

6
А48

20кз

КОМИТЕТ ПО КИНЕМАТОГРАФИИ ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР
ЛЕНИНГРАДСКИЙ ИНСТИТУТ КИНОИНЖЕНЕРОВ

На правах рукописи

А. В. РЕДЬКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ОДНОВРЕМЕННОГО ПРОЯВЛЕНИЯ
И ФИКСИРОВАНИЯ

(№ 352 „Технология производства и обработки
кинофотоматериалов“)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

ЛЕНИНГРАД
1971

+

КОМИТЕТ ПО КИНЕМАТОГРАФИИ ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР
ЛЕНИНГРАДСКИЙ ИНСТИТУТ КИНОИНЖЕНЕРОВ

На правах рукописи

А. В. РЕДЬКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ОДНОВРЕМЕННОГО ПРОЯВЛЕНИЯ
И ФИКСИРОВАНИЯ

(№ 352 „Технология производства и обработки
кинофотоматериалов“)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

ЛЕНИНГРАД

1971



ВВЕДЕНИЕ

Химико-фотографическая обработка кинофотоматериалов играет важную роль при использовании фотографического процесса в различных областях науки и техники. Так как она является одним из самых ответственных его звеньев и почти всегда определяет длительность получения информации, то создание и использование процессов обработки, позволяющих значительно сократить ее продолжительность, представляет собой жизненную необходимость. Среди этих процессов, во многих случаях (аэрофотография, медицина, радиолокация, военное дело, космическое пространство, запись сигналов с экрана осциллографа и т. д.) представляется перспективным использование процесса одновременного проявления и фиксирования, часто называемого однованнным, позволяющим заменить одной операцией три последовательные: проявление, стоп-ванну и фиксирование. Простота, удобство в работе, быстрота получения информации, возможность создания легкотранспортируемых и высокопроизводительных устройств для обработки на земле, в воздухе и в морских условиях обуславливает тот повышенный интерес, который проявляется в последнее время к однованнному процессу.

Наряду с неоспоримыми преимуществами этот процесс обладает и существенными недостатками. Конкуренция между проявлением и фиксированием приводит к значительному уменьшению светочувствительности, понижению коэффициента контрастности и максимальной плотности. Эти недостатки могут быть частично или полностью исключены путем создания определенной кинетики протекания процесса. Только ясно представив кинетику процесса, можно найти пути его ускорения и лучшего использования растворов. К сожалению, кинетика однованной обработки почти не исследована, а в литературе по этому вопросу содержатся лишь незначительные сведения.

Цель данной работы заключается в том, чтобы выяснить наиболее существенные положения кинетики одновременного проявления и фиксирования, и использовать их при практической реализации процесса.

Диссертационная работа содержит шесть глав. Изложению экспериментальных данных предпослан краткий литературный обзор изучаемого вопроса. Собственно экспериментальная часть работы состоит из четырех глав. Она содержит сведения о расположении изображения по глубине слоя, кроющей способности почернений, возникающих при однованной обработке в зависимости от кинетических факторов. Особое внимание уделено исследованию времени проникновения отдельных компонентов проявляюще-фиксирующего раствора в эмульсионный слой и влиянию их концентраций на кинетику скоростного процесса. Здесь же представлены материалы, характеризующие проявляюще-фиксирующие растворы, разработанные на основании теоретического изучения кинетики.

1. ХАРАКТЕРИСТИКА КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА




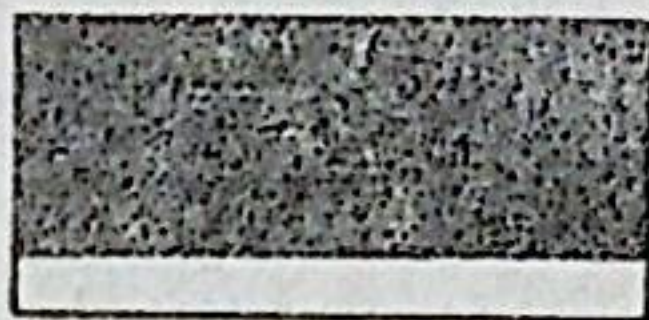
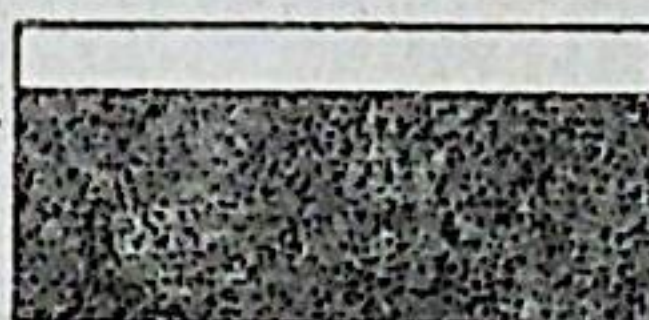

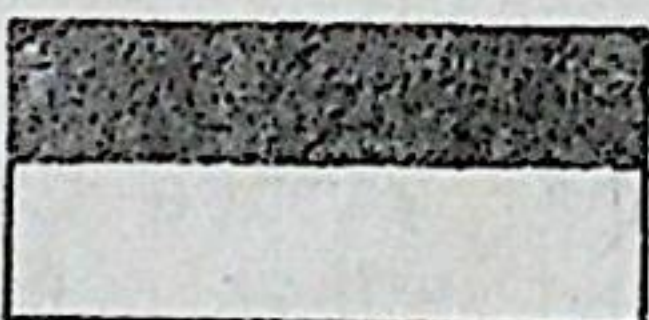
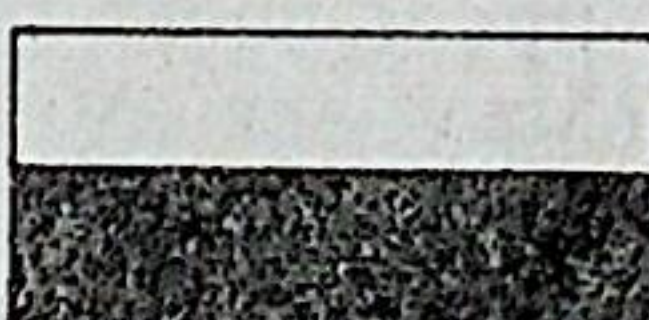
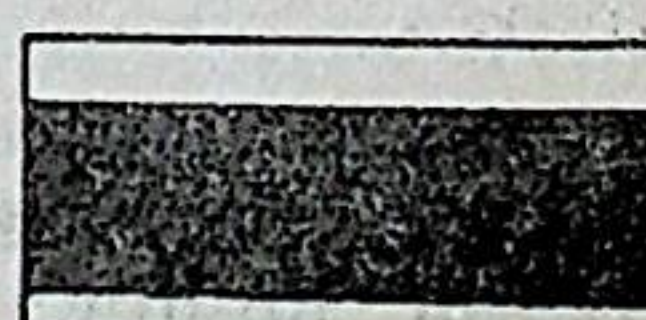
Наша работа в целом опирается на представления о кинетике фотографических процессов, развитые Блюмбергом. Кинетика проявления и фиксирования может быть весьма различной. Если первая при быстром процессе бывает диффузионной, химической или смешанной, то вторая, обычно, отчетливо сдвинута в диффузионную область по сравнению с первой. При одновременном проявлении и фиксировании это обстоятельство играет важную роль и кинетика фиксирования в участках, получивших малые и средние экспозиции, диффузионна (большое количество галоидного серебра подлежит растворению, а фотографическая емкость по растворителю мала). Так как растворитель галоидного серебра в больших количествах связывается галоидным серебром, то его проникновение в глубину слоя протекает замедленно. В участках слоя, получивших большие экспозиции, восстанавливается много серебра; емкость слоя по растворителю здесь значительно выше, чем в слабоэкспонированных, и кинетика фиксирования ближе к химической.

Восстановление серебра, как правило, характеризуется тем, что фотографическая емкость слоя по компонентам проявителя значительно выше, чем по растворителю галоидного серебра. Так как индукционный период проявления обычно больше, чем индукционный период фиксирования, то расходование компонентов на восстановление галоидного серебра начинается спустя некоторое время, после их проникновения в слой. Вышеуказанные обстоятельства, вместе взятые, объясняют тот факт, что проникновение компонентов проявителя в глубину слоя происходит быстрее, чем компонентов фиксажа.

При погружении фотоматериала в монованну через некоторое время состав раствора будет неодинаков как в участках, получивших различные экспозиции, так и по глубине слоя. Чем больше толщина слоя и меньше экспозиция, тем в большей сте-

пени компоненты проявителя опережают проникновение растворителя галоидного серебра (в нашем случае тиосульфат натрия). Это обстоятельство позволяет рассматривать одновременное проявление и фиксирование как процесс, идущий со сдвигом во времени. В практике однованной обработки это действительно имеет место и в качестве доказательства можно привести наши данные о расположении почернения в слое, схематично представленные в табл. 1.

Таблица 1

Плотность почернений	Проявление без тиосульфата натрия	Обработка в медленно работающей монованне	Обработка в быстро работающей монованне
$D_H \approx 1,4$ ($H=20$ лк-сек) 1			
$D_H \approx 0,7$ ($H=5$ лк-сек) 2			
$D_H \approx 0,3$ ($H=0,63$ лк-сек) 3			
Время обработки (сек)	50	480	90

Проявление без тиосульфата натрия. С понижением экспозиции глубина залегания серебряного изображения уменьшается и оно находится у самой поверхности эмульсионного слоя. У подложки образуется непроявленная зона, толщина которой определяется величиной экспозиции.

При использовании медленно работающего однованного раствора с уменьшением экспозиции часть галоидного серебра эмульсионного слоя у его поверхности растворяется из-за увеличения индукционного периода проявления. Чем меньше экспозиция, тем больше будет воздействие тиосульфата натрия в верхнем участке слоя и серебряное изображение перемещается в нижние участки, располагаясь у самой подложки (случай 6). Распределение экспозиций тут такое же как и в случае обычного проявления, но у поверхности эмульсионного слоя,

фиксирование, идущее с малым индукционным периодом намного опережает проявление. В более удаленных от поверхности участках слоя этого нет, так как компоненты проявителя опережают тиосульфат натрия, связываемый галоидным серебром. Здесь проявление заканчивается до того момента, когда фронт тиосульфата достигает этих участков слоя. Если же индукционный период проявления какого-нибудь участка будет равен или больше времени продвижения фронта тиосульфата до подложки, то изображение при этом возникать не будет. При больших экспозициях тиосульфат сможет растворить лишь незначительную часть галоидного серебра у самой поверхности слоя (случай 4).

В случае использования энергичного проявляюще-фиксирующего раствора при больших экспозициях ($H=20$ лк. сек) индукционный период проявления очень мал и изображение располагается по всей толщине эмульсионного слоя. Уменьшение экспозиции ($H=0,63$ лк. сек) вызывает растворение галоидного серебра в верхней части слоя. В средних участках слоя в этом случае, как отчетливо показывает микрофотография, идут одновременно проявление и фиксирование. Вследствие того, что индукционный период проявления различен по глубине слоя, в нижней его части, где он велик, проявление так и не началось даже за 90 сек (случай 9).

Помимо рассмотренных обстоятельств следует заметить, что кинетика процесса проявления может быть различной в данный момент времени по глубине эмульсионного слоя. Вблизи от его поверхности присутствует тиосульфат натрия на несколько порядков понижающий концентрацию ионов серебра и соответственно уменьшающий E_{Ag} и ΔE . Скорость проявления у поверхности слоя в большей степени будет определяться значениями pH , E_{Ag} , E_{Red} , t° , чем в глубине его, где кинетика ближе к диффузионной и перечисленные факторы слабо влияют на начавшееся проявление. Кинетика процесса проявления в участках слоя, где воздействует тиосульфат натрия будет контролироваться химической реакцией восстановления серебра. Наши результаты по определению продолжительности некоторых элементарных стадий однованной обработки подтверждают это (табл. 2).

Таблица 2

Элементарные стадии процесса проявления	Продолжительность элементарной стадии (сек)		
	Кинопозитив МЗ-3	Изопанхром тип 26	Изопанхром тип 18
Набухание	1,6	1,2	0,6
Проникновение фронта проявляющих веществ (фенидон+гидрохинон)	0,8	2,0	1,4
Проникновение фронта едкого натра	0,4	—	1,2
Химическая реакция	8,2	7,8	18,0

Под элементарными стадиями процесса проявления понимают: набухание, диффузию, химическую реакцию и др. Самая медленная элементарная стадия процесса будет определять характер кинетики, а ее скорость будет близка к скорости суммарного процесса. При проведении опытов имели место следующие операции:

а) пленка, предварительно набухшая в однованном растворе без едкого натра при температуре $60^\circ C$, погружалась в раствор полного состава той же температуры;

б) пленка, предварительно набухшая в однованном растворе без проявляющих веществ при $60^\circ C$, погружалась в раствор полного состава той же температуры. Концентрация гидрохинона изменялась от 0,045 до 0,405 моль/л, а концентрация фенидона была постоянна и равнялась 0,025 моль/л. При изменении концентрации гидрохинона количество едкой щелочи изменялось на эквивалентную величину с учетом связывания щелочи гидрохиноном, при этом pH растворов поддерживалось равным 12,1;

в) предварительно набухшая в однованном растворе полного состава пленка экспонировалась;

г) пленка с воздушно-сухим слоем погружалась в фиксирующий проявитель, имеющий температуру $60^\circ C$;

д) пленка, предварительно набухшая в дистиллированной воде при $60^\circ C$, погружалась в фиксирующий проявитель той же температуры.

В случае д) исключалось набухание, а разница между временами достижения максимальной плотности в случае г) и д) дает его продолжительность. В случае в) время проявления до максимальной плотности является временем химической реакции восстановления галоидного серебра плюс время, затраченное на индукционный период проявления и диффузию в элементарном объеме. Индукционный период проявления в нашем случае был меньше 0,2 сек. Разница во временах проявления до максимальной плотности в случае а) и в) и в случае б) и в) представляет собой соответственно время проникновения фронта концентраций щелочи и проявляющих веществ, достаточных для начала процесса проявления и проведения его с приемлемой скоростью. Пленки получали экспозицию от лампы-вспышки в случаях г) и д) непосредственно при погружении в фиксирующий проявитель. В случаях а) и б) пленки экспонировались при погружении в фиксирующий проявитель полного состава. При предварительной пропитке (случай а, б, в) пленка набухала в однованных растворах соответствующих составов в течение 10 сек.

Исследовалась фенидонгидрохиноновая монованна следующего состава: фенидон 0,025 моля, сульфит натрия (б/в) 0,24 М, гидрохинон 0,36 М, едкий натр 1,0 М, бензотриазол 0,135 М, 1-фенил-5-меркаптотетразол 0,0083 М, тиосульфат натрия 0,416 моля, вода до 1 литра.

Так как при больших экспозициях в случае однованной обработки преобладает проявление, а в отсутствии экспозиции процесс фиксирования, то для нас представляло интерес исследовать случай, когда фотоматериал получал экспозицию соответствующую середине прямолинейного участка характеристической кривой. Пленки предварительно пропитывались в монованне полного состава, а затем экспонировались. Верхняя часть слоя при этом фиксировалась, таким образом, условия опыта в известной мере приближаются к условиям однованной обработки участков фотографического слоя, получивших средние и малые уровни экспозиций (табл. 1). Кинетика процесса проявления в этих участках, как следует из табл. 2, ближе к химической. В области больших экспозиций как свидетельствуют наши опыты, кинетика проявления контролируется набуханием и проникновением компонентов проявляющего раствора в эмульсионный слой.

Большое влияние на кинетику однованного процесса оказывает величина фотографической емкости. Мы часто использовали в монованнах формальдегид, вводимый для задубливания эмульсионного слоя и ускорения процесса сушки. Его влияние на процессы проявления и фиксирования для пленки Изопанхром тип 18 показано в табл. 3.

Таблица 3

Содержание формалина (40%) в монованне (с.м ³ /л)	Время проявления до D макс (сек)	Время осветления (сек)	Максимальная оптическая плотность
0	6,8	22,0	3,3
10	8,6	20,3	2,9
20	10,7	19,0	2,7
40	12,0	18,0	2,6
80	14,6	17,0	2,5
100	16,0	16,5	2,4

Замедление процесса проявления с увеличением содержания формальдегида в монованне происходит за счет понижения набухания эмульсионного слоя примерно в два раза. Это вызывает уменьшение фотографической емкости слоя по компонентам проявляющего раствора и смещение кинетики процесса проявления в диффузионную область. Время осветления при этом уменьшается из-за меньшего набухания эмульсионного слоя и сокращения диффузионного пути.

Можно было бы ожидать уменьшения времени проявления до максимальной плотности с увеличением содержания щелочи в растворе. Однако, как показали результаты наших экспериментов, для пленок Изопанхром тип 18 и тип 26 максимальная скорость проявления достигается при концентрации едкого натра = 30 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации щелочи в моно-

ванне приводит к уменьшению скорости проявления за счет уменьшения набухания слоя в 1,5—1,8 раза. Кинетика процесса проявления при этом смещается в диффузионную область в результате уменьшения фотографической емкости слоя. Для пленки Кинопозитив МЗ — 3 скорость проявления возрастает с увеличением концентрации щелочи. Набухание эмульсионного слоя в этом случае не изменяется.

2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА

Электрохимическая теория проявления, являясь термодинамической, применима к системам с установившимся равновесием. Однако результаты работ, проводимых в ГОИ под руководством Фаермана доказали существование связи между разностью потенциалов «серебряной» и «проявляющей» систем и скоростью проявления. По современным представлениям в случае реального процесса проявления следует говорить скорее о кинетике нежели о термодинамике. Но все же в ряде случаев электрохимическая теория проявления используется не только для качественной, но и количественной оценки проявляющей системы. В нашей практической работе мы убедились, что электрохимическая теория проявления полезна в качестве инструмента, позволяющего оценивать качественно действие некоторых компонентов однованного раствора.

В обычном быстроработающем проявителе разность потенциалов между серебряной и восстановительной системами определяет величину индукционного периода и скорость процесса для данного раствора и слоя. При этом потенциал серебряной системы отвечает концентрациям ионов серебра, характерным для сульфитных комплексов. Введение растворителя галоидного серебра в проявитель, например, тиосульфата натрия, приводит к образованию более стойких комплексных ионов. В присутствии тиосульфата концентрация ионов серебра будет на несколько порядков ниже, чем без него. Уменьшение разности потенциалов, вызванное понижением концентрации ионов серебра является, по-видимому, причиной большого увеличения индукционного периода проявления и замедления процесса восстановления экспонированного галоидного серебра. Так в случае использования медленно работающей монованны изменение концентрации тиосульфата натрия от 0 до 0,3 моль/л приводит к увеличению индукционного периода проявления более чем в шесть раз при экспозиции 10 лк-сек.

Увеличение времени проявления до максимальной плотности в присутствии тиосульфата натрия в проявляющем растворе иллюстрируется табл. 4.

Это замедление обусловлено отчасти топохимическими особенностями процесса, но в большей степени и уменьшением

Таблица 4

Концентрация тиосульфата натрия в монованне (г/л)	Время проявления до максимальной плотности (сек)	
	Кинопозитив МЗ-3	Изопанхром тип 18
0	1,8	1,4
150	6,6	5,0
200	8,0	6,4

разности потенциалов между серебряной и восстановительной системами. Разность потенциалов (ΔE) обусловлена не только величиной E_{Ag} , но и величиной E_{Red} . Последний зависит от нормального потенциала восстановителя, его концентрации и рН раствора. Так как концентрация восстановителя и величина рН по глубине слоя различны и непрерывно изменяются, то соответственно меняется E_{Red} и следовательно ΔE . Это приводит к изменению энергетики и скорости процесса во времени и по толщине слоя. Вышеуказанные обстоятельства в большой степени обуславливают расположение серебряного изображения по глубине фотографического слоя.

Механизм замедления процесса проявления органическими антиувалирующими веществами, по-видимому, таков же. В таблицах 5 и 6 приведены данные о влиянии стабилизаторов на процессы проявления и фиксирования.

Таблица 5

Концентрация бензотриазола (г/л), С ст-47=3,0 г/л	Время осветления (сек)	Время проявления до D_{max} (сек)
0	—	11,5
5	20,5	15,0
10	23,0	18,0
15	25,0	20,0
20	25,0	21,0
40	25,0	23,0

Таблица 6

Концентрация СТ-47 (г/л), С бензотриазола = 10 г/л	Время осветления (сек)	Время проявления до D_{max} (сек)
1	—	13,5
2	21,0	14,0
3	23,0	18,0
5	29,0	28,0

На основании вышеприведенных результатов можно предположить, что фенилмеркаптотетразол (СТ-47) работает в верхних участках слоя, замедляя оба процесса, проявление и фикса-

рование. Рост концентрации СТ-47 ускоряет его проникновение вглубь слоя. Фаерман и Усанов показали, что фенилмеркаптотетразол может даже остановить процесс проявления, и в верхней части фотографического слоя образуется непроявленная зона. При однованной обработке СТ-47 сильно воздействует на процесс фиксирования, который начинается с поверхности слоя и распространяется вглубь его. Время осветления определяется наименее растворимой солью, в нашем случае фенилмеркаптимом серебра. Так как в верхних участках слоя воздействует СТ-47, то бензотриазол проникает вглубь слоя почти не оказывая воздействия на процесс фиксирования. С ростом градиента концентраций бензотриазола увеличивается его концентрация в глубине слоя и замедляется проявление, которое идет при однованной обработке в основном в средних и нижних участках слоя. Кроме того воздействие фенилмеркаптотетразола в верхних участках слоя, по-видимому, обусловлено и сильной его адсорбцией на бромистом серебре. По данным Вуда, теплота адсорбции фенилмеркаптотетразола в 22 раза больше, чем у бензотриазола.

3. ТОПОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА

Из энергетических особенностей процесса ясно, что ΔE изменяется и по глубине слоя, и во времени, в связи с тем, что состав раствора в слое непрерывно меняется. Поэтому представляет непосредственный интерес определить скорости проникновения компонентов монованны в эмульсионный слой.

Часть наших экспериментов по определению времени проникновения проявляющих веществ и щелочи основывалась на методике Эггерса и Детмара. С помощью ее удалось создать модель фотографического материала, нанося на поверхность стеклянного электрода эмульсионный слой. Это позволило нам наблюдать за общей картиной изменения значения рН у поверхности стеклянного электрода при проявлении и определить времена проникновения. В случае использования сухого эмульсионного слоя фактором, определяющим время проникновения, является, по-видимому, набухание, как наиболее медленный элементарный процесс. При погружении предварительно набухшего слоя в раствор щелочи время проникновения значительно сокращается.

Другая часть наших экспериментов была посвящена определению времени проникновения фронта концентрации щелочи и проявляющих веществ (гидрохинон + фенидон, гидрохинон), необходимых для начала процесса проявления в условиях скоростной однованной обработки. При выполнении этой части работы и в других случаях исследования скоростной обработки использовалась фотоэлектронная установка, позволяющая наблюдать за изменением оптической плотности в процессе обработки.

В основе установки лежит следующая схема: прерывистый инфракрасный сигнал проходит через кювету с исследуемым раствором и фотоматериалом, попадает на фотоумножитель, преобразующий его в электрический, а затем через усилитель на осциллограф. В зависимости от степени поглощения материалом инфракрасного импульса меняется величина вертикальной развертки на экране осциллографа. Этот способ позволяет измерять плотность почернения через 0,2—0,02 сек.

Для пленки Кинопозитив МЗ—З были определены времена проникновения фронта концентрации щелочи, необходимой для начала процесса проявления. При этом использовалась двухслойная пленка, нижний слой которой был полностью экспонирован и содержал проявляющее вещество (гидрохинон), верхний слой был неэкспонирован и имел различную толщину. Пленки погружались в монованну, концентрация едкой щелочи в которой изменялась в широких пределах. Время проникновения фронта концентрации щелочи, необходимой для начала проявления нижнего экспонированного слоя, определялось на электронной установке. Когда на данной глубине эмульсионного слоя достигалась концентрация щелочи (точнее величина рН), необходимая для начала проявления, величина оптической плотности начинала изменяться. Время от начала погружения сухого эмульсионного слоя в монованну до появления первого заметного почернения составляет время достижения порогового значения рН, необходимого для начала проявления гидрохиноном. Индукционный период проявления нижнего экспонированного слоя в нашем случае был меньше 0,2 сек. Результаты эксперимента представлены в табл. 7, 8.

Таблица 7

Толщина эмульсионного слоя (мкм)	Концентрация едкого натра (моль/л)				
	0,68	0,75	0,87	1,00	1,25
Время проникновения фронта концентрации щелочи, необходимой для начала проявления (сек)					
5,5	3,2	2,0	1,2	0,8	0,4
11,0	5,0	3,4	2,2	1,4	1,0

Таблица 8

Толщина эмульсионного слоя (мкм)	Концентрация едкого кали (моль/л)				
	0,675	0,680	0,750	0,800	0,875
Время проникновения фронта концентрации щелочи, необходимой для начала проявления (сек)					
5,5	5,6	5,2	3,2	1,2	1,0
11,0	7,6	7,4	5,6	2,8	2,0

Время проникновения фронта концентрации гидрохинона, необходимой для начала процесса проявления (табл. 9), определялось также с использованием двухслойной пленки, нижний слой которой был полностью экспонирован, но не содержал проявляющих веществ. Толщина верхнего неэкспонированного слоя менялась и имела значения: 5,0; 12,0; 18,0 мкм. Значение рН однованного раствора выбиралось таким, чтобы пороговое значение рН для гидрохинона достигалось на данной глубине за минимальное время. Концентрация гидрохинона в ванне менялась при постоянном значении рН.

Таблица 9

Толщина эмульсионного слоя (мкм)	Концентрация гидрохинона (моль/л)					
	0,136	0,180	0,226	0,272	0,320	0,360
Время проникновения фронта концентрации гидрохинона, необходимой для начала процесса проявления (сек)						
5,0	4,9	4,0	3,1	2,6	2,1	1,8
12,0	6,0	5,0	4,2	3,5	3,0	2,6
18,0	7,8	6,6	5,4	4,8	4,2	3,6

Различие скоростей проникновения в глубину слоя компонентов монованны приводит к тому, что состав раствора в слое неодинаков на различном расстоянии от поверхности. Эти обстоятельства определяют изменения состава монованны, предназначенной для быстрой обработки. Концентрации стабилизаторов обычно увеличивают в десятки раз для того, чтобы увеличить градиент их концентраций и ускорить доставку в слой. Но этого оказывается недостаточно и, сплошь и рядом, приходится использовать два стабилизатора, образующих с серебром соединения с различными значениями произведений растворимости, в противном случае возникает чрезмерная плотность фотографической вуали. Стабилизатор, дающий с серебром менее растворимое соединение, адсорбируется галоидным серебром в горизонтах близких к поверхности эмульсионного слоя. Другой стабилизатор, образующий более растворимое соединение, относительно быстро проникает в нижележащие горизонты слоя и предотвращает образование вуали в них. Эта точка зрения иллюстрируется для пленки Кинопозитив МЗ—З таблицей 10.

Таблица 10

Концентрация фенолмеркаптотетразола (г/л)	Концентрация бензотриазола (г/л)					
	0	5,0	10,0	15,0	20,0	40,0
Оптическая плотность вуали						
0,0	0,96	0,80	0,65	0,67	0,49	0,47
1,0	0,70	0,42	0,38	0,20	0,18	0,12
2,0	0,50	0,35	0,10	0,05	0,04	0,00
3,0	0,42	0,18	0,07	0,03	0,02	0,00
5,0	0,38	0,13	0,05	0,00	0,00	0,00

Существенное замедление проникновения в слой тиосульфата натрия за счет связывания в вышележащих горизонтах слоя приводит к большому отставанию его продвижения в глубину от продвижения компонентов проявителя. Это обстоятельство играет огромную роль, если бы не оно, то однованная обработка всегда сопровождалась бы большим замедлением процесса, понижением светочувствительности, коэффициента контрастности и максимальной плотности. Наши данные свидетельствуют о том, что умелое использование отставания растворителя галоидного серебра от компонентов проявляющего раствора позволяет использовать однованную обработку без ухудшения сенситометрических характеристик (табл. 11).

Таблица 11

Кинопозитив МЗ-3

Характеристика слоя	Концентрация тиосульфата натрия (г/л)							Обработка по ГОСТу
	150	200	250	300	400	500	600	
Коэффициент контрастности	2,6	2,1	1,9	1,6	1,2	0,9	0,6	2,5
Светочувствительность	4,0	3,8	3,5	3,2	2,8	1,7	1,3	3,5
Плотность вуали	0,02	0,04	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,02
Максимальная плотность	>3,0	3,0	2,6	2,3	1,7	1,3	1,0	>3,0
Время осветления пленки с воздушно-сухим слоем (сек)	106,0	33,8	27,6	20,6	12,8	11,2	20,0	—
Время осветления пленки, предварительно набухшей в воде (сек)	120,0	36,8	24,6	19,8	12,4	7,0	5,8	—

Кроме того опережение растворителя проявителем приводит к тому, что изображение распределяется по глубине слоя очень отлично от того, что наблюдается при обычном проявлении (табл. 1). Это расположение определяется соотношением между индукционным периодом проявления, временем проникновения растворителя в глубину слоя и распределением экспозиций по его глубине. Именно распределение почернения по глубине определяет разрешающую силу изображения при однованной обработке. Ее величина в некоторых случаях несколько ниже, чем при обычной обработке (табл. 12).

Различие в скоростях проникновения компонентов монованны в слой и соотношение скоростей их взаимодействия с галоидным серебром определяет также величину кроющей способности почернений. При однованной обработке ее величина значительно ниже, чем в случае обычного проявления. В области больших

Таблица 12

Обработка	Фотографический материал					
	КН-1	КН-2	КН-3	КН-4	17-ТШ	Т-18
	Разрешающая способность (мм ⁻¹)					
По ГОСТу	135	100	80	75	115	250
Медленная однованная	125	95	70	64	—	—
Быстрая однованная	—	—	—	—	115	250

экспозиций кроющая способность серебряных почернений не зависит от вида обработки. Компоненты проявителя, проникшие в эмульсионный слой, из-за малого индукционного периода начинают процесс восстановления галоидного серебра до подхода тиосульфата. Доля физического проявления в этих участках слоя незначительна. При малых и средних уровнях экспозиций, как показывают микросрезы фотографического слоя, воздействие тиосульфата значительно из-за большого индукционного периода проявления. При этом в фотографическом слое почти одновременно протекают два процесса, что приводит к восстановлению тиосульфатных комплексов в слое. Кроющая способность в случае быстроработающей монованны в 2,0 раза, а при использовании медленноработающей монованны в 1,4 раза ниже, чем при обычной обработке.

Исследование влияния концентрации тиосульфата натрия на величину кроющей способности почернений при использовании двухслойной пленки, верхний слой которой смывался после обработки, позволило установить, что при низких концентрациях тиосульфата (1—20 г/л) изображение располагается только в верхней части слоя. Здесь, по-видимому, протекает химическое и физическое проявление, причем доля последнего возрастает с увеличением содержания тиосульфата, что приводит к понижению кроющей способности. При малых его концентрациях растворяются, в основном, мелкие микрокристаллы, имеющие большой индукционный период проявления. Это обстоятельство, по-видимому, приводит также к понижению кроющей способности за счет увеличения среднего размера проявленного зерна.

Дальнейшее увеличение концентрации тиосульфата натрия, как показали наши опыты, приводит к перемещению изображения в нижние участки слоя и некоторому повышению кроющей способности. Последнее происходит вероятно за счет того, что однованный процесс представляет теперь совокупность фиксирования в верхней и проявления близкого к химическому в нижней части слоя. Серебряные комплексы, образующиеся при этих концентрациях, имеют более высокую константу комплексообразования и труднее восстанавливаются.

В случае использования толстых слоев (≈ 24 мкм) и энергично работающей монованны в нижних горизонтах слоя доля физического проявления возрастает за счет восстановления в слое серебрянотиосульфатных комплексов, диффузия которых во внешний раствор затруднена. Так по нашим данным оптическая плотность почернения равная 0,4 и полученная в нижних горизонтах слоя при обработке в монованнах, содержащих 40 и 80 г/л тиосульфата, создается при использовании второй ванны поверхностной концентрацией серебра в 2 раза большей, чем в случае обработки пленки в первой.

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА И РАЦИОНАЛЬНЫЙ ВЫБОР РЕЦЕПТУРЫ

Важной особенностью одновременного проявления и фиксирования является малая, по сравнению с обычной, критичность условий. Так, например, продолжительность пребывания фотоматериала может колебаться в весьма широких пределах и быть значительно больше времени, определяемого продолжительностью фиксирования. После его окончания дальнейшее пребывание фотоматериала в монованне не влияет на изображение.

Велики допуски на температуру однованного раствора. Ее увеличение на $10-15^\circ\text{C}$ приводит к незначительному увеличению плотности и светочувствительности. Вышесказанное иллюстрируется таблицей 13. Именно эти обстоятельства позволили Кириллову предложить и использовать однованный процесс в качестве ответственного звена сложной бортовой системы космического корабля при фотографировании обратной стороны Луны.

При использовании одновременного проявления и фиксирования происходит более быстрое накопление бромидов, чем при обычном проявлении (в 3—10 раз). Концентрация тиосульфата почти не падает, так как серебро, переходящее в раствор в виде комплексов, восстанавливается с освобождением тиосульфата. Серебро при этом осаждается на стенках баков, на дне и деталях транспортирующего механизма. Выпадение металлического серебра в монованне, содержащей тиосульфат, может быть уменьшено добавлением динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты в 100—120 раз.

Таблица 13

Унибром № 3

Сенситометрические характеристики	Температура монованны ($^\circ\text{C}$)			
	45	50	55	60
Плотность вуали	0,00	0,00	0,00	0,07
Максимальная плотность	1,61	1,68	1,75	1,82
Полезный интервал экспозиций	1,4	1,4	1,3	1,1
Средний градиент	1,08	1,13	1,30	1,56
Светочувствительность (ед. ГОИ)	10,0	10,0	14,1	14,1

Сохраняемость неиспользованного раствора для быстрой обработки довольно велика. Растворы почти не меняют своих свойств в течение недели при хранении в нормальных условиях. Истощаемость растворов различна в зависимости от свойств монованны и особенностей материала. Для полутонного негатива и позитива она близка к $1,5-2,0$ м² на 1 л.

Стоимость раствора для однованной обработки обычно не превышает или незначительно выше стоимости проявителя и фиксажа, используемых при двухванной обработке. Меньшая критичность, простота процесса позволяет использовать проявочную машину или устройство без относительно точного и дорогостоящего оборудования, применяемого для стандартизации гидромеханического, температурного, концентрационного режимов. Кроме того сама проявочная машина в случае использования проявляюще-фиксирующего раствора имеет меньшие габариты, вес и является более дешевой, чем в случае обычной обработки. Что касается сохраняемости изображения, полученного при обработке в монованне, то, по нашим данным, она измеряется годами даже после промывания пленки в течение 20—30 сек.

Рецептура растворов, используемых для однованной обработки, отличается от обычной тем, что требует согласования скоростей проявления и фиксирования. В этой связи концентрация растворителя галоидного серебра выбирается такой, чтобы проявление по возможности опережало фиксирование, продолжительность которого определяет общее время обработки. Кроме того желательно, чтобы изображение не смещалось в глубину слоя, что приводит к уменьшению разрешения и резкости. Это значит, что процесс проявления должен начинаться быстро, а концентрация тиосульфата должна быть такой, чтобы распространение осветления в глубину протекло медленно.

Нами было исследовано влияние концентрации тиосульфата натрия в монованне на время осветления неэкспонированных пленок Изопанхром тип 18, тип 26 и Кинопозитив МЗ—3. При низких концентрациях тиосульфата (меньших 200 г/л) скорость осветления зависит от степени задубленности эмульсионных слоев. При больших концентрациях (выше 300 г/л) кривые времен осветления располагаются в последовательности, зависящей от степени дисперсности галоидного серебра. Существенное влияние на замедление осветления оказывает дегидратация слоя, возрастающая с увеличением содержания тиосульфата. Предварительное набухание эмульсионного слоя в воде при фиксировании в растворах с низкой концентрацией тиосульфата не оказывает существенного влияния на время осветления, в то время как при содержании его в растворе 400—600 г/л скорость осветления возрастает в несколько раз (табл. 11). Концентрацию тиосульфата натрия в проявляющем растворе выше 300 г/л по



6. А. В. Редько, И. С. Попов. «Исследование кинетики скоростного одновременного проявления и фиксирования». Труды ЛИКИ, вып. XIX, в печати.

7. И. Б. Блюмберг, А. В. Редько, О. Б. Пушленкова. «Исследование кроющей способности почернений, возникающих при однованной обработке». Труды ЛИКИ, вып. XIX, в печати.

8. И. Б. Блюмберг, А. В. Редько, Г. И. Курлович. «Влияние компонентов проявляюще-фиксирующего раствора на кинетику процесса». Труды ЛИКИ, вып. XIX, в печати.

Основные разделы работы докладывались:

1. На научно-технических конференциях ЛИКИ и секции науки и техники Ленинградского отделения СРК, совместно с ЦКБ ГК СМ СССР, киностудией «Ленфильм», ЦНИЛФ при ВСНХ и фабрикой фотобумаг № 4.

а) Тезисы докладов за 1965 г. «Быстрое одновременное проявление и фиксирование».

б) Тезисы докладов за 1966 г. «Скоростная однованная обработка фотобумаг».

в) Тезисы докладов за 1968 г. «Быстрые процессы химико-фотографической обработки фото и киноплёнок».

г) Тезисы докладов за 1971 г. «Влияние компонентов проявляюще-фиксирующего раствора на кинетику процесса».

2. На Международном конгрессе по фотографической науке. Москва, 1970 г., секция С., «Вопросы кинетики быстрого фиксирующего проявления».



Сдано в набор 10/VIII 1971 г.
М-08293.

Подписано к печати 7/IX 1971 г.
Тираж 200 экз.

Заказ 1229.

Объем 1 $\frac{1}{4}$.
Бесплатно.

Ленинградская типография № 12 им. М. И. Лоханкова
Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР.
Ленинград, ул. Правды, 15