции рассеяния позитивного материала, аппроксимированной функцией Гаусса, и

$$K_{\psi} = \text{const} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{D_n}(\tau) d\tau. \quad (46)$$

На рис. 29 кривая 1 изображает функцию автокорреляции исходной негативной пленки, использованной также в качестве позитивного материала, а кривая 2 отвечает рассеянию света в эмульсионном слое позитивной пленки. Автокоррелограмма позитивной копии 3 еще более наглядно, чем кривая на рис. 28, показывает появление низкочастотной составляющей в спектре позитива.

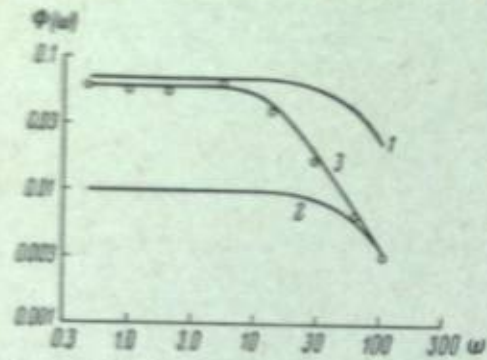


Рис. 28. Спектры граулярности негативного (1) и позитивного (2) материалов и спектр граулярности почернения (3), полученного печатью с негатива (1) на позитивный материал (2) [147].

Представление граулярности в виде спектра или функции автокорреляции является достаточно исчерпывающим объективным описанием фотографического почернения с интересующей нас точки зрения, однако оно не дает еще ответа на вопрос, какова будет визуальная оценка изучаемого образца. В случае первичных почернений, имеющих плоский спектр, возможна оценка граулярности одним числом, так как все плоские спектры подобны. Как указывалось выше, большинство исследователей пришло к выводу, что такая оценка в виде среднеквадратичного отклонения плотности или производного от него коэффициента Селвина достаточно хорошо коррелирует с субъективными измерениями зернистости. Форма спектров вторичных почернений сильно зависит от характеристики копировальной системы.

В работе [76] была предпринята попытка найти связь между измерениями среднеквадратичных флуктуаций оптической плотности и визуальными оценками зернистости контактной позитивной копии при увеличении, значительно большем порогового. Рассеяние света в эмульсионном слое позитивного материала приводит при контактной печати с негатива к тому, что зернистая структура копии сильно отличается по своему внешнему виду от структуры исходного негатива. В ней появляются скопления и группы зерен, происхождение которых обусловлено не случайным распределением микрокристаллов в эмульсионном слое, а нерезкой проекцией первичной зернистости, выражаемой пологой частью коррелограммы на рис. 29. Такие скопления названы авторами работы «пятнистостью» («mottles»). Несопоставимость структур первичного негатива и контактной копии с него делает весьма затруднительной оценку первичных и вторичных почернений в одном ряду. Более того, оказалось трудным осуществить даже оценку вторичных почернений, так как порядок визуальной оценки сильно зависит от масштаба увеличения, при котором рассматривался образец. Поэтому авторы пришли к выводу, что нельзя говорить

об относительной зернистости вторичных почернений, если они рассматриваются не при одном и том же увеличении. Полагая на основании своих экспериментальных данных, что глаз сканирует изображение апертурой, имеющей в масштабе сетчатки диаметр около 50 мк, они предложили в качестве метода приближенной оценки граулярности вторичных почернений измерять их флуктуации с соответствующей апертурой, иными словами, выбирать апертуру гранулометра таким образом, чтобы ее размер в масштабе образца был равен размеру кружка, сопряженного (при данном увеличении и расстоянии рассматривания) с кружком диаметром 50 мк на сетчатке глаза. Сопоставление граулярности, определенной таким способом, с визуальными оценками дало более или менее удовлетворительное соответствие.

Хотя рассмотрение фотографических материалов с точки зрения их спектров граулярности и передаточных функций получило распространение сравнительно недавно, однако уже ранние исследователи изучали проблему зернистости вторичных почернений с весьма сходных позиций. Так, Фризер [197] предложил формулу

$$\sigma_{D_n} = \sqrt{\sigma_{D_n}^2 + g_n u^2 \sigma_{D_n}^2}, \quad (47)$$

где g_n — градиент характеристической кривой позитивного материала, а u — константа, определяющая степень воспроизведения зернистости негатива в копии. Сходство этой формулы с (44) вполне очевидно, если вспомнить выражение (28) и считать, что величина u приближенно выражает $A(\omega)$ в уравнении (44). Принимая, что пороговое увеличение M , при котором видна зернистость, пропорционально σ_n , Фризер [99] преобразовал формулу (47) для визуальных измерений зернистости

$$M_n = \text{const} \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{M_n^2} + \frac{g_n^2 u^2}{M_n^2}}}, \quad (48)$$

где M_n , M_n и M_n обозначают соответственно предельные увеличения копии и первичных почернений на негативном и позитивном материалах, а const — константа, учитывающая условия рассматривания образца. Для проверки выражения (48) производилось последовательное контрастирование на одном и том же материале и для каждого контраста определялось предельное увеличение. Результаты в общем хорошо соответствовали теории: по расчету M должно было уменьшаться в отношении 1 : 0.73 : 0.59 : 0.52. Не-1 : 0.73 : 0.55 : 0.43; фактически получился ряд 1 : 0.73 : 0.59 : 0.52. Некоторые отклонения от расчетных величин не должны удивлять, ибо уравнение (47) является лишь грубым приближением к уравнению (44), полученное путем замены функциональных зависимостей численными характеристиками. Хотя, как показывает работа [76], субъективные оценки обязательно должны иметь тот же порядок, что и объективные, обнаружившееся соответствие экспериментальных результатов уравнению (48) вряд ли можно приписать случайности. Скорее можно предположить, что разница в выводах работ [99] и [76] обусловлена разной их постановкой: в первой из них рассматривались увеличения, близкие к пороговым,

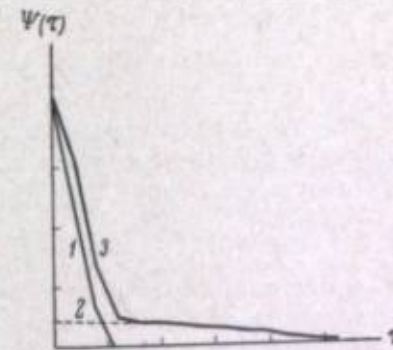


Рис. 29. Коррелограммы, иллюстрирующие образование вторичной зернистости [151].

1 — функция автокорреляции негативной пленки; 2 — позитивной пленки; 3 — позитивной копии.

а во второй — такие, при которых зернистая структура была хорошо видна. На целесообразность применения пороговых методов измерения для контактных копий, в частности для кинопозитивов, указывает Ромер [103].

В случае проекционной печати с увеличением флуктуации негатива увеличиваются пропорционально масштабу увеличения M . Если масштаб не очень велик, то можно считать, что передаточная функция оптической системы увеличителя $A(\omega)$ постоянна, а влиянием светорассеяния в эмульсионном слое позитивного материала можно пренебречь. Тогда среднеквадратичная флуктуация почернения на копии в соответствии с уравнением (47) должна быть

$$\sigma_{D_n} = \sqrt{\sigma_{D_n}^2 + (g_n u M \sigma_{D_n})^2}. \quad (49)$$

Так как первое слагаемое под знаком корня обычно мало по сравнению со вторым, то его также можно не принимать во внимание. Следовательно, гранулярность копии (полагая $u=1$ [8, 150]) можно выразить так:

$$G_n = g_n M G_n. \quad (50)$$

т. е. при данном контрасте позитивного материала она определяется гранулярностью негативного материала и масштабом увеличения. На этом основаны те способы измерения субъективной зернистости, в которых рассматривается не сам негатив, а его увеличенный отпечаток на фотобумаге или пленке. Сопоставление последнего выражения с результатами визуальной оценки отпечатков Селвином [150] дало логарифмическую зависимость между величиной G_n и визуальной оценкой. Большинство исследователей считает зависимость между гранулярностью и зернистостью линейной (см. рис. 20). Почему в работе [150] получилась логарифмическая зависимость, осталось неясным самому автору. Возможно, причина заключена в методе, положенном в основу визуальной оценки.

Уже отмечалось влияние апертурного угла осветительной системы на измеряемую разными способами величину зернистости. В цитируемой работе [150] зернистость позитивов, изготовленных проекционной печатью с диффузным освещением, составляла лишь около 40% от зернистости таких же отпечатков, полученных в направленном свете. Применение рассеянного света для уменьшения зернистости при проекционной печати рекомендуется многими популярными руководствами [198—200]. При контактной печати кинокопий диффузное освещение также может снижать зернистость, однако при этом отмечалось уменьшение резкости изображения [34, 201]. Применение иммерсионной печати, по данным работы [202], не уменьшает зернистости фильмокопий.

При проекционной печати весьма заметного уменьшения зернистости можно достичь, используя метод фильтрации пространственных частот [203, 204]. В работе [204], где увеличение было $11\times$ и в негативе отфильтрованы все частоты выше 30 лин./мм, таким путем удалось уменьшить гранулярность примерно на 40% без заметного уменьшения резкости. Простая расфокусировка проектора также приводит к снижению зернистости. Однако преимуществом метода фильтрации является возможность достаточно полного удаления частот, превышающих граничную, при практически неизменной передаче остальных. При расфокусировке такое четкое разграничение невозможно. Поэтому устранение зернистости здесь неизбежно связано с потерями в изображении. Но и метод фильтрации пространственных частот не может быть автоматически применен во всех случаях, так как выбор граничной частоты зависит от характера изображения и требований, предъявляемых к нему [203].

Было замечено, что если негатив при печати недостаточно резко проецируется на позитивный материал или они находятся в недостаточном

контакте, или, наконец, разрешающая способность позитивного материала недостаточна для передачи деталей зернистой структуры негатива, то возникает так называемый растровый эффект [205, 206]. Он проявляется в том, что мелкие детали в более плотных участках позитива сливаются, причем зернистость становится более грубой, а общая плотность в тенях позитива несколько возрастает, и происходит искажение формы характеристической кривой.

Особый интерес представляет вопрос о влиянии коэффициентов контрастности негатива и позитива на зернистость копии. Кребтри считал, что зернистость позитива тем больше, чем выше коэффициент контрастности, до которого проявлен негатив γ_n , и соответственно чем ниже контраст позитива γ_p [35, 98]. На основании этого мнения при обработке кинопленок проявляют негативы и дубль-негативы до небольшого коэффициента контрастности, компенсируя потерю контраста изображением высоким коэффициентом контрастности позитива. Однако другие исследователи пришли к выводу, что при соблюдении правила Гольдберга, т. е. в общем случае при $\gamma_n \gamma_p = \text{const}$, зернистость не зависит от соотношения коэффициентов контрастности негатива и позитива [34, 150, 171, 207], а лишь пропорциональна их произведению. На рис. 30 приведены некоторые результаты, полученные в работе Ю. Н. Гороховского и Т. М. Левенберг [207]. Судя по ним, зернистость остается практически неизменной при постоянстве произведения $\gamma_n \gamma_p$, причем некоторый сдвиг кривых говорит скорее о незначительном уменьшении зернистости с увеличением контрастности негатива.

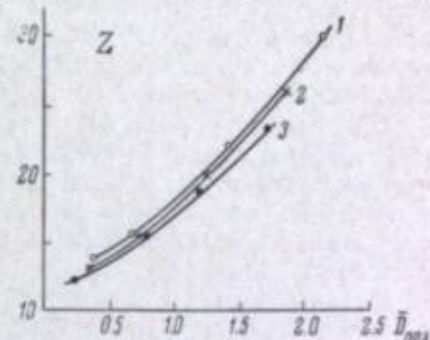


Рис. 30. Зависимость зернистости позитивной копии Z от ее оптической плотности при постоянстве произведения $\gamma_n \gamma_p$ [207].

1 — $\gamma_{nгр.} = 0,5$, $\gamma_{pгр.} = 2,50$; 2 — $\gamma_{nгр.} = 7,0$, $\gamma_{pгр.} = 1,70$; 3 — $\gamma_{nгр.} = 0,9$, $\gamma_{pгр.} = 1,38$.

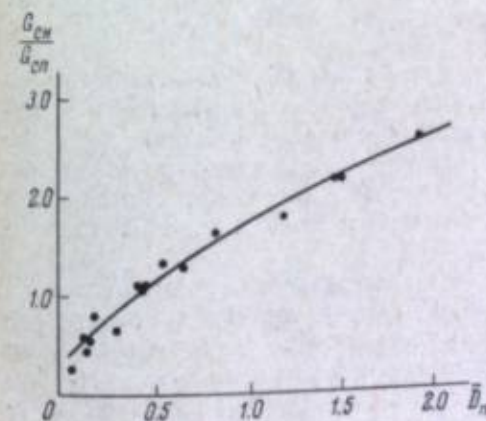


Рис. 31. Зависимость отношения гранулярности негатива к гранулярности позитива от плотности позитива \bar{D}_n [39].

нулярные плотные участки негатива могут быть воспроизведены на нижнем криволинейном участке характеристической кривой позитива. Вследствие небольшого градиента кривой зернистость в светах делается менее заметной. Наоборот, относительно менее зернистые средние и малые плотности негатива при воспроизведении на прямолинейном участке контрастного позитивного материала могут выйти с усиленной зернистостью. При контактной печати фильмокопий, когда существенную роль может играть собственная зернистость позитивного материала, дело осложняется тем, что наиболее зернистые большие плотности негатива

соответствуют наименее зернистым малым плотностям позитива, и наоборот. График на рис. 31, где по оси ординат отложено отношение гранулярности негатива к гранулярности соответствующего места позитива $\frac{G_{en}}{G_{ep}}$, а по оси абсцисс — оптическая плотность позитива [39], показывает, что действительно в светах позитива может наблюдаться гранулярность меньшая, чем в соответствующих участках негатива, а в тенях, наоборот, значительно большая.

При визуальной оценке зернистости киноизображения на экране существенные изменения могут произойти за счет изменения контрастной чувствительности глаза в зависимости от освещенности экрана. Приведенный выше рис. 25 показывает, что при возрастании освещенности зернистость в тенях делается все более заметной при весьма незначительном росте зернистости в светах.

Наконец, надо иметь в виду, что кинопроекция происходит обычно с увеличением, значительно большим порогового и, следовательно, согласно выводам работы [76], нельзя ожидать простой связи между зернистостью, определенной при разных увеличениях. В частности, трудно ожидать, что коэффициент Селвина, измеренный при какой-то заданной апертуре, будет соответствовать оценке зернистости при любых масштабах проекции и расстояниях наблюдателя от экрана. С другой стороны, картина при кинопроекции получается в результате наложения ряда последовательных изображений. В силу инерционных свойств зрения это должно приводить к уменьшению зернистости. Однако, как было показано в работе [99], степень этого уменьшения существенно зависит от того, какой уровень неоднородности изображения считать критерием зернистости.

VI. СВЯЗЬ ЗЕРНИСТОСТИ С ДРУГИМИ СВОЙСТВАМИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

До сих пор мы рассматривали зернистость как обособленное свойство фотографического материала. Рассмотрим теперь связь зернистости с другими свойствами слоя — как сенситометрическими, так и теми, которые обычно объединяют под названием характеристик качества фотографического изображения. Такая связь несомненно существует, ибо все эти свойства, в том числе и зернистость, в конечном счете обусловлены строением фотографического слоя.

Взаимосвязь зернистости и светочувствительности фотографического материала была осознана практиками и исследователями в области фотографии еще на самых ранних стадиях ее развития. В связи с этим было проведено большое число исследований зависимости светочувствительности от размера эмульсионных кристаллов [208—214]. Форма этой зависимости, установленная в разных работах, не вполне одинакова. Однако последние работы указывают на то, что светочувствительность фотографического слоя в общем пропорциональна среднему объему его эмульсионных микрокристаллов [211—214]. Полагая, что зернистость примерно пропорциональна диаметру эмульсионных зерен [1], можно прийти к выводу, что зернистость должна быть пропорциональна корню кубическому из светочувствительности. Такого рода зависимость, например, приводит Фризер [215]

$$G_s = 2.7 \sqrt[3]{S_s} \quad (51)$$

где S_s — светочувствительность, определенная по точке инерции. *Приведенная в [169] кривая зависимости логарифма коэффициента Селвина от логарифма светочувствительности также показывает, что грануляр-

ность примерно пропорциональна кубическому корню из светочувствительности.

Ромер и Залеский, исследуя различные фотографические пленки, получили другое соотношение между светочувствительностью и зернистостью (рис. 32), измеренной по пороговому методу [103, 216]

$$q = 151 \frac{S}{Z^{2.29}} \quad (52)$$

где q — коэффициент, который они предлагают использовать как критерий качества фотографических материалов. Предполагается, что по величине отклонения q для данного материала от средней величины, установленной статистическим путем на однотипных материалах, можно судить о степени отклонения исследуемого слоя от среднего, так как изменение q свидетельствует об изменении соотношения светочувствительности и зернистости.

Разницу в показателях степени в формулах (51) и (52) можно приписать не только разным методам определения зернистости, но и несоответствию способов определения светочувствительности. В работе Ромера и Залеского был применен сенситометрический метод, в свое время рекомендовавшийся ИСО [217]. Во всяком случае, учитывая статистическое происхождение коэффициента 2.29, надо признать, что расхождение между формулами не слишком велико. Рис. 32 демонстрирует вполне удовлетворительную линейную зависимость $\log S$ от $\log Z$, поэтому применение метода наименьших квадратов для нахождения наклона линии регрессии вполне оправдано. В цитированной публикации не указано, какими экспериментальными данными пользовался для вывода формулы Фризер.

Теоретическое рассмотрение различных факторов, влияющих на величину фотографического почернения и его структуру, было предпринято в работе [47]. Многочисленность параметров, определяющих величину флуктуаций оптической плотности, привела автора к заключению, что связать сенситометрические свойства фотографических слоев с их гранулярностью не представляется возможным. Остается, однако, неясным, в каких пределах все эти параметры могут изменяться в практически изготавливаемых слоях. Промышленная рецептура фотографических эмульсий строится, исходя из стремления достичь оптимального соотношения сенситометрических и структурных свойств. Поэтому вряд ли имеет смысл включать в рассмотрение все возможные параметры, изменяющиеся без всяких ограничений. График на рис. 32 и формула (51) наводят на мысль, что основным параметром является размер эмульсионных зерен, а остальные факторы могут играть лишь второстепенную роль.

Значительное число публикаций было посвящено влиянию зернистости на разрешающую способность фотографических материалов [8, 197, 218—223]. Авторы работ справедливо отмечали, что разрешающая способность является суммарной оценкой, учитывающей влияние зернистости и диффузного рассеяния света в эмульсионном слое. Методы, которыми оценивались эти два явления, у разных исследователей существенно

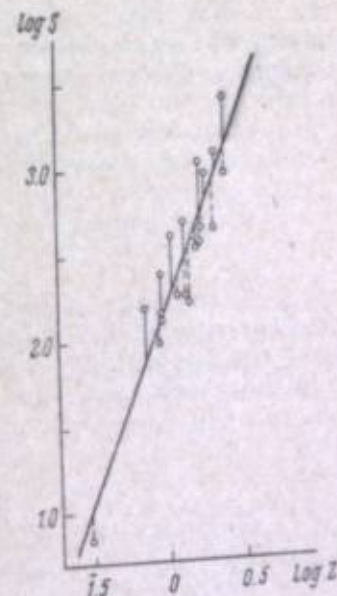


Рис. 32. Взаимосвязь между зернистостью Z и светочувствительностью S [103].

отличались, различны были и формы зависимостей, установленные каждым из авторов. Общим является признание очевидного факта ухудшения различимости мелких деталей под действием зернистости [224]. В простейшем случае принималось, что разрешающая способность обратно пропорциональна величине флуктуаций почернения. Например, Ото [221] предложил следующую формулу для разрешающей способности, определяемой путем микрофотометрирования изображения тест-объекта на испытуемом слое:

$$R = 1000 \frac{F \sqrt{\Delta S}}{2G_c}, \quad (53)$$

где F — градиент наклона краевой кривой при данной плотности почернения, ΔS — площадь измерительной апертуры, с которой производится сканирование при измерениях гранулярности и разрешающей способности.

Харихараном [219] в результате исследований была выведена формула, которая в несколько упрощенной форме имеет вид

$$R = \frac{\gamma}{k Z_{pe}}, \quad (54)$$

где k — параметр, характеризующий диффузное рассеяние света в эмульсионном слое [225], Z_{pe} — зернистость, определенная по методу, описанному в работе [94], и γ — коэффициент контрастности испытуемого слоя.

Иная зависимость была предложена в работе [197]

$$R = \frac{760}{k} \sqrt{\frac{g}{\Delta D^*}}, \quad (55)$$

где k имеет тот же смысл, что и в формуле (54), g — градиент характеристической кривой и ΔD^* — минимальная различимая разность оптических плотностей, по мысли автора пропорциональная среднему диаметру проявленного зерна σ_n , следовательно, в силу формулы (15) пропорциональная гранулярности.

В работе Г. Г. Грибакина и Г. А. Истомина [223] была сделана попытка на основании обследования большого числа разных фотографических материалов с последующей статистической обработкой результатов вывести эмпирическое уравнение, связывающее среднеквадратичные флуктуации оптической плотности σ_D , параметр k и коэффициент контрастности γ с разрешающей способностью слоя. Исследование привело к зависимости более сложной, чем упомянутые выше

$$R = \frac{1200 \sqrt[3]{\gamma}}{k \sqrt[3]{c_D}}. \quad (56)$$

Малый показатель степени σ_D в последней формуле указывает на то, что в пределах обследованной группы пленок гранулярность практически не сказывалась на величине разрешающей способности. В связи с этим надо отметить мнение некоторых авторов, что для современных материалов зернистость играет гораздо меньшую роль в передаче мелких деталей, чем светорассеяние в эмульсионном слое [226, 227]. С другой стороны, исследования относительной роли зернистости и резкости для общей визуальной оценки качества фотографического изображения показали, что обоим факторам придается в этом случае примерно одинаковое значение [99, 228—230], хотя сама по себе каждая из этих характеристик может быть оценена наблюдателем независимо от другой и от общего эффекта. Однако авторы работы [231] полагают, что в кинематографе

зернистость в большей степени ухудшает изображение, чем некоторая вересковость копии.

Попытка связать разрешающую способность непосредственно со средним размером эмульсионных микрокристаллов не дала достаточно четкого результата [214]. В последней работе авторы исследовали фотографические пленки разных фирм и пришли к выводу, что различия разрешающей способности у пленок с одинаковым размером эмульсионных микрокристаллов могут быть частично приписаны разнице плотности их упаковки в эмульсионном слое, т. е. в конечном счете светорассеянию [224]. Вопрос о том, какова зависимость разрешающей способности от размера микрокристаллов, остался открытым.

За последние годы появилось большое число статей, авторы которых использовали основные понятия, методы и математический аппарат, развитые в общей теории связи [235, 236], для решения задач, связанных с анализом и синтезом фотографических систем. Анализ фотографических процессов, проведенный в работах [53, 77, 237—239], показал, что существуют глубокие аналогии между передачей сигналов в электрических системах связи и передачей изображений в фотографических системах. В обоих случаях имеет место передача информации при наличии шумов, причем роль шумов в фотографии играет гранулярность материала.

В связи с этим ряд работ был посвящен исследованию отношения сигнал/шум в фотографии. Понятие сигнал/шум, широко используемое ныне в фотографии и оптике, первоначально было заимствовано из теории электрической связи. В случае оптических изображений под отношением сигнал/шум понимают отношение средней величины фотонного потока лучистой энергии к эффективному значению его флуктуаций [259]. В фотографии под отношением сигнал/шум условно считают отношение приращения плотности негатива, соответствующее приращению экспозиции от объекта («сигнал») к эффективному значению флуктуаций плотности негатива («шум») [12, 13, 18, 22, 231, 240, 241, 257]. Несколько иное определение отношению сигнал/шум дает Фишер [242], который в качестве характеристик слоя, зависящих от средней плотности почернения D , а в качестве шума — зависимость гранулярности σ_D от пространственной частоты, т. е. от размеров сканирующей апертуры, при различных D . В ряде работ под сигналом понималось не приращение плотности, а ее абсолютное значение [33, 55, 134, 243, 244]. Такое определение справедливо в случае рассмотрения малых почернений, соответствующих экспозициям, близким к порогу почернения.

Измерение отношения сигнал/шум легло в основу предложенного С. Б. Гуревичем и И. И. Брейдо нового критерия качества фотографических материалов, названного ими «градационно-частотной характеристикой» [243]. Градационно-частотная характеристика выражает в виде кривой зависимость числа градаций почернения, объективно различаемых при данной экспозиции, от пространственной частоты. Расчет количества уровней почернения, которые могут быть почти безошибочно обнаружены на негативе при заданной апертуре микрофотометра ΔS и гранулярности σ_D , производился также в работах [252—254].

Отношение сигнал/шум входит и в недавно предложенный «обобщенный критерий», выработанный с целью получения сопоставимых оценок качества изображения в кинематографе и телевидении [245, 246].

При использовании лучистой энергии или их приращений большое значение имеет введенная Роузом [247] и примененная Джонсом [18] и Феллетом [248] для фотографических слоев оценка так называемого эффективного квантового выхода. Эффективный квантовый выход численно

может быть выражен в виде дроби, у которой знаменатель равен отношению сигнал/шум в световом потоке, измеряемом идеальным детектором [18, 23, 240], а числитель — отношению сигнал/шум в почернении, образованном на фотографическом слое в результате действия этого потока. Для существующих фотографических слоев вследствие флуктуаций числа проявленных зерен при постоянной экспозиции эффективный квантовый выход всегда много меньше единицы [18—26, 196]. Поэтому, как уже говорилось, при изучении гранулярности фотографического почернения дискретная структура светового потока, под действием которого возникло это почернение, может не приниматься во внимание.

В работах [22, 240] была рассмотрена связь между эффективным квантовым выходом и способностью слоя воспроизводить мелкие малоконтрастные объекты съемки. Сравнение двух методов регистрации слабых световых потоков — фотографического и фотоэлектрического — с точки зрения флуктуационных ограничений чувствительности было сделано в публикации [249].

При использовании фотографических материалов для хранения закодированной информации, например в системах памяти электронно-вычислительных машин, важной характеристикой материала является его информационная емкость. Под информационной емкостью понимают максимальное число двоичных информационных единиц, которое может быть зарегистрировано на единице поверхности фотографического материала [250]. Величина информационной емкости зависит от количества уровней почернения, передаваемых малым участком фотографического слоя. Это количество в свою очередь зависит от гранулярности слоя, поэтому определение гранулярности вошло необходимой частью во все работы, где делалась попытка определить информационную емкость фотографических слоев [21, 24, 226, 238, 242, 244, 250—252]. Джонсом был проведен расчет информационной емкости фотографических слоев [238] на основе формулы Шеннона в двумерном представлении и аппроксимация основных характеристик фотографического материала. Приближенный расчет информационной емкости для дискретной модели фотографического слоя рассмотрен в работах [21, 226, 250—251].

Отмечая положительное значение использования информационного подхода к оценке фотографических материалов, некоторые авторы вместе с тем указывают, что между информационной емкостью слоя и качеством получаемого на нем изображения отсутствует прямая связь [139]. Однако отмечено существование линейной зависимости между информационной емкостью и разрешающей способностью [226].

Исследования зернистости имеют большое значение для нахождения оптимальных методов фотографирования. Под оптимальными методами фотографирования понимают совокупность технических операций, обеспечивающих получение наилучшего в определенном смысле качества результирующего фотоснимка. В эту совокупность операций входят обоснованный выбор типа светочувствительного материала, выбор параметров оптической системы фотокамеры, расчет величин выдержки и условий обработки и пр. Разработка оптимальных методов является весьма актуальной задачей, и ей посвящено большое количество статей [228, 240—242, 248, 255, 256, 258]. Теория оптимальных методов основана на заранее выбранном критерии качества слоя. В качестве такого критерия Цвейг [240] и Перрин [241] выбрали информационную чувствительность, которая может быть выражена отношением линейного градиента характеристической кривой $g^* = \frac{\Delta D}{\Delta H}$ к произведению коэффициента Селвина G_s на квадратный корень из площади кружка рассеяния слоя ΔS_r :

$$I = \frac{g^*}{G_s \sqrt{\Delta S_r}} \quad (57)$$

Как отмечают сами авторы, между информационной чувствительностью и информационной емкостью в шенноновском смысле нет ничего общего, кроме сходства названия. Поэтому выбор термина следует считать не вполне удачным, так как он может привести к недоразумениям.

Экспериментальные работы [241, 256], являющиеся продолжением теоретической работы [240], показали, что качество фотографического изображения определяется количеством световой энергии, фиксируемой материалом, и не зависит от его сенситометрической чувствительности и масштаба съемки. Выводы, сделанные в [241, 256], несколько противоречат результатам, полученным в работе Фишера [242]. В качестве критерия качества Фишер использовал отношение квадрата разрешающей способности, которая зависит от рассмотренного выше отношения сигнал/шум, к величине экспозиции. В работе [242] показано, что качество изображения зависит не только от энергии оптического изображения, но также и от параметров приемника излучения: светочувствительности и соответственно выбранного масштаба съемки. Отсюда делается вывод, что при регистрации слабосветящихся объектов разумно использовать наиболее чувствительные материалы при соответственно больших масштабах съемки.

Сделанное выше краткое перечисление работ, в которых измерения и теоретическое рассмотрение гранулярности фотографических слоев были использованы в связи с представлениями общей теории связи, показывает, что эта область фотографической науки быстро развивается за последние годы и, несомненно, имеет большие перспективы дальнейшего развития.

Заключение

Проводящиеся примерно полвека исследования зернистости фотографических слоев привели к разработке большого числа методов ее измерения и накоплению обширного экспериментального материала. Вместе с тем сейчас нельзя указать единого метода, пригодного для всех случаев измерения зернистости, который мог бы давать в разных лабораториях сходные и одинаково интерпретируемые результаты. Это вызвано как сложностью изучаемого явления, так и полным отсутствием стандартизации измерительной аппаратуры даже в том случае, когда используется принципиально один и тот же, например микрофотометрический, способ измерения.

На ближайшее время представляется необходимым сохранить в архиве исследовательских лабораторий и субъективные и объективные методы изучения неоднородности фотографических почернений. В качестве основы для субъективных измерений кажется целесообразным использовать метод, при котором яркость образца поддерживается постоянной, или эквивалентный ему фотографический метод. При этом использование результатов измерений может потребовать более детального знания, чем сейчас, связи между различимостью зернистой структуры и яркостью наблюдаемого образца и окружающего фона.

В качестве объективной оценки гранулярности может быть использован коэффициент Селвина. Для почернения с равномерным спектром гранулярности это, пожалуй, наиболее целесообразная и общепринятая оценка. Допустимость такой простой оценки целиком основана на предположении о равномерности спектра гранулярности. Поэтому, хотя большинство работ указывает на то, что спектр первичных почернений неравномерен, желательны дальнейшие исследования в этой области. Должно быть найдено объяснение наблюдавшимся исключениям, чтобы возможность выражения гранулярности первичных почернений стала совершенно бесспорной.

Многое еще предстоит сделать для нахождения простого способа выражения гранулярности вторичных почернений. Неравномерность спектров вторичных, а возможно, и первичных почернений требует более обстоятельного знания связи между гранулярностью и зернистостью, чем то, которым мы располагаем в настоящее время.

Существующая теория зернистости позволяет объяснить многие из наблюдаемых явлений. Однако представления о связи между структурой проявленного слоя и зернистостью остаются весьма приблизительными. Во многих отношениях не ясна связь строения эмульсионного слоя с гранулярностью, а тем более — с визуальными оценками зернистости. Поэтому необходимо дальнейшее изучение взаимосвязи зернистости с остальными характеристиками фотографического слоя.

О перспективности исследований гранулярности применительно к задачам разработки оптимальных методов фотографирования уже говорилось.

Список проблем можно было бы продолжить указанием на многие частные вопросы, также имеющие практический и теоретический интерес. Поэтому, отмечая большие успехи теоретических и экспериментальных исследований зернистости, надо признать, что изучение зернистости и причин, ее порождающих, остается далеко не завершенным разделом фотографической науки.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. Ромер, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1960, 5, 225.
- [2] В. Ромер, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1960, 5, 379.
- [3] В. Ромер, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1960, 5, 463.
- [4] W. Romer, *Zyarnistosc i Rozdzielnosc Obrazow Fotograficznych*, Warszawa, 1953.
- [5] C. E. K. Mees, *The Theory of Photographic Process*, Rev. Ed. Macmillan, N. Y., 1954, chap. XXIV.
- [6] T. H. James, G. C. Higgins, *Fundamentals of Photographic Theory*, London, 1960, chap. 13.
- [7] «Современное развитие фотографических процессов». Под редакцией Н. И. Кириллова. Изд. «Искусство», М., 1960, гл. VI.
- [8] E. W. H. Selwyn, *Phot. J.*, 1953, 1, 60.
- [9] E. W. H. Selwyn, *J. Phot. Sci.*, 1959, 7, 138.
- [10] G. C. Higgins, F. H. Perrin, *Phot. Sci. and Eng.*, 1958, 2, 66.
- [11] F. H. Perrin, *Perspective*, 1961, 3, 206.
- [12] J. H. Altman, *Perspective*, 1962, 4, 197.
- [13] G. C. Higgins, *Appl. Optics*, 1964, 3, 1.
- [14] D. Zwick, *J. Phot. Sci.*, 1963, 11, 269.
- [15] S. Ooue, *J. Appl. Phys. Japan*, 1960, 29, 685.
- [16] S. Ooue, *Ann. Confer. SPSE*, Binghamton, N. Y., 1961.
- [17] K. F. Stultz, D. A. Koch, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1956, 46, 832.
- [18] R. C. Jones, *Phot. Sci. and Eng.*, 1958, 2, 57.
- [19] R. C. Jones, *Ann. Confer. SMPTE*, 1962.
- [20] P. V. Fellgett, *Monthly Notices Roy. Astron. Soc.*, 1958, 118, 224.
- [21] E. H. Linfoot, *J. Phot. Sci.*, 1961, 9, 188.
- [22] H. J. Zweig, *Phot. Sci. and Eng.*, 1961, 5, 142.
- [23] H. J. Zweig, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1961, 51, 310.
- [24] R. Shaw, *Phot. Sci. and Eng.*, 1962, 6, 281.
- [25] R. Shaw, *J. Phot. Sci.*, 1963, 11, 199.
- [26] H. F. Nitka, *Phot. Sci. and Eng.*, 1963, 7, 188.
- [27] Ю. Н. Гороховский, *Усп. научн. фотогр.*, 1951, 1, 23.
- [28] Т. М. Левенберг, А. А. Маркелова, В. М. Кулешова, *Тр. ЛИКИ*, 1956, вып. 4, 179.
- [29] К. С. Лялик, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1960, 5, 78.
- [30] E. M. Lowry, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1936, 26, 65.
- [31] E. W. H. Selwyn, *Phot. J.*, 1939, 79, 513.
- [32] И. Б. Блюмберг, *Технология обработки кинофотоматериалов*. Изд. «Искусство», М., 1958.
- [33] И. И. Брейдо, Г. А. Гаврилов, С. Б. Гуревич, А. А. Маркелова, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1963, 8, 284.
- [34] A. C. Hardy, L. A. Jones, *Trans. SMPE*, 1922, 14, 107.
- [35] J. I. Crabtree, *Trans. SMPE*, 1927, 29, 77.
- [36] И. Б. Блюмберг, Т. М. Зазина, Г. И. Терегулов, *Техн. кино и телевид.*, 1960, № 7, 10.
- [37] В. С. Пугачев, *Теория случайных функций*. Физматгиз, М., 1962.
- [38] E. W. H. Selwyn, *Phot. J.*, 1935, 75, 571.
- [39] A. Goetz, W. O. Gould, *J. Soc. Mot. Pict. Eng.*, 1937, 29, 510.
- [40] И. З. Пакушко, К. В. Вендровский, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1964, 9, 142.
- [41] В. И. Гольдманский, А. В. Куценко, М. И. Подгоревский, *Статистика отсчетов при регистрации ядерных частиц*. Физматгиз, 1959.
- [42] P. G. Nutting, *Phil. Mag.*, 1913, 26, 423.
- [43] P. S. Ingarden, J. G. Mikusinski, *Prace Wrocl. tow. nauk.*, 1952, 41, 5.
- [44] H. Z. Rietz, *Mathematical Statistics*. Chicago, 1927, chap. VI.
- [45] H. Siedentopf, *Phys. Z.*, 1937, 38, 454.
- [46] W. J. Albersheim, *J. Soc. Mot. Pict. Eng.*, 1937, Oct., 417.
- [47] E. F. Haugh, *J. Phot. Sci.*, 1963, 11, 65.
- [48] P. Kotowski, *Kinotechnik*, 1934, 16, 209.
- [49] B. Picinbono, *C. R.*, 1955, 240, 2206.
- [50] B. Picinbono, *C. R.*, 1955, 240, 2296.
- [51] M. Savelli, *C. R.*, 1957, 244, 1710.
- [52] M. Savelli, *C. R.*, 1958, 246, 3605.
- [53] E. L. O'Neill, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1958, 48, 945.
- [54] G. A. Fry, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1963, 53, 361.
- [55] С. Б. Гуревич, И. И. Брейдо, Г. А. Гаврилов, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1962, 7, 306.
- [56] W. Romer, *Prace Wrocl. tow. nauk.*, 1952, B41, 29.
- [57] S. E. Sheppard, A. Ballard, *J. Franklin Inst.*, 1928, 205, 659.
- [58] Z. Stanek, *J. Trausil, Phot. Korr.*, 1963, 99, 9.
- [59] W. Romer, T. Morawski, *J. Phot. Sci.*, 1963, 11, 132.
- [60] P. Faure, M. Savelli, *C. R.*, 1957, 244, 2371.
- [61] A. Van Krefeld, J. C. Scheffer, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1937, 27, 100.
- [62] T. Celio, *Phot. Sci. and Eng.*, 1961, 5, 12.
- [63] A. Marriage, E. Pitts, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1956, 46, 1019.
- [64] R. Debot, *Research*, 1949, 2, 341.
- [65] R. Debot, *Mem. Soc. Roy. Sci. Liege*, 1950, 10, 1.
- [66] L. A. Jones, G. C. Higgins, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1945, 35, 435.
- [67] L. A. Jones, G. C. Higgins, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1946, 36, 203.
- [68] L. A. Jones, G. C. Higgins, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1947, 37, 217.
- [69] L. A. Jones, G. C. Higgins, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1948, 38, 398.
- [70] L. A. Jones, G. C. Higgins, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1951, 41, 41.
- [71] L. A. Jones, G. C. Higgins, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1951, 41, 64.
- [72] L. A. Jones, G. C. Higgins, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1951, 41, 192.
- [73] L. A. Jones, G. C. Higgins, K. F. Stultz, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1955, 45, 107.
- [74] L. A. Jones, G. C. Higgins, K. F. Stultz, H. F. Hoestery, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1957, 47, 311.
- [75] W. Romer, *Sci. et ind. phot.*, 1959, 30, 3.
- [76] K. F. Stultz, H. J. Zweig, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1959, 49, 693.
- [77] P. Fellgett, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1953, 43, 271.
- [78] R. C. Jones, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1955, 45, 799.
- [79] A. Friedell, *Amer. Phot.*, 1941, 35, 465.
- [80] И. П. Протас, В. В. Воробьева, Ю. А. Кракау, П. Х. Прусс, *Усп. научн. фотогр.*, 1951, 1, 74.
- [81] R. E. Stauffer, A. P. H. Trivelli, W. F. Smith, *J. Franklin Inst.*, 1944, 238, 291.
- [82] А. Я. Хинчин, *Усп. матем. наук*, 1938, вып. 5.
- [83] H. J. Zweig, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1956, 46, 805.
- [84] H. Frieser, *Phot. Sci. and Eng.*, 1959, 3, 164.
- [85] H. Frieser, *Mitt. Forschungslab. Agfa, Leverkusen—München*, 1958, 2, 249.
- [86] M. Savelli, *C. R.*, 1958, 247, 62.
- [87] E. Klein, G. Langner, *J. Phot. Sci.*, 1963, 11, 177.
- [88] E. Pitts, A. Marriage, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1957, 47, 321.
- [89] R. A. Jones, N. Deisch, *J. Franklin Inst.*, 1920, 190, 657.
- [90] T. Landau, *Techn. cinematogr.*, 1930, 1—2, 8.
- [91] O. E. Conklin, *J. Soc. Mot. Pict. Eng.*, 1931, 16, 159.
- [92] Д. А. Солянский, В. И. Шеберстов, *Практическая сенситометрия*. Изд. «Искусство», М., 1937, стр. 245.
- [93] Ф. Л. Бурмистров, *Точная фотография*. Оборонгиз, 1939, стр. 301.
- [94] W. Romer, E. W. H. Selwyn, *Phot. J.*, 1943, 83, 17.

- [95] D. Bem, W. Romer, A. Zaleski, III Tudományos es alkalmazott fotografiai konferencia, Budapest, 1961.
- [96] Ю. Н. Гороховский, Т. М. Левенберг, Усп. научн. фотогр., 1951, 1, 86.
- [97] В. Ромер, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 91.
- [98] J. I. Grabtree, C. H. Schwingel, J. Soc. Mot. Pict. Eng., 1932, 19, 891.
- [99] H. Frieser, W. Hornung, Z. wiss. Phot., 1941, 40, 88.
- [100] W. Reinders, M. C. F. Beukers, Phot. J., 1938, 78, 192.
- [101] Ю. Н. Гороховский, Методы фотографической сенситометрии, Госкиноиздат, М., 1948.
- [102] Ю. Н. Гороховский, Б. М. Левин, Усп. научн. фотогр., 1955, 4, 117.
- [103] W. Romer, J. Phot. Sci., 1963, 11, 260.
- [104] W. Romer, E. Bzezinski, Prace Wrocl. tow. nauk, 1952, B41, 57.
- [105] W. Romer, Intern. Konferenz wiss. Phot., Köln, 1956.
- [106] W. Romer, A. Zaleski, Intern. Konferenz wiss. Phot., Köln, 1956.
- [107] А. Залеский, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1961, 6, 274.
- [108] A. Callier, Z. wiss. Phot., 1909, 7, 257.
- [109] F. F. Renwick, O. Bloch, Phot. J., 1916, 55, 49.
- [110] S. D. Threadgold, Phot. J., 1932, 72, 348.
- [111] A. Küster, Veröff. Agfa, 1933, 3, 93.
- [112] J. Eggert, A. Küster, Kinotechnik, 1934, 16, 127.
- [113] J. Eggert, A. Küster, Kinotechnik, 1934, 16, 291.
- [114] J. Eggert, A. Küster, Kinotechnik, 1934, 16, 308.
- [115] J. Eggert, A. Küster, Veröff. Agfa, 1935, 4, 49.
- [116] J. Eggert, A. Küster, J. Soc. Mot. Pict. Eng., 1938, 30, 181.
- [117] J. Eggert, E. Schopper, Z. wiss. Phot., 1938, 37, 221.
- [118] J. Eggert, A. Küster, Veröff. Agfa, 1939, 6, 186.
- [119] J. Eggert, A. Küster, Z. wiss. Phot., 1940, 39, 61.
- [120] A. Küster, Z. angew. Phot., 1941, 3, 10.
- [121] A. Narath, Kinotechnik, 1934, 16, 255.
- [122] A. Narath, Kinotechnik, 1934, 16, 274.
- [123] A. Narath, Kinotechnik, 1934, 16, 287.
- [124] A. Narath, Kinotechnik, 1934, 16, 293.
- [125] S. D. Threadgold, Phot. J., 1939, 79, 524.
- [126] H. Brandes, Wiss. Veröff. Agfa, 1935, 4, 58.
- [127] G. Hansen, P. H. Kesk, Z. wiss. Phot., 1938, 37, 87.
- [128] В. Я. Михайлов, Тр. Центр. научн.-иссл. инст. геодез., аэросъемки и картогр., 1955, 107, 79.
- [129] F. A. Hubner, Bild und Ton, 1960, 13, 365.
- [130] М. Сюз, Техн. кино и телевид., 1963, № 5, 9.
- [131] C. E. K. Mees, J. H. Pledge, Phot. J., 1910, 50, 197.
- [132] P. Vricout, C. R., 1933, 197, 1202.
- [133] G. Hansen, P. H. Kesk, Z. wiss. Phot., 1938, 37, 99.
- [134] И. И. Брейдо, Г. А. Гаврилов, С. Б. Гуревич, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 221.
- [135] G. C. Higgins, K. F. Stultz, J. Opt. Soc. Amer., 1959, 49, 925.
- [136] H. J. Zweig, J. Opt. Soc. Amer., 1956, 46, 812.
- [137] A. Van Krefeld, J. Opt. Soc. Amer., 1936, 26, 170.
- [138] R. Debot, Research, 1949, 2, 139.
- [139] R. Debot, Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, 1951, 20, 514.
- [140] R. Debot, Sci. et ind. phot., 1951, 23, 276.
- [141] R. Debot, Sci. et ind. phot., 1949, 20, 364.
- [142] J. H. Altman, Appl. Optics, 1964, 3, 35.
- [143] А. А. Харкевич, Спектры и анализ, ГИТТЛ, М., 1962.
- [144] B. Picinbono, M. Savelli, Opt. Acta, 1955, 2, 106.
- [145] M. Savelli, Revue d'Optique, 1959, 38, 369.
- [146] S. Ooue, J. Soc. Sci. Phot. Japan, 1960, 23, 7; Sci. Ind. Phot., 1961, 32, 152.
- [147] E. C. Doerner, J. Opt. Soc. Amer., 1962, 52, 669.
- [148] H. Frieser, E. Klein, E. Zeitler, Z. angew. Phys., 1959, 11, 190.
- [149] Ф. Ланге, Корреляционная электроника, Судпромгиз, Л., 1963.
- [150] E. W. H. Selwyn, Phot. J., 1943, 83B, 227.
- [151] H. J. Zweig, J. Opt. Soc. Amer., 1959, 49, 238.
- [152] W. Meyer-Eppler, Optik, 1946, 1, Heft 6.
- [153] E. R. Kretzmer, Bell. Sys. Tech. J., 1952, 31, 751.
- [154] A. C. Coates, E. W. H. Selwyn, Science and Applications of Photography, London, 1955, 184.
- [155] L. S. G. Kovasznaу, A. Arman, RSI, 1957, 28.
- [156] E. N. Leith, Phot. Sci. and Eng., 1962, 6, 75.
- [157] H. Thiry, Mem. Soc. Roy. Sci. Liege, 1962, 6, 6.
- [158] H. Thiry, J. Phot. Sci., 1963, 11, 69.
- [159] A. Van Krefeld, IX Congrès. Int. Phot., Paris, 1935, 263.
- [160] A. Goetz, W. O. Gould, A. Dember, J. Soc. Mot. Pict. Eng., 1940, 34, 279.
- [161] O. H. Schade, J. Soc. Mot. Pict. Telev. Eng., 1952, 58, 181.
- [162] R. Röbler, Z. angew. Physik, 1956, 8, 577.
- [163] J. H. Webb, J. Opt. Soc. Amer., 1955, 45, 379.
- [164] R. H. Herz, Phot. J., 1949, 89B, 89.
- [165] G. C. Farnell, P. G. Powell, J. Phot. Sci., 1962, 10, 261.
- [166] J. Cabannes, La diffusion moleculaire de la lumière, Paris, 1925.
- [167] P. O. Hoffman, Physik Z., 1935, 36, 162.
- [168] И. И. Брейдо, Усп. научн. фотогр., 1951, 1, 213.
- [169] R. Debot, Science and Applications of Photography, London, 1955, 189.
- [170] A. Hautot, Sci. et ind. phot., 1962, 38, 41.
- [171] Г. Г. Бараева, Ю. Н. Гороховский, Т. М. Левенберг, Усп. научн. фотогр., 1955, 4, 241.
- [172] T. Dunham, Berichte VIII Int. Kongr. Phot., 1931, 293.
- [173] A. Narath, Kinotechnik, 1935, 17, 387.
- [174] С. Б. Гуревич, Эффективность и чувствительность телевизионных систем. Изд. «Энергия», М.—Л., 1964.
- [175] В. М. Уварова, М. Р. Родичева, К. М. Романовская, Тр. НИКФИ, 1957, 11 (26), 17.
- [176] H. C. Carlton, J. I. Crabtree, Abr. Sci. Publ. Kodak, 1929, 13, 191.
- [177] S. Levinos, W. C. Burner, Phot. Eng., 1951, 2, 148.
- [178] J. C. Barnes, L. G. Fortmiller, Phot. Sci. and Eng., 1963, 7, 269.
- [179] R. W. Henn, J. I. Crabtree, J. Phot. Soc. Amer., 1944, 10, 727.
- [180] F. L. English, Amer. Phot., 1937, 31, 305.
- [181] J. H. Altman, R. W. Henn, Phot. Sci. and Eng., 1961, 5, 129.
- [182] A. Lumiere, L. Lumiere, A. Seyewetz, Phot. Korr., 1904, 41, 501.
- [183] H. Dehio, A. Schilling, Veröff. Agfa, 1937, 5, 139.
- [184] G. Schwarz, Kinotechnik, 1937, 19, 51.
- [185] E. Stenger, E. Mutter, Phot. Ind., 1935, 42, 913.
- [186] E. Stenger, E. Mutter, Phot. Ind., 1935, 44, 966.
- [187] G. Higgins, J. Appl. Phys., 1939, 10, 18.
- [188] C. E. Barthele, J. Opt. Soc. Amer., 1941, 31, 513.
- [189] И. И. Брейдо, К. Л. Ермошина, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 425.
- [190] К. Миз, Теория фотографического процесса, ГИТТЛ, М.—Л., 1949, гл. III.
- [191] A. Marriage, Phot. J. 1937, 77, 379.
- [192] C. E. Ives, C. J. Kunz, J. Soc. Mot. Pict. Telev. Eng., 1950, 55, 3.
- [193] С. Е. Гилев, Л. В. Киселева, Техн. кино и телевид., 1959, № 8, 18.
- [194] Е. Иофис, Советское фото, 1957, № 10, 46.
- [195] G. Langner, Z. wiss. Phot., 1961, 55, 218.
- [196] H. J. Zweig, K. F. Stultz, D. L. MacAdam, J. Phot. Sci., 1961, 9, 273.
- [197] H. Frieser, Erg. angew. physik. Chem., 1940, 6, 276.
- [198] L. R. Clerc, Photography, Theory and Practice, N. Y.—London, 1937.
- [199] В. А. Яштолд-Говорко, Мелкозернистое проявление, Госкиноиздат, 1949.
- [200] K. Fritsche, Das große Fotofehler-Buch, Leipzig, 1958.
- [201] И. Б. Блюмберг, Т. М. Зязина, Т. А. Кийлер, Г. И. Терегулов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 268.
- [202] И. Б. Блюмберг, Т. М. Зязина, Г. И. Терегулов, Ю. Е. Федоров, Техн. кино и телевид., 1962, 5, 34.
- [203] А. Т. Ащеулов, К. А. Стожарова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 293.
- [204] H. Thiry, Appl. Optics, 1964, 3, 35.
- [205] L. D. Clark, C. N. Nelson, Phot. Sci. and Eng., 1962, 6, 84; Perspective, 1962, N 4, 217.
- [206] J. H. Altman, R. M. Peden, Phot. Sci. and Eng., 1962, 6, 130.
- [207] Ю. Н. Гороховский, Т. М. Левенберг, Усп. научн. фотогр., 1951, 1, 98.
- [208] A. P. H. Trivelli, W. F. Smith, Phot. J., 1939, 79, 330.
- [209] A. P. H. Trivelli, W. F. Smith, Phot. J., 1939, 79, 463.
- [210] A. P. H. Trivelli, W. F. Smith, Phot. J., 1939, 79, 609.
- [211] H. Frieser, E. Klein, Z. Electrochem., 1954, 58, 655.
- [212] К. В. Вендровский, В. А. Бекунов, В. И. Шеберстов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1961, 6, 367.
- [213] В. А. Бекунов, К. В. Вендровский, О. В. Пясецкая, Тр. НИКФИ, 1962, 51, 5.
- [214] К. В. Вендровский, И. З. Пакушко, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 96.

- [215] H. Frieser, J. Phot. Sci., 1961, 9, 379.
 [216] W. Romer, A. Zaleski, III Tudományos és alkalmazott fotografiai konferencia, Budapest, 1961.
 [217] И. А. Черный, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1959, 4, 313.
 [218] E. W. H. Selwyn, Phot. J., 1948, 88D 46.
 [219] P. Hariharan, J. Opt. Soc. Amer., 1956, 46, 316.
 [220] A. Narath, Z. wiss. Phot., 1959, 53, 181.
 [221] A. Hautot, Phot. Sci. and Eng., 1961, 5, 55.
 [222] L. Levi, Phot. Sci. and Eng., 1963, 7, 26.
 [223] Г. Г. Грибахин, Г. А. Истомина, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 57.
 [224] H. F. Nitka, A. G. Derr, Phot. Sci. and Eng., 1959, 3, 1.
 [225] H. Frieser, Mitt. Forschungslab. Agfa, Leverkusen—München, 1955, 1, 129.
 [226] J. H. Altman, H. J. Zweig, Phot. Sci. and Eng., 1963, 7, 173.
 [227] G. A. Fry, J. Opt. Soc. Amer., 1963, 53, 368.
 [228] R. N. Wolfe, S. A. Tuccio, Phot. Sci. and Eng. 1960, 4, 330.
 [229] K. F. Stultz, H. J. Zweig, J. Opt. Soc. Amer., 1962, 52, 45.
 [230] H. Frieser, K. Biedermann, Phot. Sci. and Eng., 1963, 7, 28.
 [231] И. Б. Блюмберг, Т. М. Зязина, Т. А. Кийлер, Г. И. Тергулов, Техн. кино и телевид., 1961, 8, 25.
 [232] A. Hautot, L. Berwart, Sci. et ind. phot., 1963, 34, 341.
 [233] L. Berwart, Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, 1963, 32, 213.
 [234] E. W. H. Selwyn, Phot. J., 1936, 76, 510.
 [235] Сб. переводов: «Теория передачи электрических сигналов при наличии помех». Под ред. Н. А. Железнова, ИЛ, М., 1953.
 [236] А. А. Харкевич. Борьба с помехами. 1965, М., Изд. «Наука».
 [237] P. Elias, D. S. Grey, D. Z. Robinson, J. Opt. Soc. Amer., 1952, 42, 127.
 [238] R. C. Jones, J. Opt. Soc. Amer., 1961, 51, 1159.
 [239] М. А. Айнгори, Теория передачи информации, Изд. АН СССР, 1964, вып. 16, стр. 69.
 [240] H. J. Zweig, G. C. Higgins, D. L. MacAdam, J. Opt. Soc. Amer., 1958, 48, 926.
 [241] F. Perrin, J. Soc. Mot. Pict. Telev. Eng., 1961, 70, 515.
 [242] M. G. Fisher, J. Phot. Sci., 1962, 10, 65.
 [243] С. Б. Гуревич, И. И. Брейдо, Г. А. Гаврилов, Техн. кино и телевид., 1963, № 5, 1.
 [244] С. Б. Гуревич, Г. А. Гаврилов, Техн. кино и телевид., 1963, № 7, 7.
 [245] С. И. Катаев, Л. И. Хромов, Техн. кино и телевид., 1962, № 4, 17.
 [246] Л. И. Хромов, В. И. Ресни, Техн. кино и телевид., 1963, № 4, 39.
 [247] A. Rose, J. Soc. Mot. Pict. Telev. Eng., 1946, 47, 273.
 [248] P. V. Fellgett, J. Phot. Sci., 1961, 9, 201.
 [249] Ю. А. Ананьев, А. А. Мак, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 128.
 [250] L. Levi, J. Opt. Soc. Amer., 1958, 48, 9.
 [251] E. H. Linfoot, J. Phot. Sci., 1959, 7, 148.
 [252] J. A. Eyer, Phot. Sci. and Eng., 1962, 6, 71.
 [253] R. H. Giese, H. Siedentopf, Z. Astrophys., 1959, 48, 269.
 [254] J. A. Eyer, Appl. Spectroscopy, 1960, 14, 4.
 [255] R. S. Cardas, Phot. Eng., 1955, 6, 190.
 [256] R. N. Wolfe, J. Opt. Soc. Amer., 1959, 49, 172.
 [257] М. А. Айнгори, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 289.
 [258] M. Levi, Phot. Sci. and Eng., 1961, 5, 159.
 [259] R. C. Jones, Phot. Sci. and Tech., 1955, 2, 67.
 [260] F. J. S. Wall, V. G. Steel, J. Phot. Sci., 1964, 12, 34.
 [261] *И. Г. Абидина, З. Л. Петрушкина, Техн. кино и телевид., 1964, № 12, 28.
 [262] *М. А. Айнгори, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, 10, 131.
 [263] *И. Б. Блюмберг, Т. М. Зязина, Усп. научн. фотогр., 1964, 10, 50.
 [264] *И. И. Брейдо, Изв. ГАО в Пулкове, 1964, 24, 171.
 [265] *Ю. Н. Горюховский, П. Х. Прусс, Усп. научн. фотогр., 1964, 10, 248.
 [266] *С. Б. Гуревич, И. И. Брейдо, Г. А. Гаврилов, Усп. научн. фотогр., 1964, 10, 163.
 [267] *С. Б. Гуревич, И. И. Брейдо, Г. А. Гаврилов, Усп. научн. фотогр., 1964, 10, 171.
 [268] *Г. А. Истомина, Техн. кино и телевид., 1965, № 2, 1.
 [269] *Л. П. Крылов, Техн. кино и телевид., 1965, № 1, 36.
 [270] *Т. М. Левиенберг, Усп. научн. фотогр., 1964, 10, 175.

* В приводимом списке литературы работы, появившиеся после написания обзора и в связи с этим не упомянутые в нем, помечены звездочкой.

- [271] *Т. М. Левиенберг, Л. К. Локуциевская, Усп. научн. фотогр., 1964, 10, 195.
 [272] *К. С. Ляликов, Е. Г. Инкова, Усп. научн. фотогр., 1964, 10, 94.
 [273] *И. Г. Микевич, К. В. Вендровский, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, 10, 193.
 [274] *B. E. Bayer, J. Opt. Soc. Amer., 1964, 54, 1485.
 [275] *R. Desprez, J. Pollet, Sci. et ind. phot., 1964, 35, 113.
 [276] *R. Debot, W. Rey, Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, 1964, 33, 82.
 [277] *J. A. Eyer, J. Phot. Sci., 1964, 12, 139.
 [278] *H. Frieser, G. Findeis, Phot. Korr., 1965, 101, 85.
 [279] *H. Frieser, G. Findeis, Phot. Korr., 1965, 101, 101.
 [280] *Film Granularity Measurement by Kodak, Industr. Electronics, 1964, 2, 213.
 [281] *M. E. Rabedeau, Phot. Sci. and Eng., 1965, 9, 58.
 [282] *E. A. Trabka, J. Opt. Soc. Amer., 1965, 55, 203.
 [283] *R. C. Valentine, N. G. Wrigley, Nature, 1964, 203, 713.

П. Х. ПРУСС

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТОТНО-КОНТРАСТНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

1. Введение

В последнее время все более широкое применение получает метод частотно-контрастной характеристики для оценки фотографических систем. Понятно поэтому стремление к распространению этого метода и на фотографический материал — существенный элемент фотографирующей системы.

На этом пути, однако, возникают известные трудности. Первая из них состоит в том, что «ответом» фотографического материала на полученные количества освещения являются плотности почернения, не пропорциональные, в общем случае, количеству освещения. Выход из этого затруднения находят в том, что от плотностей почернения переходят к «действующим экспозициям» или к «действующим освещенностям» [1] (так как время экспонирования постоянно). Этот переход от плотностей к освещенностям есть по существу приведение фотографирующей системы к условиям, при которых она имеет свойства линейной системы. Выполнение этих условий необходимо для того, чтобы возможно было пользоваться методом частотно-контрастных характеристик. Следовательно, под частотно-контрастной характеристикой фотографического материала понимают функцию, описывающую преобразование змульсионным слоем «наложенных» [1—3] на фотографический материал освещенностей в действующие или эффективные. Обычно под частотно-контрастной характеристикой понимают [4] зависимость $T(N)$ отношения контраста в изображении синусоидальной решетки к контрасту в самой решетке (предмете) от частоты последней

$$T(N) = \frac{E_{\max} - E_{\min}}{E_{\max} + E_{\min}}_{\text{изобр.}} \cdot \sqrt{\frac{E_{\max} - E_{\min}}{E_{\max} + E_{\min}}}_{\text{предм.}}$$

Для случая фотографического слоя $T(N)$ есть отношение контраста в действующем распределении освещенностей к контрасту в наложенном распределении, когда последнее имеет синусоидальный характер.

Другая трудность, возникающая при распространении метода частотно-контрастных характеристик на фотографический материал, связана с эффектами проявления. Эти последние, если не исключить каким-нибудь способом их влияния, приводят к тому, что становится невозможным найти правильные значения действующих освещенностей из измеренных плотностей почернений путем пересчета по характеристической кривой.

Наконец, возможность нахождения с помощью характеристической кривой правильных значений действующих освещенностей (даже в отсут-

ствии эффектов проявления) связана с определенными требованиями к фотографическому материалу [5—7].

Указанные трудности необходимо учитывать при экспериментальном исследовании частотно-контрастной характеристики фотографических материалов.

2. Методика исследования

Как известно, достоинством оценки оптических и фотографических систем методом частотно-контрастной характеристики является простота нахождения коэффициентов передачи контраста системы в целом из данных о коэффициентах передачи контраста элементов, ее составляющих. Для этого достаточно найти их произведение. В частном случае системы, состоящей из объектива и фотографического слоя

$$T_{\text{свет.}}(N) = T_0(N) T_{\text{ф. сл.}}(N). \quad (1)$$

Нахождение коэффициентов передачи контраста $T_{\text{ф. сл.}}(N)$ фотографического слоя обычно (за исключением случаев контактного копирования теста) основано на использовании этого соотношения. Определяются коэффициенты передачи $T_{\text{свет.}}(N)$ для системы и коэффициенты передачи $T_0(N)$ для объектива, из которых находят коэффициенты передачи $T_{\text{ф. сл.}}(N)$ для фотографического слоя

$$T_{\text{ф. сл.}}(N) = \frac{T_{\text{свет.}}(N)}{T_0(N)}. \quad (1')$$

В принципе этот путь лежал в основе и нашей методики. Остановимся на ней подробно.

На испытуемый фотографический материал с помощью проекционного резольвометра СР-17, снабженного 8-кратным объективом-ахроматом (с фокусным расстоянием 18,2 мм и апертурой 0,20) впечатывались изображения штриховой миры при постепенно возрастающей освещенности. Изменение освещенности сменными стеклянными фильтрами резольвометра СР-17. Параллельно этому ряду изображений на том же отрезке пленки впечатывался такой же ряд изображений другого теста, помещаемого на место миры в резольвометре. Тест представляет собой не прозрачную пластинку с отверстием, повторяющим размер и форму миры и расположенным так же, как и мира, в центре поля зрения объектива. Изображением его в резольвометре является равномерно экспонированное поле прямоугольной формы размером примерно $1,0 \times 0,5 \text{ мм}^2$, которое может рассматриваться как большое поле. Отметим, что в качестве штриховой миры использовалась непрерывная мира, ¹ дававшая в изображении частоты от 8 до $\sim 130 \text{ мм}^{-1}$ и имевшая большую длину штрихов. Мира располагалась в поле зрения объектива так, чтобы в центре

¹ Была получена копия миры, предоставленной Г. А. Истоминим. Пользуемся случаем выразить благодарность Г. А. Истомину за предоставление миры и Ф. Л. Бурмистрову за оказание помощи в получении ее копии.

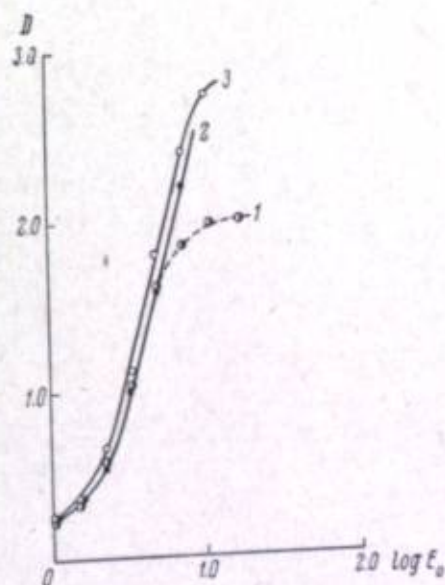


Рис. 1. Эффект замены «зеленой» осветительной щели «черной» при измерении штрихов (негативных изображений щели шириной 30 мк) возрастающей плотности.
1 — «зеленая» осветительная щель; 2 — «черная» осветительная щель; 3 — большое поле.

находились высокие частоты (тонкие штрихи). Экспонированные пленки проявлялись при тщательном перемешивании. Полученные негативные изображения исследовались на модернизированном микрофотометре МФ-4 [8]. Однако при этом потребовалось дальнейшее уточнение методики микрофотометрирования.

Как известно, осветительная щель микрофотометров типа МФ-2 и МФ-4 создается двумя зелеными стеклами. Было установлено, что при измерении мелких деталей изображения, окруженных светлым фоном, могут получаться неправильные (заниженные) значения плотностей вследствие попадания на измерительную щель пропускаемого зелеными стеклами рассеянного света от окружающей деталь поля. Поэтому зеленые стекла были заменены непрозрачными экранами. Вместо «зеленой» осветительной щели (условно так называемой) использовалась «черная». Размер ее брался таким, чтобы освещаемый участок сканируемого изображения лишь незначительно превышал измеряемый. На рис. 1 и 2 демонстрируется эффект замены «зеленой» щели «черной» при измерении штрихов (негативных изображений щели) возрастающей плотности и непрерывной штриховой миры.

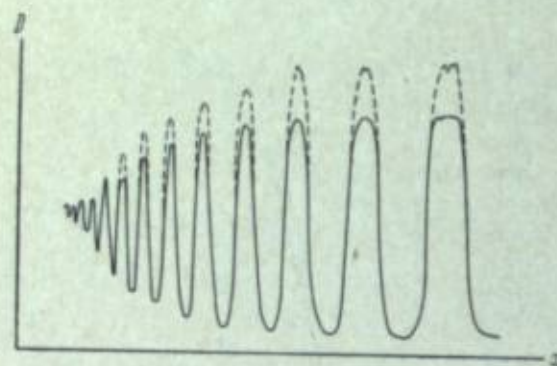


Рис. 2. Регистрограммы изображения непрерывной миры, полученные с «зеленой» (сплошная) и «черной» (пунктирная) осветительными щелями.

Кроме того, 10-кратные объективы в микрофотометре были заменены 20-кратными, что давало примерно 70-кратное (вместо примерно 30-кратного) увеличение фотометрируемого изображения. Эффективный размер измерительной щели составлял $1 \times 300 \text{ мк}^2$. При исследованных частотах $N \leq 130 \text{ мм}^{-1}$ влияние ширины измерительной щели примерно в 1 мк практически можно было не учитывать.

Так как нами использовалась штриховая миры с прямоугольным распределением освещенности, а не синусоидальная, то экспериментально определяемыми величинами являлись коэффициенты передачи контраста системы «объектив резольвометра + фотографический материал» по прямоугольной решетке $T_{\text{свст.}}^2(N)$.² Из этих последних путем пересчета по формуле Колтмана [9] (см. также [4]) находились коэффициенты $T_{\text{свст.}}(N)$ для синусоидальной решетки, на которых затем с учетом известной частотно-контрастной характеристики объектива $T_0(N)$ вычислялись значения $T_{\text{ф. св.}}(N)$.

Таким образом, детали методики эксперимента существенно прежде всего с точки зрения обеспечения надежных данных о величинах $T_{\text{свст.}}^2(N)$. Исследование ряда изображений миры (полученных по шкале освещенностей), а не одиночного изображения некоторой заданной плотности [4, 10] производилось с целью устранения трудностей, о которых указывалось выше (см. также [17]).

Измеренные на микрофотометре плотности светлых и темных штрихов изображений миры, а также плотности больших полей наносились на один график в зависимости от логарифма освещенности E_0 . В результате получались: а) кривая $D = f(\log E_0)$, построенная для больших

² Такой термин применяется [3, 4] в отличие от коэффициентов передачи контраста $T(N)$ по синусоидальной решетке.

полей, т. е. характеристическая кривая и б) кривые $D_{\text{max}} = f(\log E_0)$ и $D_{\text{min}} = f(\log E_0)$ для всех частот в изображении миры. По смещению последних относительно основной характеристической кривой находились $\Delta \log E_{\text{max}} = \log \frac{E_{\text{max}}}{E_0}$ и $\Delta \log E_{\text{min}} = \log \frac{E_{\text{min}}}{E_0}$ и сами значения $\frac{E_{\text{max}}}{E_0}$ и $\frac{E_{\text{min}}}{E_0}$.

Если отсутствуют эффекты проявления и нет измерительных ошибок, то при соблюдении условий линейности получаемые для всех частот значения $\frac{E_{\text{max}}}{E_0}$ и $\frac{E_{\text{min}}}{E_0}$ не должны зависеть от уровня освещенности E_0 . Это соответствует тому, что «характеристические» кривые $D_{\text{max}} = f(\log E_0)$ и $D_{\text{min}} = f(\log E_0)$ должны быть параллельны основной характеристической кривой. Исследование целого ряда изображений давало возможность проверить выполнение этого условия. Так как эффекты проявления могут наблюдаться на одних частотах и отсутствовать на других [10], то проверка параллельности производилась для всех частот.

На рис. 3 построено семейство кривых $D_{\text{min}} = f(\log E_0)$ для одной из исследованных пленок (Позитив МЗ), показывающее удовлетворительное выполнение требования параллельности для светлых штрихов изображения при частотах 13—49 мм^{-1} . Аналогичный результат получился

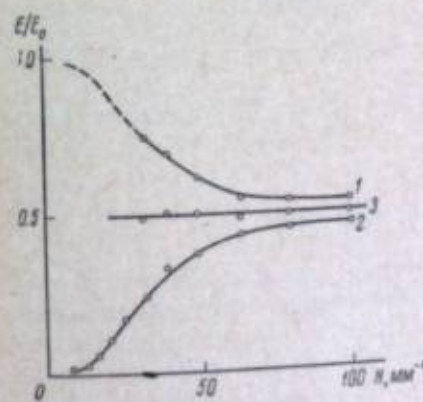


Рис. 4. Изменение $\frac{E_{\text{max}}}{E_0}$ (1), $\frac{E_{\text{min}}}{E_0}$ (2) и $\frac{E}{E_0}$ (3) с частотой. Пленка Позитив МЗ.

для других частот (данные не представлены, чтобы не загромождать рисунок), а также для других пленок. Для темных штрихов изображения обнаружилось, однако, влияние эффектов проявления. Так, оказалось, что широкие темные штрихи (малые частоты 8 мм^{-1} , 20 мм^{-1} , 30 мм^{-1}) имеют часто плотность, превышающую соответствующую плотность большого поля при том же значении E_0 . Значение $\Delta \log E_{\text{max}} = \log \frac{E_{\text{max}}}{E_0}$ оказывается, таким образом, положительным. Это соответствует $E_{\text{max}} > E_0$, чего не может быть, и указывает на проявительный эффект «перепроявляемости» темного штриха. Помимо этого, характеристические кривые $D_{\text{max}} = f(\log E_0)$, построенные по темным штрихам изображения миры, большей частью не параллельны основной характеристической кривой. Это отвечает $\Delta \log E_{\text{max}} \neq \text{const}$ и, следовательно, набору значений $\frac{E_{\text{max}}}{E_0}$, зависящих от E_0 .

Нам не удалось устранить эти эффекты проявления ни тщательным перемешиванием, ни обработкой в проявителе Финал, рекомендуемом [1] в качестве проявителя, не дающего эффектов проявления. Однако в слу-

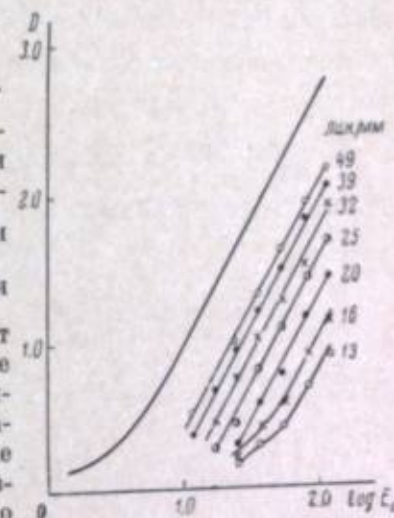


Рис. 3. Характеристическая кривая и кривые $D_{\text{min}} = f(\log E_0)$, полученные в одинаковых условиях. Пленка Позитив МЗ.

чае решетки оказывается возможным исключить влияние этих эффектов при нахождении $T_{\text{свет.}}^n(N)$. Действительно, в отличие от случая одиночных штрихов, для которого описанные эффекты проявления практически исключили бы возможность нахождения правильных значений $\frac{E}{E_0}$, здесь можно дополнительно воспользоваться еще одним свойством линейной системы, а именно тем, что относительное среднее значение $\frac{E}{E_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{E_{\text{max}}}{E_0} + \frac{E_{\text{min}}}{E_0} \right)$ должно сохраняться постоянным при изменении частоты. Так как для мира абсолютного контраста $E = \frac{1}{2} E_0$, то это условие дает

$$\frac{E}{E_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{E_{\text{max}}}{E_0} + \frac{E_{\text{min}}}{E_0} \right) = \text{const} = \frac{1}{2} \quad \text{или} \quad \frac{E_{\text{max}}}{E_0} + \frac{E_{\text{min}}}{E_0} = 1. \quad (2)$$

Тогда $\frac{E_{\text{max}}}{E_0} = 1 - \frac{E_{\text{min}}}{E_0}$, а

$$T_{\text{свет.}}^n(N) = \frac{E_{\text{max}} - E_{\text{min}}}{E_{\text{max}} + E_{\text{min}}} = 1 - 2 \frac{E_{\text{min}}}{E_0}. \quad (3)$$

Коэффициент передачи контраста $T_{\text{свет.}}^n(N)$, следовательно, может быть определен по результатам измерения светлых штрихов изображения, что и делалось в области малых частот, где из-за эффектов проявления затруднено нахождение $\frac{E_{\text{max}}}{E_0}$.

На рис. 4 для той же позитивной пленки по экспериментально найденным значениям $\frac{E_{\text{max}}}{E_0}$ и $\frac{E_{\text{min}}}{E_0}$ построены кривые изменения этих величин, а также величин $\frac{E}{E_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{E_{\text{min}}}{E_0} + \frac{E_{\text{max}}}{E_0} \right)$ с частотой. Из рис. 4 видно, что для частот $N > 30 \text{ мм}^{-1}$ с удовлетворительной точностью соблюдается условие $\frac{E_{\text{max}}}{E_0} + \frac{E_{\text{min}}}{E_0} = 1$. Нет, очевидно, причин, чтобы оно не выполнялось для низких частот. Ход $1 - \frac{E_{\text{min}}}{E_0} = \frac{E_{\text{max}}}{E_0}$ показан здесь пунктиром.

3. Некоторые результаты измерений

Описанным методом были испытаны четыре пленки. Две из них — Микрат (Кодак) и панхроматическая опытная пленка — экспонировались в зеленой области спектра; другие две — Принтон Контакт и позитивная — в синей области. Чтобы исключить возможное влияние ореола отражения, пленки были выбраны с противоореальной основой. Позитивная пленка, не имевшая противоореального слоя, снабжалась им путем прикатки к основе на время экспонирования влажного куска другой пленки, предварительно сильно засвеченной и проявленной.

На рис. 5 приведены полученные кривые $T_{\text{свет.}}^n(N)$. Кривые $T_{\text{свет.}}^n(N)$ по синусоидальной решетке (вычисленные по формуле Колтмана, но не приводимые здесь) имеют такой же ход, но лежат несколько ниже соответствующих исходных кривых $T_{\text{свет.}}^n(N)$. На рис. 6 представлены частотно-контрастная характеристика микроскопического объектива, использовавшегося в резольвометре (см. выше) по прямоугольной мере $T_0^s(N)$, и вычисленная из нее частотно-контрастная характеристика по синусоидальной мере $T_0(N)$. Последняя использовалась для вычисления

³ По данным измерений Т. А. Павличук и М. Д. Хухриной.

значений $T_{\text{ф.св.}}(N)$ из $T_{\text{свет.}}(N)$. Полученные частотно-контрастные характеристики четырех исследованных пленок представлены на рис. 7 и 8, на которых для сравнения построены кривые $T_{\text{ф.св.}}(N)$, вычисленные из параметров функции рассеяния этих пленок по Фризеру. Срав-

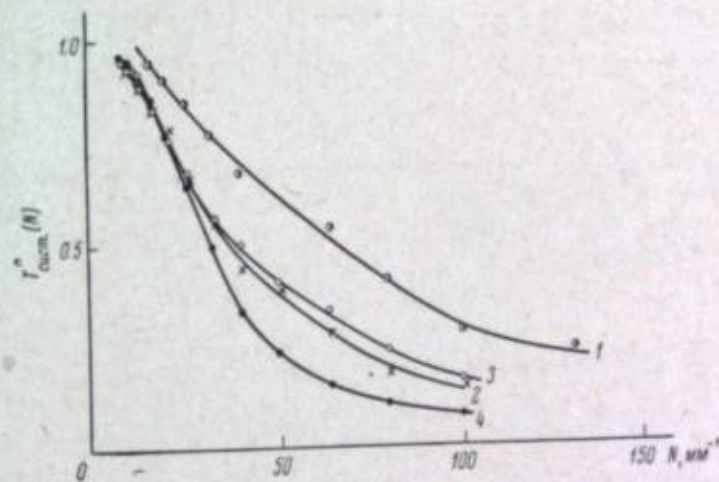


Рис. 5. Кривые $T_{\text{свет.}}^n(N)$.

1 — пленка Микрат (Кодак); 2 — опытная панхроматическая пленка; 3 — пленка Принтон Контакт (Агфа); 4 — пленка Позитив М3.

нение измеренных и вычисленных из функции рассеяния частотно-контрастных характеристик фотографических слоев интересно в связи с тем, что, как известно, эти две характеристики взаимосвязаны и могут быть одна из другой вычислены [3, 11, 12]. Данные о функции рассеяния исследованных пленок были получены по методу Фри-

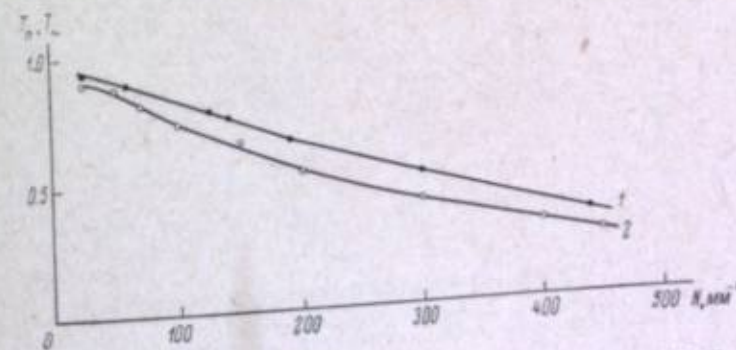


Рис. 6. Частотно-контрастные характеристики объектива резольвометра (усредненная для центральной части поля радиусом 0.5 мм) по прямоугольной (1) и по синусоидальной (2) мере.

зера [13, 2]. Для этого в резольвометре CP-17 с помощью того же объектива (сохранение апертуры объектива существенно [17] при данном сравнении) экспонировалась по шкале освещенностей щель, уменьшенное изображение которой имело ширину $b = 30 \text{ мк}$. По регистраграммам изображений на модернизированном микрофотометре при масштабе записи 1:1000 строилась кривая $b_{\text{св.}} = f(\log E_0)$ расширения изображения щели с логарифмом освещенности. Анализ кривой $b_{\text{св.}} = f(\log E_0)$ позволял определить вид и параметры функции рассея-

Фотографический материал	Параметры функции рассеяния, по Фризеру			
	K_1	K_2	ρ	K
Пленка Микрат (Кодак)	7.5	24	0.72	—
Опытная панхроматическая пленка	15	44	0.65	—
Пленка Принтон Контакт (Агфа)	14	50	0.72	—
Пленка Позитив МЗ	—	—	—	28

ния [13, 2]. В таблице приведены значения этих параметров для рассматриваемых пленок. Напомним, что параметры K , K_1 , K_2 и ρ представляют собой соответственно [1, 13, 2]: параметр функции рассеяния первого приближения

$$\Psi(x) = \frac{2.3}{K} \cdot 10^{-2|x|/K} \quad (4)$$

и параметры функции рассеяния второго приближения

$$\Psi(x) = \frac{2.3}{K_1} \rho \cdot 10^{-2|x|/K_1} + \frac{2.3}{K_2} (1 - \rho) \cdot 10^{-2|x|/K_2} \quad (5)$$

Как следует из таблицы, три пленки имели функцию рассеяния второго приближения, а одна — однопараметровую.

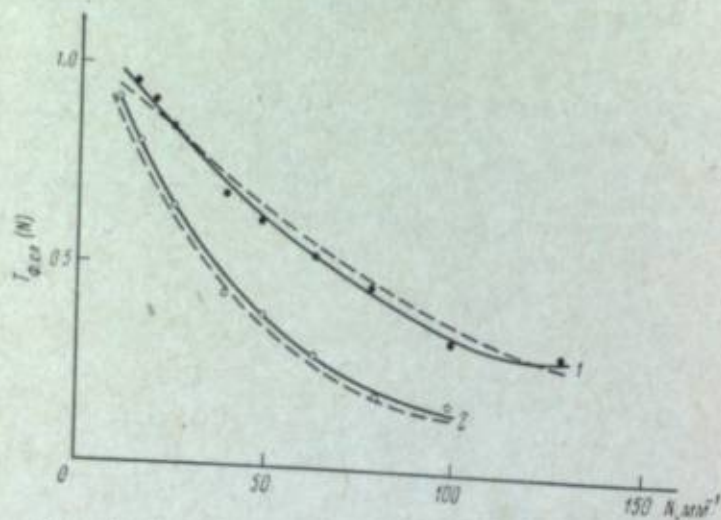


Рис. 7. Частотно-контрастные характеристики пленок. 1 — Микрат (Кодак), 2 — опытная панхроматическая. Сплошные — экспериментальные, пунктирные — вычисленные по функции рассеяния.

Из рис. 7, 8 видно, что вычисленные по функции рассеяния частотно-контрастные характеристики весьма удовлетворительно согласуются с измеренными. Это соответствие интересно в связи с вопросом [2] об удовлетворительности первого (4) и второго (5) приближений для функции рассеяния, предложенных Фризером. Интересно также, что использование непрерывной модели вместо модели с группой штрихов для каждой частоты, по-видимому, существенно не изменяет результата. Последнее, однако, заслуживает опытной проверки.

Рис. 9 демонстрирует другое сопоставление, сделанное в связи с дискуссией [14]. Измеренная частотно-контрастная характеристика для пленки Микрат (Кодак) сравнена с вычисленными на основе диффузметрической методики [15]. Вычисления по K_p и трем параметрам функции

контрастности, найденным по графо-аналитическому методу Грибакина [16], дали практически совпадающие результаты, сильно отличающиеся от результатов эксперимента.

В заключение необходимо отметить, что получаемая по описанной методике частотно-контрастная характеристика фотографического ма-

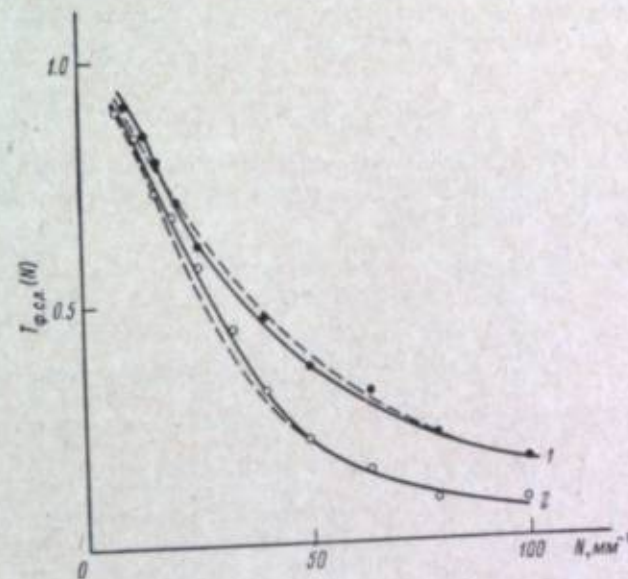


Рис. 8. То же, что на рис. 7 для пленок: 1 — Принтон Контакт (Агфа) и 2 — Позитив МЗ.

териала является идеализированной в том смысле, что она свободна от эффектов проявления. Но нам представляется, что именно эта характеристика имеет общий интерес, так как эффекты проявления в каждом

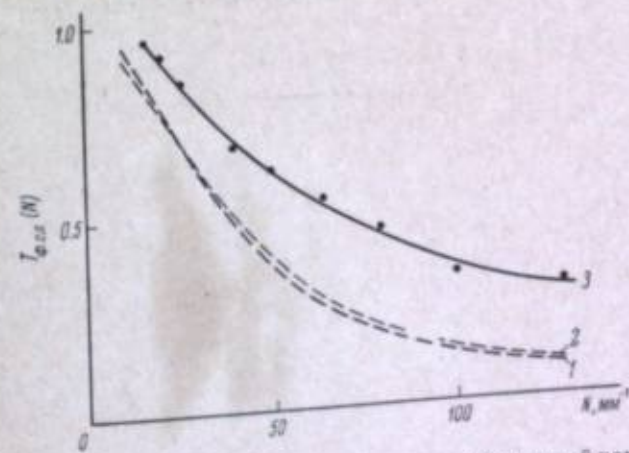


Рис. 9. Сопоставление измеренной частотно-контрастной характеристики (3) пленки Микрат (Кодак) с вычисленными на основе диффузметрической методики: по K_p — 2, по трем константам — 3.

отдельном случае (тип проявителя, плотность изображения, контраст миры и т. д.) могут быть разными. Частотно-контрастные характеристики, построенные при представлении в обстоятельной работе Гендеберга [10], построенные при игнорировании несоблюдения условий линейности, указывают, каза-

лось бы, на очень сильные эффекты проявления в области низких частот: значения коэффициентов передачи контраста достигают примерно 2.0. Вместе с тем действительные эффекты проявления состояли в некотором уменьшении вуали на светлых штрихах изображения, а полученный вид кривых $T_{ф.к.}(N)$ является результатом использования изображения малой плотности и искусственного, на наш взгляд, приема обработки результатов микрофотометрирования.

Выводы

Описана методика определения частотно-контрастной характеристики фотографических материалов. Приведены результаты исследования четырех фотографических пленок.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] H. Frieser, Phot. Korr., 1955, 91, 69.
- [2] П. Х. Прусс, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 216.
- [3] А. Т. Ащеулов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1960, 5, 148.
- [4] А. Т. Ащеулов, Т. А. Павличук, М. Д. Хухрина, Усп. научн. фотогр., 1964, 10, 7.
- [5] G. Langner, R. Müller, Phot. Korr., 1963, 99, 35, 69.
- [6] H. Frieser, H. J. Metz, Z. angew. Phys., 1963, 15, 184.
- [7] П. Х. Прусс, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, 10, 418.
- [8] Ю. К. Вифанский, Ю. Н. Гороховский, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 195.
- [9] J. W. Coltman, J. Opt. Soc. Amer., 44, 468, 1954.
- [10] L. O. Hendeborg, Arkiv för Fysik, 1960, 16, 417, 457.
- [11] R. C. Jones, J. Opt. Soc. Amer., 1958, 48, 934.
- [12] F. H. Perrin, J. Soc. Mot. Pict. Telev. Eng., 1960, 69, 151, 239; см. также: Усп. физ. наук, 1962, 78, 308.
- [13] H. Frieser, Phot. Korr., 1956, 92, 51.
- [14] П. Х. Прусс, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, 10, 354.
- [15] ГОСТ 10891-64. Пленки фотографические негативные для микрофильмирования.
- [16] Г. Г. Грибакин, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 390.
- [17] L. O. Hendeborg, J. Opt. Soc. Amer., 1963, 53, 1114.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
От редакции	3
К. В. Чибисов. О функциях локальных нарушений эмульсионных микрокристаллов в трех основных стадиях фотографического процесса	5
Ж. Л. Броун, Л. П. Мельничук. О влиянии химической сенсибилизации на примесную спектральную светочувствительность	22
Ю. М. Прохоцкий. Совместное осаждение галогенидов серебра в условиях синтеза фотографической эмульсии	29
С. М. Леви. Применение синтетических полимеров в производстве фотографических слоев	41
С. М. Леви, Л. П. Швадченко, С. Н. Кочнева. Исследование механизма дублирования эмульсионных слоев	63
С. М. Леви, Г. М. Цветков, А. И. Бабчин. Физические основы экструзионного способа полива фотографических эмульсий	74
Н. В. Макаров, С. М. Леви, А. М. Чураева, О. К. Смирнов, А. И. Рыбникова, А. В. Борин, Т. М. Мошкина, М. В. Мишакова. Полимеры окиси этилена в фотографической химии	85
Н. Р. Новикова. Синтез фотографических эмульсий для ядерных исследований *	135
В. Л. Зеликман, В. А. Дмитриева. Главнейшие особенности изготовления тонкослойных кинофотопленок	161
К. В. Вендровский, М. А. Айгори, И. Г. Минкевич. Зернистость фотографических изображений *	171
П. Х. Прусс. Определение частотно-контрастной характеристики фотографических материалов	222

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

Том XI

Утверждено к печати
Комиссией по делам фотографических процессов
АН СССР

Редактор издательства Г. А. Гольштейн
Технический редактор Н. Ф. Виноградова
Корректоры М. А. Горюнас, Н. Н. Журавлева
и Г. И. Яковлева

Слано в набор 11/1 1966 г. Подписано к печати
13/1 V 1966 г. РИСО АН СССР № 44-80В. Фор-
мат бумаги $70 \times 108 \frac{1}{16}$. Бум. л. 7 $\frac{1}{2}$. Печ. л.
14 $\frac{1}{2}$ = 20,30 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 19,89.
Над. № 2959, Тип. зан. № 703, М-06653.
Тираж 2100.

Бумага типографская № 2.

Цена 1 р. 33 к.

Ленинградское отделение издательства «Наука»
Ленинград, В-164, Менделеевская лин., д. 1
1-я тип. издательства «Наука», Ленинград,
В-34, 9 линия, д. 12

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Стро- нича	Строка	Напечатано	Должно быть
24	12 снизу	38,4%	3,84%
33	Формула (6)	Δz	ΔZ
229	Подпись к рис. 9, 1 снизу	3	1

Успехи научной фотографии, т. XI.

