

**ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОБНЫЙ
ИНСТИТУТ ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
- ГОСНИИХЕФОТОПРОБТ -**

Крестовинникова Т.И.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
ТОЛСТОСЛОЙНЫХ ФОТОМАТЕРИАЛОВ, ПРИНАЗНАЧЕННЫХ
ДЛЯ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

**Диссертация на соискание
ученой степени
кандидата технических наук**

**Научные руководители:
кандидат химических наук
В.И. Уварова**

**доктор физико-математических
наук
К.С. Богомолов**

Москва, 1963 г.

РАБОТА ВЫПОЛНЕНА

**В ГОСУДАРСТВЕННОМ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ И ПРОМЫСЛЕННОМ
ИНСТИТУТЕ ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
- ГОСХИМФОТОПРОМ -**

О Г Л А В Л Е Н И Е

	стр.
В В Е Д Е Н И Е	I
Часть первая. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
Часть вторая. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	50
ГЛАВА I. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	50
ГЛАВА II. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СТАДИИ ПРЕД- ВАРИТЕЛЬНОГО ПРОПITYВАНИЯ СЛОЕВ ДИСТИЛЛИ- РОВАННОЙ ВОДОЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ ФОТО- ГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	59
§ 1. Влияние продолжительности	59
§ 2. Влияние величины рН пропityвающего раствора	65
ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА 4-АМИНОПИРА- ЗОЛОНА-(5) В КАЧЕСТВЕ ПРОЯВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ ФОТОГРАФИИ	77
§ 1. Исследование влияния структуры соеди- нения ряда 4-аминопиразолона-(5) на их проявляющую способность	77
§ 2. Влияние состава проявляющего раствора на характеристики фотографических свойств эмульсионных слоев	87
ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СТАДИИ ПРОПА- ТЫВАНИЯ СЛОЕВ ХОЛОДНЫМ ПРОЯВИТЕЛЕМ НА ПО- КАЗАТЕЛИ ИХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	96
§ 1. Влияние условий стадии пропityвания слоев проявляющим раствором на харак- теристики их фотографических свойств	97

§ 2. Исследование скорости проявления следов релятивистских электронов в стадии пропитывания слоев холодным проявляющим раствором	97
§ 3. Определение скорости проникновения 1-фенил-3-метил-4-аминопиразолона-(5) в эмульсионный слой	99
§ 4. Исследование влияния условий стадии холодного пропитывания эмульсионных слоев типа БР-С проявляющим раствором на характеристики их фотографических свойств	103

ГЛАВА У. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ТЕПЛОЙ СТАДИИ ПРОЯВЛЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ДЕФОРМАЦИЮ СЛОЕВ	107
---	-----

§ 1. Разработка методики "мокрого" проявления	107
§ 2. Исследование влияния температуры теплой стадии проявления на фотографические свойства и деформацию эмульсионных слоев	119

ГЛАВА УІ. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СТАДИИ СТОП-ВАНИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЕВ	126
--	-----

§ 1. Исследование природы кислоты и pH останавливающего раствора на степень набухания слоев в стадии стоп-ванны	126
§ 2. Влияние условий стадии стоп-ванны на фотографические свойства эмульсионных слоев	128
§ 3. Влияние условий стадии стоп-ванны на физико-механические свойства слоев	136

ГЛАВА УП. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СТАЦИИ ФИКСИРОВАНИЯ НА СКОРОСТЬ ФИКСИРОВАНИЯ И НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ И ФИ- ЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЕВ	140
§ 1. Исследование возможности ускорения процесса фиксирования толстых слоев	140
§ 2. Исследование причин, вызывающих раз- рушение проявленного изображения в процессе фиксирования	150
ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	156
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	159

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных экспериментальных методов исследования, применяемых в ядерной физике, является фотографический метод с использованием толстослойных фотоматериалов. Толстослойные фотоматериалы обладают способностью регистрировать следы любых заряженных частиц и позволяют достаточно точно определять скорости, массы и заряды последних. С помощью этого метода был сделан ряд важнейших открытий в области физики элементарных частиц (открытие π -мезона, K^+ и $\bar{K}^0$ частиц и др.). В ряде случаев (например, при изучении свойств гиперядер) фотографический метод является единственным возможным методом получения экспериментальных данных.

В настоящее время толстослойные фотоматериалы выпускаются различными фирмами мира: Илфорд (Англия), Истман-Кодак (США), Геверт (Бельгия), Судзи (Япония), ОЛВО (ГДР) и ИЛМХРОТО (СССР). Фирмы Илфорд и ИЛМХРОТО выпускают широкий ассортимент фотоматериалов для ядерных исследований. Остальные фирмы периодически выпускают отдельные сорта фотоматериалов этого назначения. Основная доля выпускаемой продукции приходится на фотоматериалы, регистрирующие частицы минимальной ионизации.

Специфическими особенностями этих фотоматериалов являются: малый размер микрокристаллов галогенида серебра $d = 0,07 - 0,40$ мкм, высокое содержание галогенидов серебра в слое (78 - 86% по весу и около 55% - по объему) и боль-

ная толщина слоев (от 50 до 1200 мкм и больше). Особые требования предъявляются к толщине этих фотоматериалов, что вызвано необходимостью изучения следов заряженных частиц большой протяженности. Изготовление и обработка весьма толстых слоев (до 10 000 мкм), необходимых при исследовании свойств ядерных частиц, практически невозможны. Поэтому поступают следующим образом: большое количество бесподложечных слоев, толщиной 400 и 600 мкм складывают вместе и прессуют в стопку. Такие сложенные вместе слои называют эмульсионной камерой. Эмульсионные камеры могут быть собраны из слоев любого размера (10×10 , 10×20 , 20×30 и 30×40 см²). Для того, чтобы ориентировать один слой относительно другого после обработки, на них наносится координатная сетка. После облучения камера разбирается и слои обрабатываются порознь. Такие эмульсионные камеры широко применяются в физике высоких энергий и при исследовании космических излучений.

Известны два метода обработки слоев эмульсионных камер: двусторонний, когда слои обрабатываются в свободном ненаклеенном состоянии и обрабатывающие растворы проникают в слои с обеих эмульсионных поверхностей, и односторонний, предусматривающий наклеивание слоев на стекло до фотографической обработки. В этом случае диффузия растворов осуществляется только с одной эмульсионной поверхности. Двусторонний метод имеет существенные недостатки, ограничивающие его применение. К таким недостаткам прежде всего следует отнести значительное увеличение линейных размеров слоев до 15-25%

от первоначальных значений в процессах проявления и фиксирования, причем отдельные слои не принимают достаточно точно свои первоначальные размеры в процессе обезвоживания их в растворах этилового спирта. Кроме того, сокращение не всегда является равномерным. Это приводит к затруднениям при прослеживании следов заряженных частиц при переходе от одного слоя к другому. Кроме того, двусторонний метод обработки недостаточно удобен для технологического его осуществления. При массовой обработке бесподложечных слоев эмульсионной камерой двусторонним методом происходит перемещение слоев в обрабатывающих растворах, прилипание их друг к другу и к поверхности кивет. Кроме этого технологически трудно осуществлять переходы от стадии к стадии. При удалении черного осадка серебра с поверхности набухшего эмульсионного слоя возникает возможность разрыва отдельных слоев, особенно, при обработке слоев большого формата.

Однако, односторонний метод обработки слоев эмульсионной камерой, свободный от вышеперечисленных недостатков, обуславливает более длительную продолжительность основных стадий обработки, в связи с чем происходит уменьшение плотности следов заряженных частиц и увеличение зернистой куали, особенно в поверхностной зоне слоев, а также возникает неравномерность проявления следов заряженных частиц по толщине слоя.

Физический эксперимент, осуществляемый с помощью эмульсионных камер, требует максимальной надежности иденти-

функции регистрируемых событий, что прежде всего обеспечивается равномерностью проявления как по толщине отдельного слоя, так и по всем слоям камеры. Невыполнение этого требования приводит к уменьшению точности измерения, т.к. по изменению плотности следа определяют энергию частицы. Необходимость отожествления следов заряженных частиц при переходе от одного слоя камеры к другому требует также, чтобы плотность зерновой вуали была минимальной. Особое важное значение имеет отсутствие искажений следов заряженных частиц.

В связи с изложенным возникла необходимость усовершенствования различных процессов фотографической обработки слоев вуальсионной камеры односторонним методом. В настоящей работе ставилась цель создания процесса, обеспечивающего наименьшие потери плотности следов заряженных частиц и равномерность их проявления по всей толщине слоев при достаточной прозрачности и малой деформации последнего. Для этого было необходимо детально исследовать влияние условий проведения различных стадий процесса обработки бесподложечных слоев на их фотографические и физико-механические свойства.

Автор считает своим долгом выразить глубокую благодарность научным руководителям - кандидату химических наук Вере Михайловне Уваровой и доктору физико-математических наук Константину Сергеевичу Богомолову за постоянный интерес и помощь в работе.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В излагаемом обзоре рассматриваются только те работы, которые описывают процессы фотографической обработки наиболее высокочувствительных фотоматериалов, регистрирующих частицы минимальной ионизации [1-5]. Они получили наиболее широкое распространение по сравнению с фотоматериалами более низкой чувствительности. "Резистивистоние"-фотослой G-5 и K-5 Ильдфорд и BP-1 и BP-2 ИВХИКОТО широко используется в исследованиях в области ядерной физики высоких энергий и в исследованиях космических излучений.

Обычные методы проявления, как указывал еще в 1913 г. Киновитта [6], не пригодны для проявления толстых слоев. Так, при проявлении толстого слоя в течение определенного времени проявителем раствором при температуре 20°C, принятой в обычной фотографии, обнаруживается значительная разница в проявлении по глубине слоя. Происходит нормальное проявление верхней части эмульсионного слоя и недопроявление его нижней части, находящейся у стекла. Кроме того, проведение процессов фотографической обработки при температурах, близких к 20°C, обуславливает чрезмерное набухание слоев, вызывающее деформацию следов заряженных частиц.

При обработке толстослойных фотоматериалов используются специальные методы, не встречающиеся в других областях фотографии. Общепринятым методом проявления этих фотоматериалов является двухтемпературный метод, предложенный Ильдором,

Оппенгейм и Лейнон [7]. Этот метод основан на том, что скорость промывания изменяется с температурой гораздо быстрее, чем скорость промывания обрабатываемых растворов в эмульсионном слое. Вследствие этого оказывается возможным промывать слой промывными растворами при низкой температуре и обеспечить, таким образом, почти равномерное распределение промывки по толщине слоя, прежде чем произойдет сколько-нибудь заметное промывание. Если затем повысить температуру слоя, то процесс промывания будет происходить примерно одинаково по всей толщине слоя. Таким образом, двухтемпературный метод обеспечивает возможность равномерной промывки толстого эмульсионного слоя при низкой температуре, при которой активность промывки очень мала, с последующим соответственно промыванием при относительно резко-повышенной температуре. Обычно для этой цели применяются промывки, обладающие достаточной активностью при низких значениях pH. Метал-гидроксидные промывки, активные только при высоких значениях pH раствора, не могут быть применены. Они используются только в случае слоев относительно небольшой толщины, порядка 50-200 мкм [8,9].

В последующих работах Оппенгейм с соавторами [10-12] усовершенствовали двухтемпературный метод и, в настоящее время этот метод с некоторыми изменениями применяется во всех лабораториях, где используется фотослой для ядерных исследований.

Учитывая специфические особенности фотослов ^{125}I и ^{131}I

Совместно с автором и другими сотрудниками [13], на основе двухтемпературного метода, была разработана методика двусторонней обработки этих фотоматериалов. Эта методика применяется почти во всех лабораториях, где используются фотослойки ИЛХИАНТО.

Процесс фотографической обработки ядерных эмульсий является многостадийным и складывается из следующих стадий: предварительного холодного пропитывания дистиллированной водой и проявляющим раствором; теплой стадии проявления, которая в случае слоев отечественного производства обычно осуществляется "сухим" способом, исключая доступ проявляющего раствора в слой; холодного пропитывания останавливающим процесс проявления раствором с низким значением pH; стадий фиксирования, промывки и сушки.

1. Предварительное пропитывание эмульсионных слоев дистиллированной водой

Стадия предварительного пропитывания слоев дистиллированной водой вводится в процесс фотографической обработки толстослойных фотоматериалов для уменьшения времени проявления проявляющего раствора при последующей пропитке им эмульсионного слоя и достижения равномерного проявления следов заряженных частиц по толщине слоя [7]. Какими [14] было установлено, что скорость проникновения проявителя в предварительно пропитанный водой слой, примерно в 2,5 - 3,0 раза больше, нежели в слой без предварительного пропитывания.

В дистиллированную воду иногда добавляют небольшое количество окисляющих веществ в целях ускорения диффузии и, следовательно, обеспечения более равномерного проявления [5].

Другим средством достижения более равномерного проявления следов зарисованных частиц по толщине слоя считается метод, предложенный Де Карвальо [15], и заключающийся в том, что эмульсионные слои пропитываются буферным раствором, имеющим $pH = 9,5$ (смесь растворов бора и борной кислоты). Это в соответствии с кислотой пропитателем, поступающей в эмульсионный слой, уменьшает градиент pH и тем самым увеличивает активность пропитателя в участках эмульсионного слоя поближе к стенке. Метод Де Карвальо был опробован Бидер [16], которая указывает, что предварительное пропитывание эмульсионных слоев растворами с пониженными значениями pH не столь эффективно уменьшает градиент pH по слою, как этого следовало бы ожидать. Кроме того, такое пропитывание приводит к появлению заметной пучины, особенно в поверхностной зоне эмульсионных слоев.

Гарен и Саратин [17,18] заметили, что в процессе предварительного пропитывания происходит некоторое ослабление скрытого изображения, возрастающее с увеличением продолжительности этой стадии. Для эмульсионных слоев толщиной 1000 - 1200 мкм продолжительность предварительного водного пропитывания составляет 4-5 часов. При таком длительном пропитывании степень окисления центров скрытого изображения может быть довольно значительной. Индуцирование авторами для

предотвращения частичного окисления серебра центром промывания предлагается использовать вместо дистиллированной воды водный раствор лимонной кислоты ($\text{pH} = 6,0$), обладающий антиокислительными свойствами. В этом случае был наблюдалось некоторый возрастание числа зерен в следах резистивностных слоев. Промывание растворами лимонной кислоты рекомендует-ся также фирмой Геверт [4].

В стадии предварительного промывания температуру обычно постепенно повышают от комнатной до $3-5^{\circ}\text{C}$. Методика, рекомендованная Уваровой совместно с автором [13] для обработки фотослоев, выпускаемых НИИХИМОТО, предусматривает предварительное окладывание сухих слоев до температуры $3-5^{\circ}\text{C}$.

Некоторые исследователи, например, Липовит [19] вместо промывания дистиллированной водой применяют так называемый "температурно-воздушный" цикл, способствующий размягчению пленки и ускорению диффузионных процессов в слое. Для этого эмульсионные слои сначала хранят в холодильнике при 0°C , а затем выдерживают их при температуре 25°C в течение 25-35 часов, а окончательно при температуре 15°C в течение 3-х часов.

II. Промывание эмульсионных слоев холодным промывателем

За стадией холодного промывания подой в процессе обработки толстослойных фотоматериалов следует промывание эмульсионных слоев холодным промывателем раствором. Целью этой стадии является обеспечение промывания про-

проявителя во всю толщину слоя практически до того, как начнется процесс проявления. Активность проявителя при температуре 10°C и ниже падает быстрее, нежели скорость его диффузии в слой. В некоторых случаях, как указывали Дилворс и др. [11] проявление можно осуществить при 0°C и даже ниже, если добавить к проявителю подходящие антифризы. Но, как показала практика нет необходимости снижать температуру ниже 5°C .

Вопрос о том, какая степень проявления следов заряженных частиц допустима на этой стадии процесса, зависит от типа ионизующих частиц и от характера решаемой задачи. Можно процесс вести таким образом, чтобы полностью исключить проявление следов заряженных частиц в стадии холодного проявителя эмульсионных слоев проявителем раствором. Однако, часто допускают проявление следов протонов энергией до 1-2 мев в виде зерен, редко расположенных по всей толщине, и обрывков следов частиц минимальной ионизации в поверхностной зоне слоя.

Одной из особенностей процесса проявления толстослойных фотоматериалов является проведение его при низких рН раствора, порядка 6,2 - 6,7. Это вызвано рядом требований, предъявляемых к фотографической обработке толстых слоев. Одним из таких требований является получение весьма низкой вуали, порядка 0,001%, в отличие от обычных негативных фотоматериалов, у которых зерна вуали составляют 2-4% и более от всего количества микрокристаллов галогенида серебра.

Применение кислых проявляющих растворов вызвано также необходимостью обеспечения равномерного проявления всей