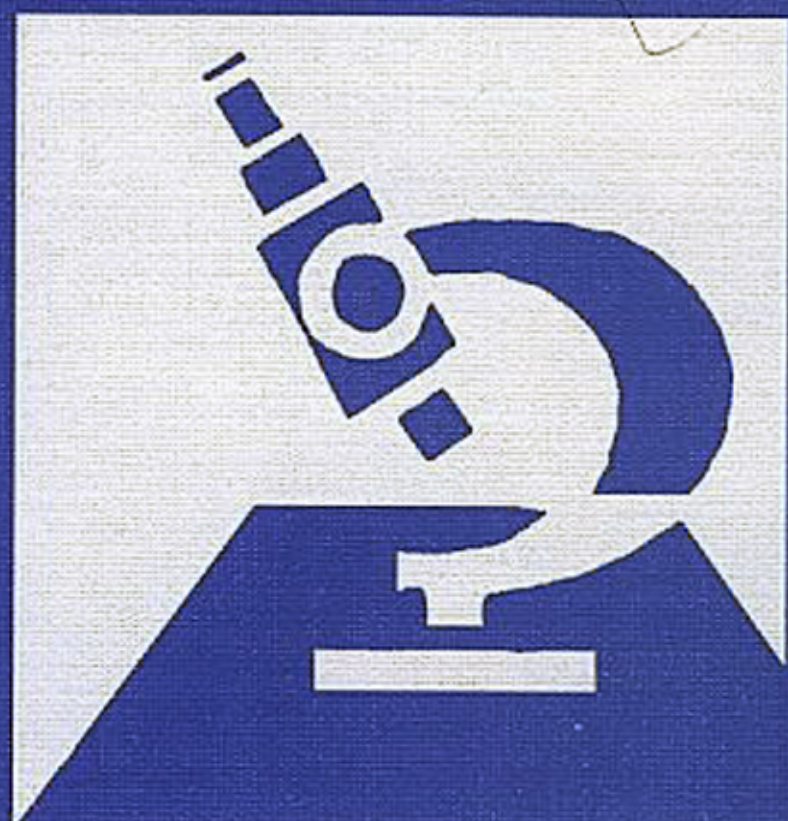
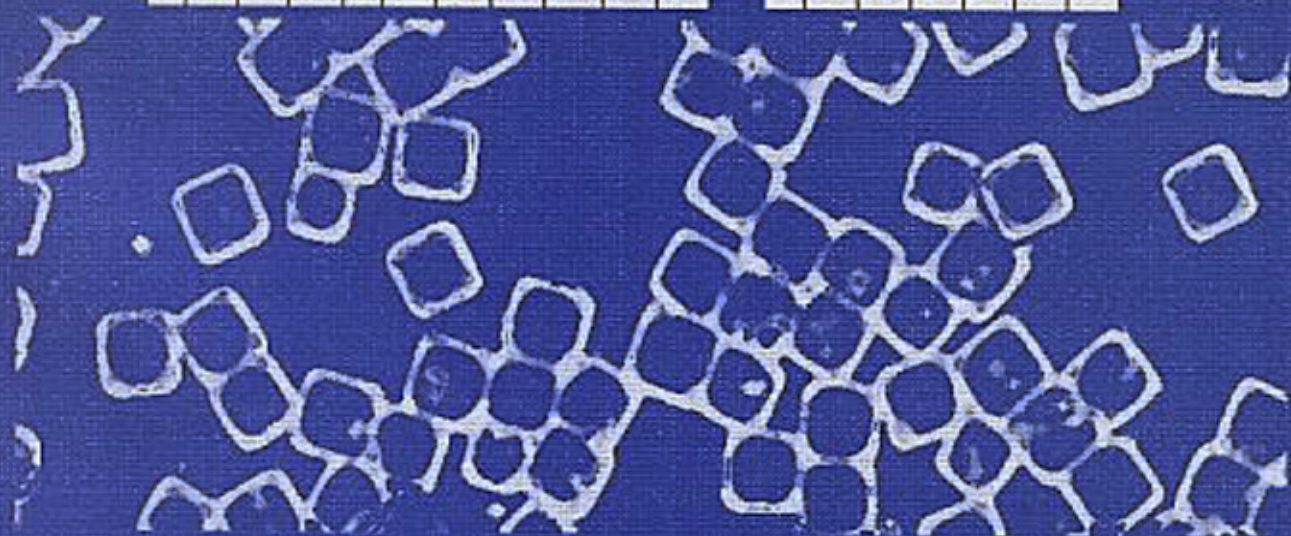


Т. А. Паричев,  
Ф. В. Титов,  
Б. А. Сечкарев,  
П. В. Сотникова



**Массовая кристаллизация  
и определение дисперсионных  
характеристик микрокристаллов  
галогенидов серебра**



Министерство образования и науки Российской Федерации

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Кафедра общей физики

Т. А. Ларичев, Ф. В. Титов  
Б. А. Сечкарев, Л. В. Сотникова,

# Массовая кристаллизация и определение дисперсионных характеристик микрочастиц галогенидов серебра

Учебное пособие

Рекомендовано  
Сибирским региональным учебно-методическим центром  
высшего профессионального образования  
для межвузовского использования  
в качестве учебного пособия для студентов,  
обучающихся по специальности 010400 «Физика»  
для специализации «Химическая физика»

Издание второе, переработанное и дополненное

Кемерово 2004

**ББК Л 690я73**

УДК 77.021.1  
Л 25

*Печатается по решению редакционно – издательского совета  
Кемеровского государственного университета*

Издано при содействии ФЦП «Интеграция» Б002/1878 и гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ - НШ-20.2003.3

**Рецензенты:**

д.х.н., профессор **Кузнецов Л. Л.**  
(С-Петербургский государственный университет кино и телевидения),  
д.ф.-м.н., профессор, заслуженный деятель науки РФ **Лисицин В. М.**  
(Томский политехнический университет).

Ларичев Т. А.

**Л 25** Массовая кристаллизация и определение дисперсионных характеристик микрокристаллов галогенидов серебра: Учебное пособие/ Т. А. Ларичев, Ф. В. Титов, Б. А. Сечкарев, Л. В. Сотникова; Кемеровский госуниверситет. - 2-е изд., перераб. и допол. - Кемерово: Кузбассвузиздат, 2004. - 88с.

ISBN 5-8353-0274-6

Учебное пособие «Массовая кристаллизация и определение дисперсионных характеристик микрокристаллов галогенидов серебра» разработано по специальности 010400 «Физика» для специализации «Химическая физика» в соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта. Содержит теоретические основы процесса массовой кристаллизации МК AgHal, методов определения их дисперсионных характеристик и пошаговые указания для выполнения лабораторных работ. Также представлены разделы, посвященные химической сенсibilизации и подготовке эмульсии к поливу. Пособие рекомендуется научным сотрудникам, аспирантам и студентам при изучении фотографической химии.

**ББК Л 690я73**

ISBN 5-8353-0274-6

© Т. А. Ларичев, Ф. В. Титов,  
Б. А. Сечкарев, Л. В. Сотникова, 2004  
© Кемеровский госуниверситет, 2004

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>6</b>
<b>ГЛАВА 1. СИНТЕЗ ГАЛОГЕНИДОСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ.....</b>	<b>7</b>
1.1. Процессы массовой кристаллизации в технологии изготовления галогенидосеребряных фотоэмульсий .....	7
1.2. Технология изготовления фотоэмульсий .....	12
1.2.1. Установка для синтеза фотоэмульсий.....	12
1.2.2. Пооперационное описание проведения синтеза фотоэмульсии .....	12
1.2.2.1. Синтез эмульсии методом контролируемой двухструйной кристаллизации .....	12
1.2.2.2. Удаление водорастворимых солей методом осаждения.....	14
1.2.2.3. Удаление водорастворимых солей методом промывки "в червяках" ....	15
1.2.2.4. Состав растворов, используемых при эмульсификации и промывке ....	16
1.2.2.5. Параметры синтеза фотоэмульсий.....	17
<b>ГЛАВА 2. ФОРМИРОВАНИЕ ГАЛОГЕНИДОСЕРЕБРЯНЫХ ПЛАСТИНЧАТЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ В ХОДЕ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ .....</b>	<b>18</b>
2.1. Стадии формирования Т-кристаллов .....	19
2.1.1. Образование "зародыша" Т-кристалла .....	19
2.1.2. Превращение "зародыша" в Т-кристалл .....	22
2.1.3. Рост Т-кристаллов .....	24
<b>ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА МИКРОКРИСТАЛЛОВ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ ЭМУЛЬСИИ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ .....</b>	<b>33</b>
3.1. Основы турбидиметрического метода.....	33
3.2. Экспериментальное определение размера малоразмерных микрокристаллов..	37
3.2.1. Принцип действия и устройство фотоэлектроколориметра ФЭК-56М.....	37
3.2.2. Порядок работы на ФЭК-56М.....	38
3.2.3. Порядок определения среднего размера микрокристаллов мелкозернистой эмульсии .....	39
<b>ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ, НЕ ПОДЧИНЯЮЩИХСЯ УРАВНЕНИЮ РЭЛЕЯ, ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....</b>	<b>41</b>
4.1. Рассеяние света частицами, не подчиняющимися уравнению Рэля .....	41
4.2. Методика проведения определения .....	43
<b>ГЛАВА 5. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ КРУПНОЗЕРНИСТЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ.....</b>	<b>46</b>
5.1. Принципы седиментационного анализа .....	46
5.2. Седиментация монодисперсных суспензий .....	47
5.3. Седиментация полидисперсных суспензий.....	48
5.4. Графический метод построения кривых распределения.....	52
5.5. Методика проведения седиментационного анализа.....	55
<b>ГЛАВА 6. ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ ФОТОЭМУЛЬСИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ.....</b>	<b>58</b>

6.1. Теоретические основы оптической микроскопии .....	58
6.2. Получение оптических микрофотографий фотоэмульсионных AgHal микрокристаллов .....	61
<b>ГЛАВА 7. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ ГАЛОГЕНИДОСЕРЕБРЯНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ .....</b>	<b>62</b>
7.1. Основные характеристики метода электронной микроскопии .....	62
7.2. Типы электронных микроскопов .....	62
7.3. Методы исследования с помощью просвечивающего электронного микроскопа .....	64
7.4. Приготовление препаратов для электронно-микроскопических исследований	64
7.5. Метод реплик .....	65
7.5.1. Методика подготовки реплики для электронно-микроскопических исследований .....	69
<b>ГЛАВА 8. ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ И ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗЫ ФОТОЭМУЛЬСИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ .....</b>	<b>71</b>
8.1. Определяемые дисперсионные характеристики микрокристаллов AgHal .....	71
8.2. Порядок экспериментального определения дисперсионных характеристик .....	72
<b>ГЛАВА 9. ХИМИЧЕСКАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОЭМУЛЬСИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgHal .....</b>	<b>75</b>
9.1. Механизм химической сенсibilизации .....	75
9.1.1. Сернистая сенсibilизация .....	76
9.1.2. Золотая сенсibilизация и золотая латенсификация .....	78
9.1.3. Восстановительная сенсibilизация .....	78
9.2. Методика проведения химической сенсibilизации .....	79
<b>ГЛАВА 10. ПОДГОТОВКА ЭМУЛЬСИИ К ПОЛИВУ .....</b>	<b>81</b>
10.1. Добавки, определяющие фотографические, структурно-резкостные свойства и сохраняемость фотоматериалов .....	81
10.1.1. Стабилизаторы .....	81
10.1.2. Антиокислители .....	82
10.1.3. Прокрашивающие и противоореольные красители .....	82
10.2. Добавки, формирующие физико-механические свойства фотоматериалов ....	83
10.2.1. Дубители .....	83
10.2.2. Пластификаторы .....	83
10.2.3. Добавки, обеспечивающие оптимальные условия нанесения эмульсии на подложку .....	85
10.3. Прочие добавки .....	85
10.4. Нанесение эмульсии на подложку, сушка фотослоев .....	86
<b>РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>87</b>

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

МК – микрокристалл

СИ – скрытое изображение

ЦСИ – центр скрытого изображения

ЦВС – центр восстановительной сенсibilизации

ХФО – химико-фотографическая обработка

ХС – химическая сенсibilизация

МЗЭ (МРЭ)– мелкозернистая (малоразмерная) эмульсия

ТАИ - 4-гидрокси-6-метил-1,3,3а,7-тетраазаинден

## ВВЕДЕНИЕ

Основным требованием к фотографическим материалам во все времена оставалось обеспечение регистрации изображения с максимальной информационной плотностью за минимальный промежуток времени. В условиях интенсивного развития электронных систем регистрации оптической информации, конкурентоспособными оказываются галогенидосеребряные фотоматериалы нового поколения, сочетающие высокие показатели как с точки зрения светочувствительности, так и разрешающей способности. Причем в целом ряде случаев использование AgHal-фотографических материалов при одинаковом соотношении «светочувствительность/разрешающая способность», несравненно более экономично, чем использование различных электронных и аналоговых систем.

Микрокристаллы AgHal являются главными компонентами фотографических материалов и от их свойств в наибольшей степени зависят характеристики всей системы регистрации оптической информации. Успехи, достигнутые в массовой кристаллизации галогенидов серебра, позволяют целенаправленно создавать эмульсионные микрокристаллы различных огранок, составов и структур.

Исследование процессов формирования и роста AgHal микрокристаллов в ходе синтеза фотоэмульсий невозможно без проведения дисперсионного анализа. Примером классического и одного из старейших прямых методов изучения дисперсного состава в этой области является дисперсионный анализ, проводимый с помощью оптического микроскопа. Специалистами в области фотографической химии был также разработан ряд менее точных, но зато и менее трудоемких косвенных методов дисперсионного анализа.

В настоящем пособии рассмотрены теоретические основы процесса массовой кристаллизации МК AgHal (большое внимание уделено механизму формирования плоских МК), методов определения их дисперсионных характеристик и даны пошаговые указания для выполнения лабораторных работ. Также представлены разделы, посвященные химической сенсibilизации и подготовке эмульсии к поливу.

## ГЛАВА 1. СИНТЕЗ ГАЛОГЕНИДОСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

### 1.1. Процессы массовой кристаллизации в технологии изготовления галогенидосеребряных фотоэмульсий

Термин "фотографическая эмульсия" имеет различный смысл: его относят как к готовому слою, так и к реакционной смеси. В действительности же, в коллоидно-химическом понимании, эта гетерогенная система не является эмульсией: готовый фотографический слой состоит из ксерогеля желатины, в котором "взвешены" частицы галогенида серебра. Поэтому указанный термин, имеющий всеобщее признание в фотографической литературе, следует рассматривать как технический, удержавшийся с начала применения сухих желатиновых слоев.

Создание ансамбля микрочастиц с заранее заданными свойствами является сложной инженерной задачей. В технологии галогенидосеребряных фотоматериалов в результате проведения стадии кристаллизации должна быть получена дисперсия  $\text{AgHal}$  с размерами микрокристаллов (МК) от 100 до 2000 нм в желатиновом геле (фотографическая эмульсия). При этом полученные микрокристаллы должны обладать заранее заданными гранулометрической и кристаллографической однородностью и иметь вполне определенное распределение галогенид-ионов и примесей в объеме кристалла. Учитывая, что в литре полученной эмульсии содержится не менее  $10^{16}$  таких кристаллов, а также весьма низкую растворимость галогенидов серебра и их высокую термо- и фоточувствительность, можно прогнозировать сложность получения подобных систем. На практике количество методов, позволяющих синтезировать фотографические эмульсии в промышленном масштабе, оказывается весьма ограниченным.



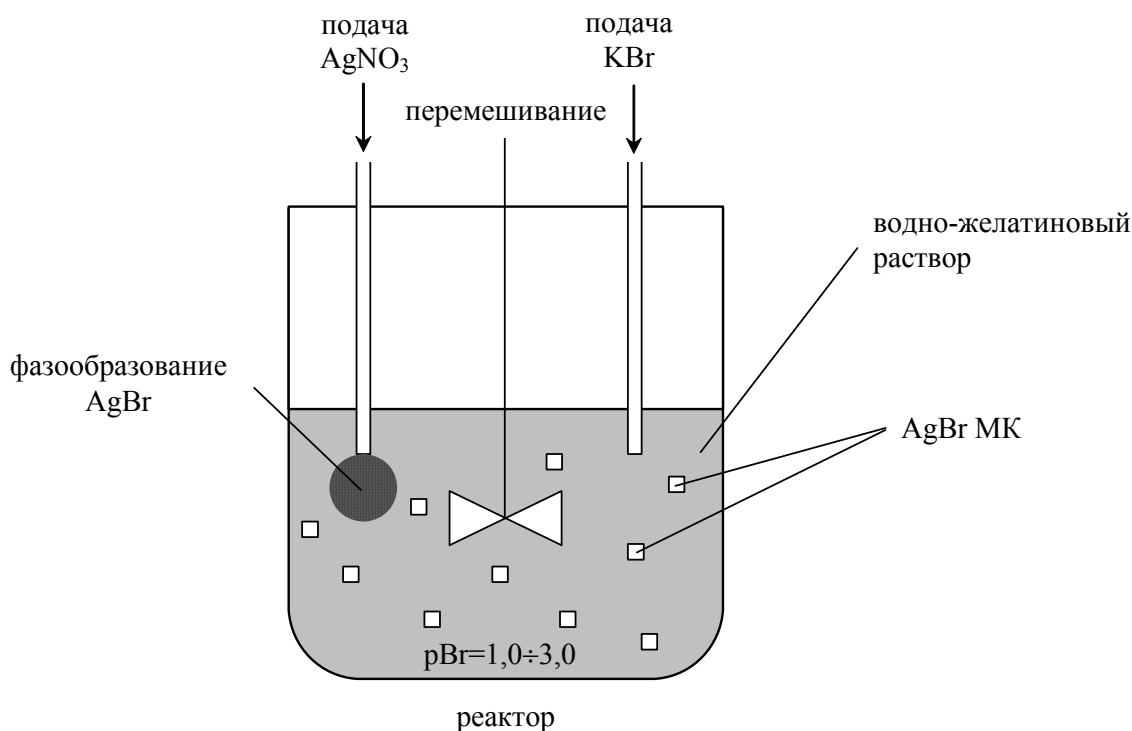
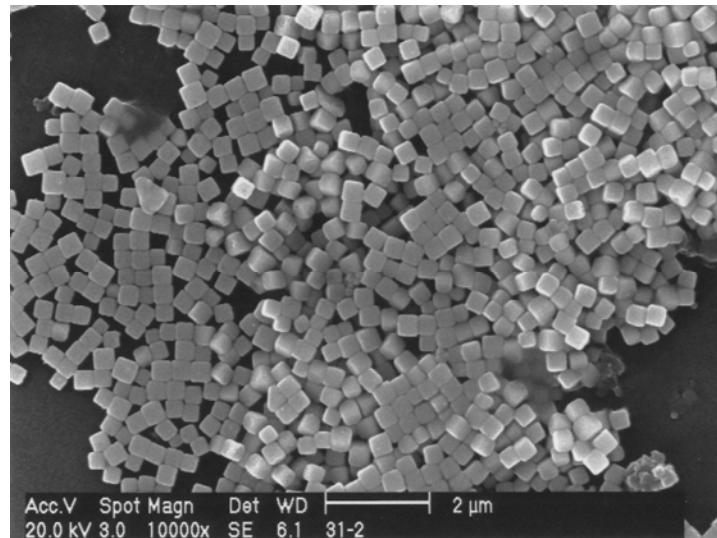
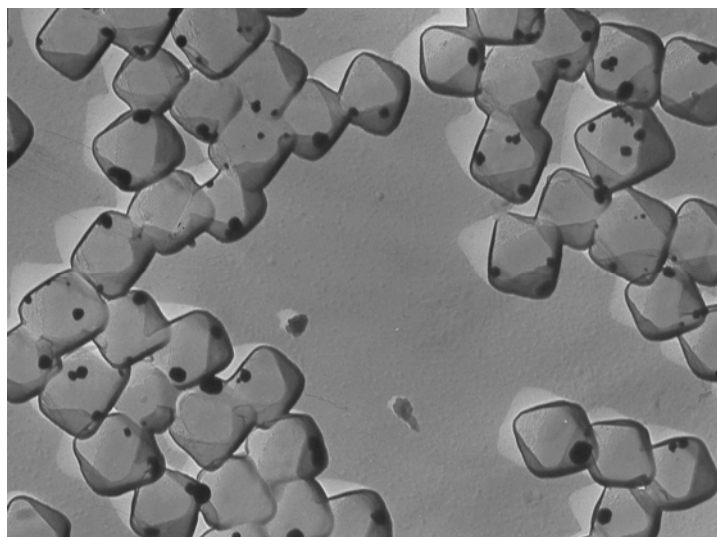


Рисунок 1.1 - Схема процесса контролируемой двухструйной кристаллизации

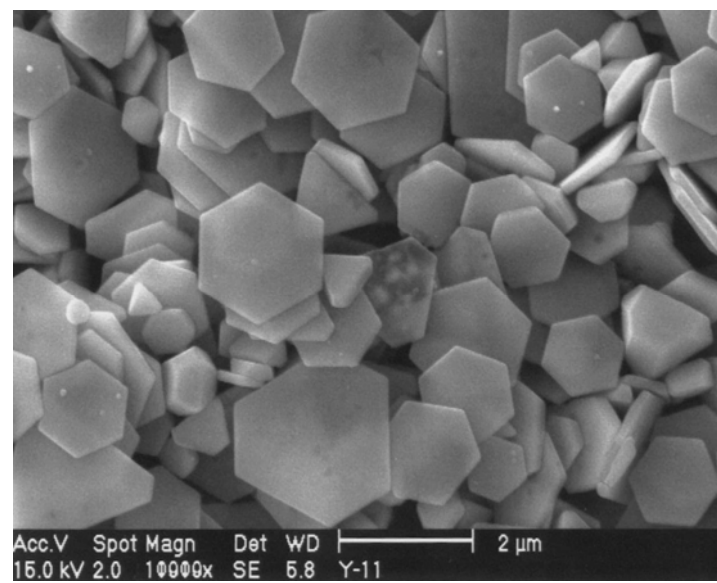
Некоторое время назад складывалось впечатление, что разработанный в начале 40-х гг. XX века метод контролируемой двухструйной кристаллизации (КДК) позволит синтезировать монодисперсные и кристаллографически однородные фотографические эмульсии (см. рис. 1.1). В методе КДК процесс осаждения галогенида серебра осуществляется путем введения растворов реагентов (обычно  $\text{AgNO}_3 + \text{KBr}$ ) в термостатированный реактор, в котором содержится интенсивно перемешиваемый водно-желатиновый раствор. В ходе кристаллизации в реакторе аппаратным способом поддерживаются на заданном уровне концентрация избыточных бромид-ионов (значение  $p\text{Br}$ ), температура, значение  $p\text{H}$ . Использование метода КДК позволило развить и углубить теоретические представления о процессе массовой кристаллизации и решить большинство практических задач по созданию фотоэмульсий, содержащих микрокристаллы с необходимым набором свойств. Примеры микрокристаллов  $\text{AgHal}$ , образующихся в ходе проведения массовой кристаллизации, представлены на рис. 1.2.



а



б



в

Рисунок 1.2 - Микрофотографии эмульсионных МК, полученных способом КДК: а - кубические; б - октаэдрические; в - пластинчатые

Со временем был выявлен целый ряд проблемных моментов метода КДК. Было установлено, что процесс гомогенного фазообразования  $\text{AgHal}$  в ходе кристаллизации протекает практически непрерывно. Из-за низкой растворимости галогенидов серебра размер образующихся первичных микрочастиц очень мал (в обычных условиях синтеза фотоэмульсий не превышает 20-30 нм). Подобные МК имеют ограниченное применение в фотографии из-за их низкой светочувствительности. Для получения же частиц размера порядка 100-2000 нм необходимо обеспечить рост первичных кристаллов. Этот процесс в ходе массовой кристаллизации протекает самопроизвольно и остается наименее изученным с теоретической точки зрения, что не позволяет в полной мере управлять характеристиками синтезируемых МК.

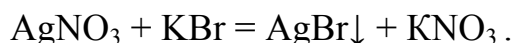
Существует ряд экспериментально доказанных положений, которые необходимо учитывать при разработке модели, описывающей процесс формирования и роста микрочастиц  $\text{AgHal}$  в ходе КДК. Эти положения могут быть сформулированы следующим образом:

- ◆ В объеме реакционной смеси существует, по меньшей мере, две зоны с различными свойствами - в одной происходит зародышеобразование и рост, а во второй - только рост МК. Как правило, объем зоны зародышеобразования намного меньше объема зоны роста.
- ◆ Зародышеобразование протекает на протяжении всего времени синтеза фотоэмульсии, однако новообразующиеся частицы, попадая в зону роста, служат материалом для роста уже имеющихся МК.
- ◆ В обычных условиях количество МК в объеме реакционной смеси изменяется (растет) только на начальной стадии синтеза (порядка 1 минуты). После завершения этого начального периода количество МК в системе есть величина постоянная.
- ◆ Большое влияние на морфологию конечных кристаллов оказывают процессы агрегации новообразующихся частиц.

К сожалению, существующие на данный момент теории не позволяют дать всестороннее описание процесса массовой кристаллизации, позволяющее учесть весь круг наблюдаемых экспериментально явлений. В частности, практически не рассматривается роль агрегационных процессов при формировании стабильных зародышей и микрокристаллов  $\text{AgHal}$ . Кроме того, хотя считается,

что рост МК происходит за счет растворения нестабильных зародышей, практически никогда для интерпретации результатов кристаллизации в ходе КДК (в открытой системе) не привлекаются данные, полученные в экспериментах по Оствальдовскому созреванию в бимодальных (бидисперсных) модельных системах.

При изготовлении светочувствительной дисперсии осаждение  $\text{AgHal}$  (по большей части в виде  $\text{AgBr}$ ) происходит в ходе реакции взаимодействия растворов галогенидов щелочных металлов и соли серебра (обычно  $\text{AgNO}_3$ ) в присутствии защитного коллоида - желатины. Смешение растворов проводят при строго фиксированных условиях (температура, концентрации, последовательность и скорость сливания растворов). При этом в растворе протекает следующая реакция:



При изготовлении высокочувствительных фотоматериалов применяются галогенидосеребряные эмульсии, содержащие ионы  $\Gamma$  (1 ÷ 5 моль. % от общего количества галогена); при изготовлении фотоэмульсий для фотобумаг или цветных негативных пленок применяют обычно хлорбромосеребряные эмульсии.

После завершения стадии синтеза из эмульсии необходимо удалить водорастворимые соли (преимущественно  $\text{KNO}_3$ ). Для этой цели используется несколько способов. Наиболее простой из них — промывка водой предварительно застуженной и измельченной эмульсии. Однако этот метод требует больших производственных площадей и длителен. Часто применяются и другие методы (механические и химические) отделения твердой фазы. Механические методы — центрифугирование и сепарирование эмульсии, химические — введение в эмульсию веществ, которые приводят к выпадению в осадок галогенида серебра. После удаления избыточной жидкости и промывки вновь диспергируют коагулянт в чистой воде или растворе.

## 1.2. Технология изготовления фотоэмульсий

### 1.2.1. Установка для синтеза фотоэмульсий

Изготовление фотоэмульсии обычно проводится на лабораторной установке синтеза способом контролируемой двухструйной кристаллизации. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 1.3.

Синтез фотоэмульсии осуществляется следующим образом:

Растворы реагентов (галогенида щелочного металла и нитрата серебра) из емкостей (1 и 2) при помощи перистальтического насоса (3) подаются в реактор (4), в котором находится исходный водно-желатиновый раствор (5). Лабораторная мешалка (6) создает условия для максимально быстрого и однородного распределения поступающих реагентов в объеме реактора. Постоянство температуры реакционной смеси обеспечивается с помощью термостата (7). В крышке реактора (8) закреплены электроды для потенциометрического контроля величины  $pVr$  (9, 10). Значение Э.Д.С. определяется с помощью милливольтметра (11). При отклонении значения  $pVr$  от заданного блок автоматического титрования (12) дает сигнал на открытие электромагнитного клапана (13), и из емкости (14) в реактор поступает дополнительное количество раствора реагента.

Перед выполнением работы необходимо получить у преподавателя задание на изготовление конкретной эмульсии и параметры проведения кристаллизации (температура, значение  $pVr$ , концентрацию растворов 1 - 5 и скорость введения растворов 2, 3). Работу выполнять в соответствии с пооперационным описанием.

### 1.2.2. Пооперационное описание проведения синтеза фотоэмульсии

#### 1.2.2.1. Синтез эмульсии методом контролируемой

#### двухструйной кристаллизации

Установить на контактном термометре термостата рабочую температуру синтеза.

Включить контролирующие и регулирующие приборы. Время достижения рабочего режима установки - 30 минут. Установить на панели управления милливольтметра (11) переключатель режимов в положение "+mV" и переключатель диапазонов в положение "-1÷+4".

Поместить раствор 1 в реактор (4); реактор установить в термостат и термостатировать раствор 1 в течение 15 минут.

Поместить растворы 2, 3, 4 в емкости (1, 2 и 14) и заполнить ими шланги подачи растворов в реактор; на насосе (3) установить при помощи ручки регулирования рабочую скорость подачи.

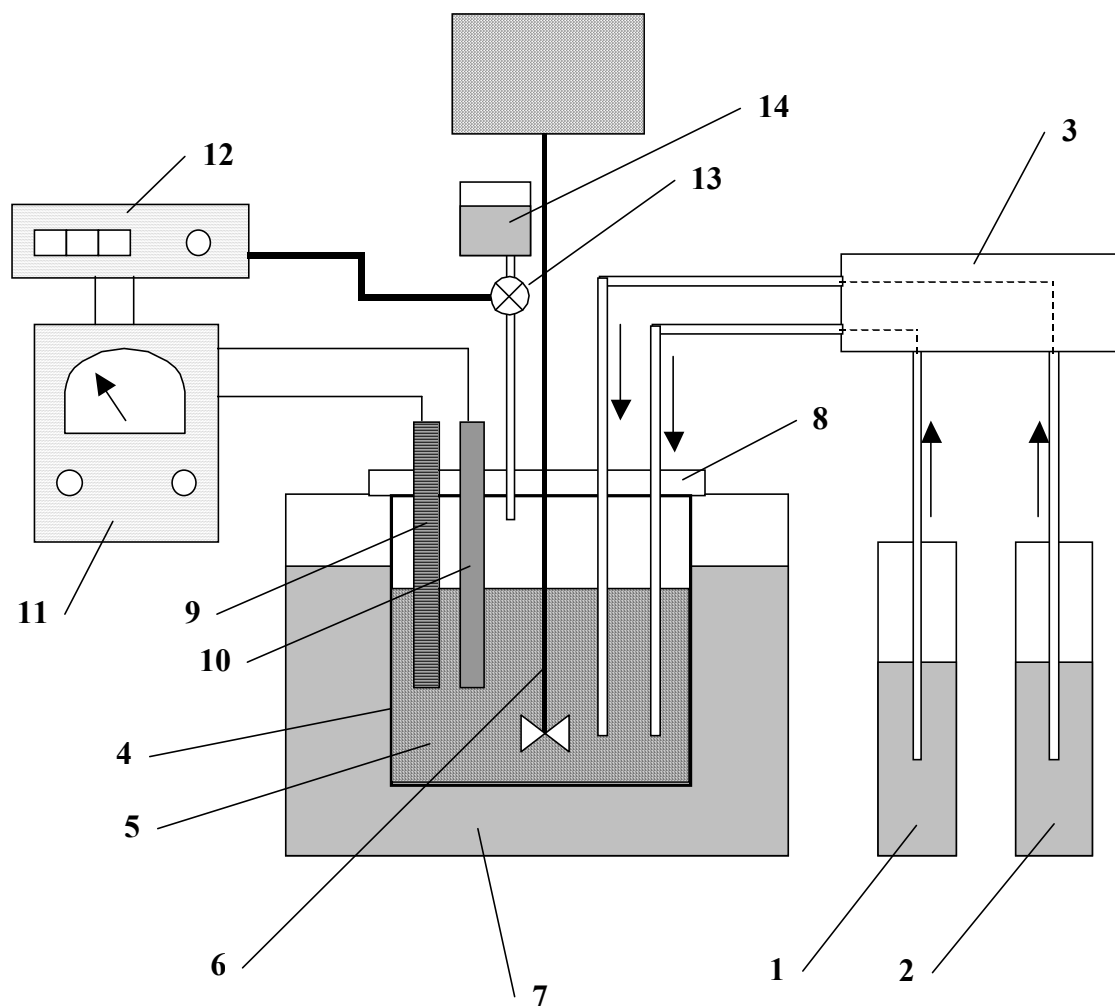


Рисунок 1.3 - Принципиальная схема лабораторной установки синтеза фотографических эмульсий:

1 - ёмкость с раствором  $\text{AgNO}_3$ ; 2 - ёмкость с раствором  $\text{KBr}$ ; 3 - перистальтический насос; 4 - реактор; 5 - исходный водно-желатиновый раствор; 7-термостат; 8 - крышка реактора; 9 - бромидосеребряный электрод; 10 - электрод сравнения; 11 - милливольтметр; 12 - блок автоматического титрования БАТ-15; 13 - электромагнитный клапан; 14 - емкость для регулирующего  $\text{pBr}$  раствора.

Закрывать реактор крышкой; опустить в реактор мешалку (6), укрепить в крышке реактора (8) электроды (10, 11), шланги подачи растворов 2, 3, 4.

Включить мешалку и установить скорость перемешивания 800-1000 оборотов в минуту.

Установить при помощи регулировочной ручки на панели управления БАТа (12) рабочую разность потенциалов электродной системы; открыть кран на линии подачи раствора 4 и при помощи кнопки "Ручн." установить рабочее значение  $pVr$  в реакторе (контроль потенциометрический по милливольтметру); нажать кнопку " Пуск " на панели управления БАТа.

Включить насос для подачи растворов 2 и 3 и одновременно с ним секундомер.

По истечении времени синтеза отключить насос подачи растворов 2 и 3; отсоединить от крышки реактора шланги подачи растворов 2 и 3 и опорожнить их; измерить объем израсходованных растворов 2 и 3; отжать кнопку "Пуск" на панели управления БАТа.

При помощи кнопки "Ручн." довести значение  $pAg$  до значения, указанного в технологических условиях синтеза; закрыть кран на линии подачи раствора 4.

Для проведения промывки в червяках отключить измерительные приборы, извлечь электроды, ввести в реактор водно-желатиновый раствор 5 и застудить эмульсию.

Примечание: операции п.п. 1-8 допускается проводить при обычном освещении, все остальные операции проводятся при неактиничном освещении.

#### 1.2.2.2. Удаление водорастворимых солей методом осаждения

Установить на панели управления милливольтметра переключатель режимов в положение "pH", а переключатель диапазонов в положение "-1÷14"; вливая при перемешивании (500-600 об/мин) в реактор раствор 6 довести pH эмульсии до величины  $4,1 \pm 0,1$ .

Ввести в реактор раствор 7 из расчета 1,2 мл на 1 г желатины в реакторе.

Через 2-3 минуты отключить мешалку, извлечь электроды и мешалку из реактора.

Извлечь реактор из термостата и поместить его в емкость с холодной точной водой ( $t=15-18^{\circ}\text{C}$ ). Продолжительность отстаивания - 1 час.

Осторожно слить маточный раствор, осадок промыть методом декантации двумя порциями дистиллированной воды (время отстаивания в каждом случае - 0,5 ч).

К осадку добавить дистиллированную воду в соотношении 1:2 и поместить реактор в термостат ( $t=50^{\circ}\text{C}$ ).

Закрывать реактор крышкой, укрепить в крышке электроды; опустить в реактор мешалку и установить скорость перемешивания 800-1000 оборотов в минуту.

Через 10 минут после начала диспергирования ввести в реактор раствор 8 до достижения значения  $\text{pH}=6,4-6,9$ .

При помощи раствора 9 довести значение  $\text{pVg}$  до величины 2,5-2,6.

Диспергирование проводить в течение 30 минут, контролируя значения  $\text{pVg}$  и  $\text{pH}$ .

Ввести в реактор добавочный водно-желатиновый раствор для достижения концентраций серебра и желатины в эмульсии, задаваемых условиями ее дальнейшего использования; продолжить диспергирование еще в течение 30 минут.

Довести значения  $\text{pVg}$  и  $\text{pH}$  до значений, задаваемых условиями проведения химической сенсibilизации; извлечь электроды, отключить мешалку и извлечь реактор с эмульсией из термостата.

Замерить объем эмульсии и провести ее студение.

#### 1.2.2.3. Удаление водорастворимых солей методом промывки "в червяках"

Застудененную эмульсию поместить в химический стакан.

Размельчить эмульсию путем продавливания через дырчатую диафрагму с диаметром отверстий 3-7 мм.

Залить размельченную эмульсию раствором 10 (с температурой  $10\pm 2^{\circ}\text{C}$ ) в соотношении 1:2, перемешать и выдержать в течение 10-15 минут, слить воду. Процедура промывки с декантацией повторяется 3-5 раз.



## 1.2.2.4. Состав растворов, используемых при эмульсификации и промывке

## РАСТВОР 1

1. Желатина фотографическая
2. Пеногаситель
3. Вода дистиллированная

## РАСТВОР 2

1. Серебро азотнокислое
2. Вода дистиллированная

## РАСТВОР 3

1. Калий бромистый (йодистый, хлористый)
2. Вода дистиллированная

## РАСТВОР 4

1. Калий бромистый
2. Вода дистиллированная

## РАСТВОР 5

1. Калий бромистый (йодистый, хлористый)
2. Желатина фотографическая
3. Пеногаситель
4. Вода дистиллированная

## РАСТВОР 6

- |                             |       |
|-----------------------------|-------|
| 1. Кислота уксусная ледяная | 50 мл |
| 2. Вода дистиллированная    | 50 мл |

## РАСТВОР 7

- |                          |       |
|--------------------------|-------|
| 1. Осадитель "НФ"        | 20 г  |
| 2. Вода дистиллированная | 80 мл |

## РАСТВОР 8

- |                          |        |
|--------------------------|--------|
| 1. Гидроксид калия       | 56 г   |
| 2. Вода дистиллированная | до 1 л |

## РАСТВОР 9

1. Калий бромистый	12 г
2. Вода дистиллированная	до 1л

## РАСТВОР 10

1. Калий бромистый	1 г
2. Вода дистиллированная	до 1 л

Примечание: количество и концентрация реагентов (растворы 1-5), а также скорость их введения определяются требованиями к дисперсионным характеристикам фотоэмульсий и сообщаются преподавателем.

## 1.2.2.5. Параметры синтеза фотоэмульсий

**Таблица 1.1 - Типовые условия проведения синтеза фотоэмульсий, содержащих микрокристаллы AgHal различного габитуса**

Параметры	Тип эмульсии			
	MPЭ	Кубы	Октаэдры	T-кристаллы
Температура, °C	40	40-50	40-50	60-70
pBr	1,4-3,5	3,0-3,5	1,4-1,7	0,9-1,2
[NH <sub>3</sub> ], M	-	0,1	0,1	-
W, мл/мин	15	5-10	5-10	3-6

## ГЛАВА 2. ФОРМИРОВАНИЕ ГАЛОГЕНИДОСЕРЕБРЯНЫХ ПЛАСТИНЧАТЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ В ХОДЕ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Совершенствование галогенидосеребряных средств регистрации изображения в последние годы во многом было обусловлено использованием в светочувствительных слоях пластинчатых микрокристаллов галогенидов серебра (ПМК или Т-кристаллов). Принято полагать, что широкое внедрение галогенидосеребряных Т-кристаллов в фотоматериалы началось после появления серии патентов исследователей фирмы Eastman Kodak в начале 80-х годов. В этих патентах были изложены основные принципы получения фотоэмульсий с подобными МК в ходе массовой кристаллизации. Однако прогресс в области технологии до настоящего времени не был подкреплён всесторонним научным исследованием процесса формирования и роста галогенидосеребряных ПМК.

Впервые исследование по влиянию условий кристаллизации на дисперсионные характеристики получаемых пластинчатых микрокристаллов было проведено Тривели и Смитом ещё в конце 30-х годов. В начале 60-х годов Кунья и Шато было показано, что галогенидосеребряные Т-кристаллы могут быть получены при физическом созревании фотоэмульсии, содержащей микрокристаллы малого размера (около 100 нм). В конце 70-х годов Матернагхеном был предложен способ получения Т-кристаллов путем эпитаксиальной кристаллизации. Наконец, в начале 80-х годов исследователями фирмы Eastman Kodak был предложен метод получения фотографической эмульсии с ПМК с помощью контролируемой двухструйной кристаллизации.

Такое разнообразие способов получения ПМК не могло не породить различия в подходах к описанию механизма формирования плоских микрокристаллов. В настоящее время имеется, по крайней мере, две концепции, объясняющие анизотропный рост Т-кристаллов. Например, селективный рост боковых граней Т-кристаллов обычно связывают с наличием на них несовершенств, сопряженных с двумерными дефектами – плоскостями двойникования. При этом предполагается, что массоперенос в системе осуществляется за счет диффузии ионов через раствор. Подобный подход обычно используется при описании роста Т-кристаллов в ходе контролируемой двухструйной кристаллизации. С другой стороны, формирование пластинчатых микрокристаллов в ходе физи-

ческого созревания мелкозернистых эмульсий лучше описывается с привлечением коалесцентного механизма роста. Таким образом, существовавшие до настоящего времени модели либо противоречили экспериментальным данным, либо не могли полноценно описать всю совокупность явлений, происходящих при формировании Т-кристаллов. Именно поэтому внимание исследователей во многих странах мира сосредоточено на изучении механизма возникновения и роста ПМК в ходе массовой кристаллизации.

## 2.1. Стадии формирования Т-кристаллов

На основании ранее полученных экспериментальных данных мы пришли к заключению о том, что процесс формирования пластинчатых галогенидосеребряных микрокристаллов в ходе массовой кристаллизации включает в себя, по меньшей мере, три стадии:

- ◆ формирование "зародыша" ПМК;
- ◆ превращение "зародыша" в Т-кристалл;
- ◆ рост ПМК.

Каждая из вышеупомянутых стадий имеет свои особенности, но вместе с тем отсутствие хотя бы одной из стадий делает процесс формирования плоских микрокристаллов невозможным. Рассмотрим эти стадии более детально.

### 2.1.1. Образование "зародыша" Т-кристалла.

В современных методиках получения фотографических эмульсий с пластинчатыми микрокристаллами часто используют метод физического созревания малоразмерных эмульсий (МРЭ). Обычно на первом этапе способом контролируемой двухструйной кристаллизации изготавливают малоразмерную галогенидосеребряную эмульсию, содержащую изометрические микрокристаллы размером менее 100 нм. Эту эмульсию подвергают физическому созреванию в контролируемых условиях (величина  $pVr$ , температура и наличие растворителей галогенида серебра), обеспечивающих формирование Т-кристаллов. Созревание ведут до полного исчезновения микрокристаллов исходной мелкозернистой эмульсии. Уже Кунья и Шато были отмечены ряд принципиальных закономерностей протекания процесса формирования плоских микрокристаллов. В частности, было показано, что рост ПМК сопровождается постепенным исчез-

новением микрокристаллов исходной МРЭ, но при этом размер этих исходных микрокристаллов практически не изменяется. На рис. 2.1 представлены микрофотографии, отражающие этапы процесса формирования пластинчатых микрокристаллов в ходе физического созревания МРЭ.

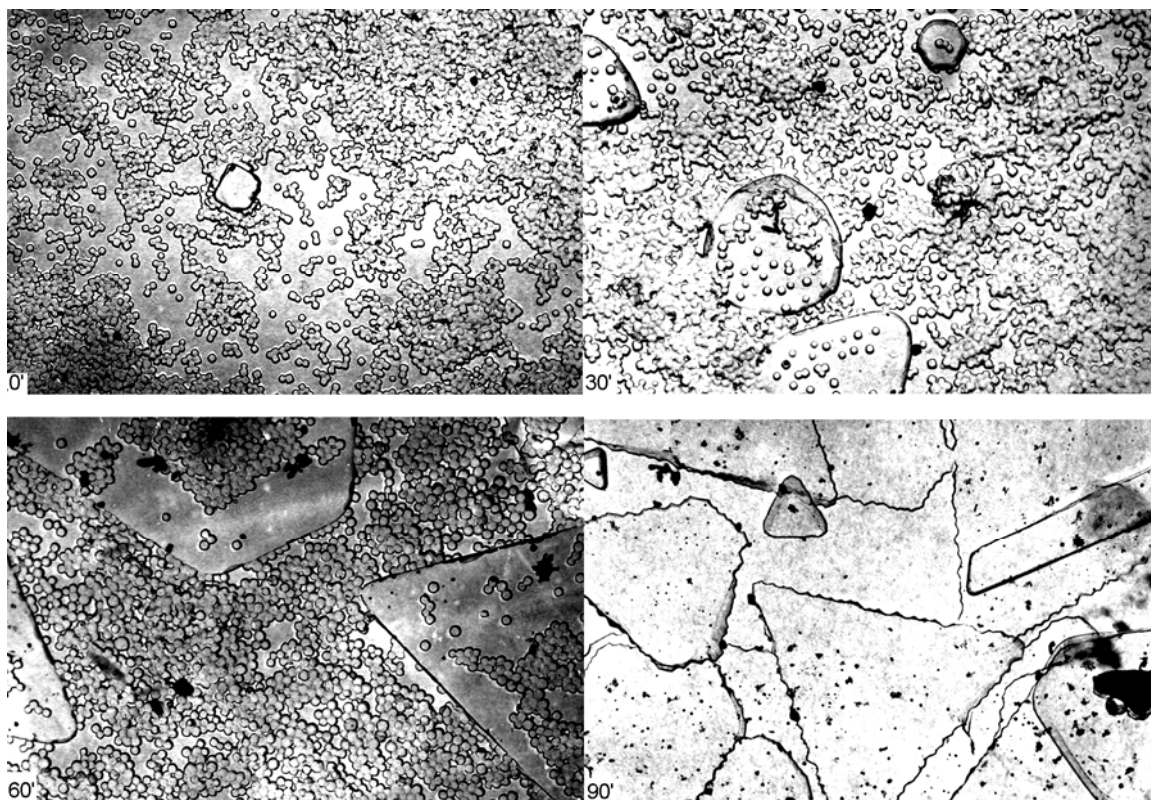


Рисунок 2.1- Электронные микрофотографии угольных реплик микрокристаллов AgVr в ходе Оствальдовского созревания. Условия проведения рекристаллизации: температура – 60°C, рVг=1,0, концентрация желатины – 30 г/л, концентрация исходных малоразмерных кристаллов –  $3,5 \times 10^{15} \text{ л}^{-1}$ .

- 0' – исходные микрокристаллы ( $\times 6000$ );
- 30' – через 30 минут созревания ( $\times 6000$ );
- 60' – через 60 минут созревания ( $\times 6000$ );
- 90' – итоговые микрокристаллы ( $\times 4000$ ).

Наблюдаемые явления невозможно объяснить без привлечения концепции "зародыша". В самом деле, каким образом среди популяции близких по размеру микрокристаллов некоторые из этих кристаллов начинают интенсивно и анизотропно расти? Быстрый рост кристаллов в условиях низкого пересыщения (физического созревания) обычно принято связывать с наличием дефектов (дислокаций и т.д.) на их поверхности. Очевидно, что какая-то часть микрокри-

сталлов малоразмерной эмульсии должна отличаться по своим свойствам от основной массы. Было показано, что доля этих "зародышей" и, следовательно, дисперсионные характеристики Т-кристаллов, определяются прежде всего условиями синтеза МРЭ, а не условиями проведения физического созревания. Формирование "зародышей", отличающихся по свойствам от основной массы микрокристаллов мелкозернистых эмульсий, протекает главным образом за счет актов коалесценции. Чем ближе условия кристаллизации малоразмерной эмульсии к идеальным и чем выше концентрация желатины, тем меньше образуется в этой МРЭ центров роста - "зародышей" ПМК.

С другой стороны, известно, что итоговые пластинчатые микрокристаллы, независимо от способа их получения, имеют двумерные внутренние дефекты. Эти дефекты принято отождествлять с плоскостями двойникования. Однако поскольку первоначальное формирование этих "двойниковых" кристаллов происходит за счет прямой коалесценции микрочастиц (Рис. 2.2), то в итоговой частице подобные дефекты могут рассматриваться и как плоскости коалесценции недвойникового характера. Так как эти плоскости параллельны кристаллографическим плоскостям  $\{111\}$  Т-кристаллов, мы можем предположить, что они возникают при контакте плоскостей  $\{111\}$ , то есть октаэдрических поверхностей микрокристаллов исходной МРЭ.

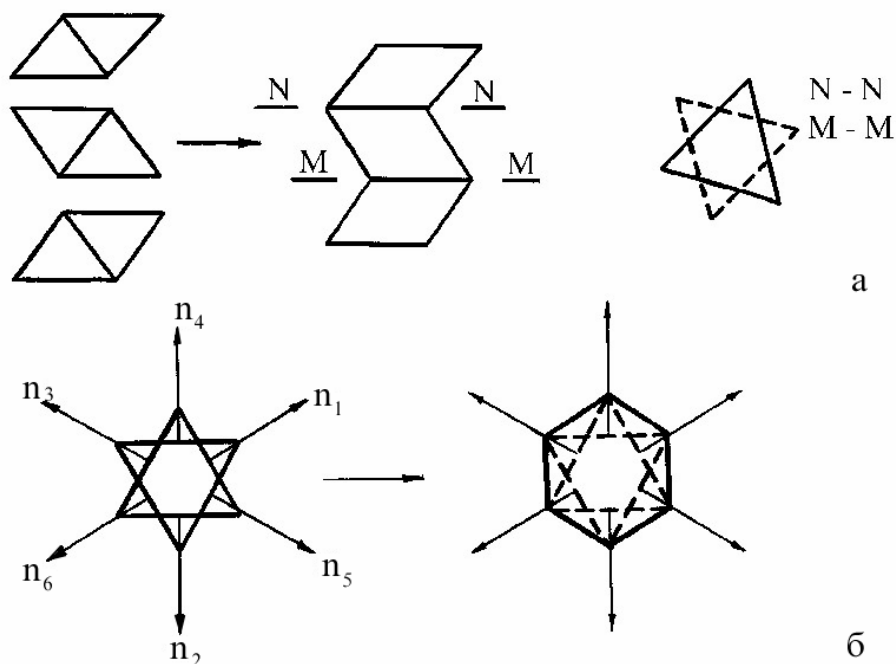


Рисунок 2.2 - Схема образования зародыша Т-кристалла с двумя плоскостями коалесценции (а) и формирования шестиугольного Т-кристалла (б)

Движущей силой такой коалесценции могут быть различия поверхностного заряда микрокристаллов. Например, было показано, что процессы коалесценции протекают для бромидосеребряной малоразмерной эмульсии в ходе физического созревания в изоэлектрической точке бромида серебра, в то время как эта эмульсия остается стабильной в ходе физического созревания при другом значении  $pVr$ . Изменение поверхностного заряда может происходить в области введения нитрата серебра и в сопряженной с ней области избытка иона серебра.

Что касается "зародыша" Т-кристалла, он имеет "входящие" структуры, плоскости коалесценции и ось симметрии третьего или шестого порядка. Следовательно, мы имеем различия в структуре боковых сторон плоских микрокристаллов с самого начала их формирования. Наличие входящей структуры и дефектов, выходящих на поверхность, обеспечивает быстрый рост "зародыша" за счет диффузии ионов через раствор и его превращение в первичный Т-кристалл шестиугольной или треугольной формы (в зависимости от симметрии "зародыша").

### 2.1.2. Превращение "зародыша" в Т-кристалл

Как известно, образование и рост Т-кристаллов происходит только в определенных условиях. Поэтому появление "зародышей" является первой, но не единственной стадией необходимой для формирования пластинчатых микрокристаллов. Было показано, что кинетическая зависимость изменения размера ПМК в ходе физического созревания МРЭ имеет выраженный S-образный характер. Если ввести дополнительную порцию мелкозернистой эмульсии в систему, в которой уже сформировались плоские микрокристаллы, то наблюдается быстрый рост без индукционного периода имеющихся Т-кристаллов, а новых ПМК не образуется (см. Рис. 2.3). Таким образом, наличие индукционного периода обусловлено наличием стадии превращения первичного агрегата - "зародыша" Т-кристалла - в пластинчатый МК, причем наиболее вероятный механизм массопереноса - диффузия ионов через раствор. В условиях, когда ионный рост существенно заторможен, формирования Т-кристаллов даже при наличии в достаточном количестве "зародышей" ПМК не происходит.

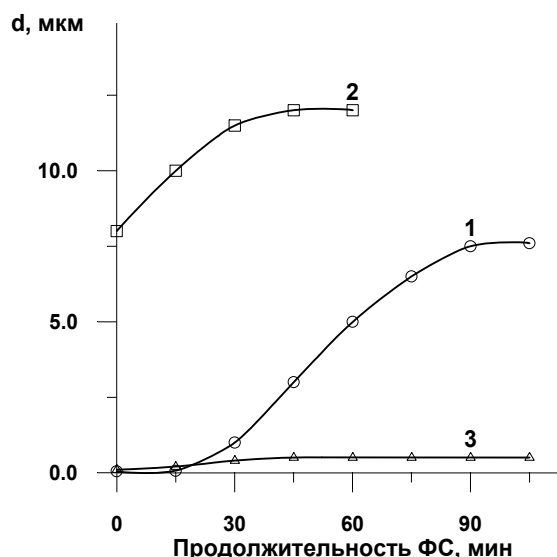


Рисунок 2.3 - Изменение среднего размера МК в ходе физического созревания AgBr малоразмерной эмульсии ( $d=0,098$  мкм;  $t^{\circ}=70^{\circ}\text{C}$ ):  
 1 –  $pBr = 0,9$ ;  
 2 –  $pBr = 0,9$  в присутствии Т-кристаллов;  
 3 –  $pBr = 3,0$  (рост изометрических МК).

Данный вывод подтверждают сравнительные результаты физического созревания  $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$  малоразмерной эмульсии в избытке бромид-ионов ( $pBr < 1,5$ ) и в присутствии тиоцианата калия. Созревание бромидосеребряной МРЭ приводит к формированию ПМК в обоих случаях. Однако AgBr(I) Т-кристаллы образуются только при низких значениях  $pBr$ . В присутствии тиоцианата калия и при  $pBr > 2,0$  физическое созревание AgBr(I) МРЭ не приводит к формированию плоских микрокристаллов, хотя при наличии в системе ядровых AgBr Т-кристаллов наращивание AgBr(I) латеральной оболочки протекает без осложнений. Иными словами, блокируется не сам процесс роста AgBr(I) ПМК, а именно стадия превращения "зародыша" в Т-кристалл.

На ионный механизм процесса превращения "зародыша" в плоский микрокристалл указывает и характер распределения йодид-иона в AgBr(I) Т-кристаллах, созданных методом физического созревания мелкозернистых эмульсий. Области с низкой концентрацией йодид-ионов располагаются в плоских микрокристаллах хаотически, однако общей закономерностью является существование подобной области в центре Т-кристалла, независимо от его формы и размера. Это явление можно объяснять на основе предложенного механизма формирования галогенидосеребряных плоских микрокристаллов. Пре-



образование "зародыша" в Т-кристалл по ионному механизму в ходе физического созревания является его первой стадией. Уменьшение концентрации йодид-иона в центральной части плоского микрокристалла, скорее всего, обусловлено более высокой растворимостью бромида серебра и преобладанием ионов  $\text{Br}^-$  в реакционном растворе, благодаря чему рост "зародыша" осуществляется преимущественно за счет диффузии именно бромид-ионов.

### 2.1.3. Рост Т-кристаллов

В самом простом случае, когда физическое созревание мелкозернистой эмульсии проводится в избытке бромид-ионов, варьирование условий созревания (значение  $p\text{Br}$ , температура, концентрация микрокристаллов мелкозернистой эмульсии, концентрация желатины) не оказывает влияния на дисперсионные характеристики и форму Т-кристаллов, а регулирует только продолжительность процесса их формирования. В результате созревания получается эмульсия, в которой представлены пластинчатые микрокристаллы как треугольной, так и шестиугольной формы, а также Т-кристаллы промежуточных форм (треугольники со срезанными углами). В этих условиях и размер ПМК, и их распределение по формам определяется только условиями синтеза малоразмерной эмульсии. Логично предположить, что различие по свойствам, приводящее к формированию плоских микрокристаллов той или иной формы, имеется уже у "зародышей" ПМК. Однако в ряде случаев имеется возможность управлять формой Т-кристаллов, варьируя условия физического созревания МРЭ.

Например, если проводить созревание в присутствии тиоцианата калия и при значении  $p\text{Br} < 2,0$ , то итоговая эмульсия будет содержать обычный набор Т-кристаллов различных форм. Но если физическое созревание проводится при  $p\text{Br} > 2,0$ , картина существенно меняется. Среди полученных в этих условиях плоских микрокристаллов преобладают ПМК гексагональной формы (см. Рис.4б). Долю шестиугольных кристаллов можно еще увеличить, если проводить физическое созревание в области высоких значений  $p\text{H}$ , или в присутствии поверхностно-активного вещества СВ-105 (Рис. 2.4 в,г). Аналогичный эффект был получен при проведении физического созревания МРЭ в присутствии модификатора роста – 4-гидрокси-6-метил-1,3,3а,7-тетраазаиндена (ТАИ). Следует также отметить, что выраженная тенденция к превращению треугольных Т-

кристаллов в шестиугольные наблюдается при наращивании AgBr(I) латеральных оболочек на бромидосеребряные ядровые плоские микрокристаллы, в то время как наращивание AgBr латеральных оболочек в тех же условиях не приводит к существенному изменению распределения по формам.

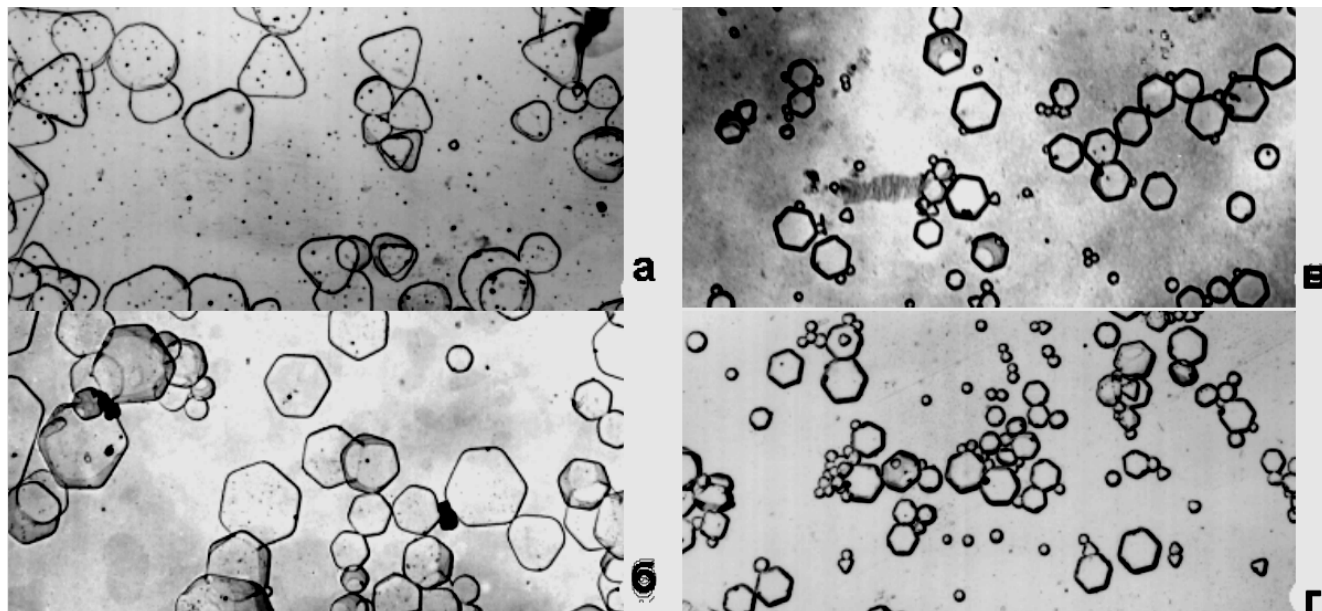


Рисунок 2.4 - Микрофотография угольных реплик эмульсионных AgBr Т-кристаллов ( $\times 1600$ ). Условия физического созревания МЗЭ:  
 а –  $pBr = 1,1$ ;  
 б –  $pBr = 2,5$ ;  $[KSCN] = 0,04$  моль/л;  $pH = 6,0$ ;  
 в –  $pBr = 2,5$ ;  $[KSCN] = 0,04$  моль/л;  $pH = 10,0$ ;  
 г –  $pBr = 2,5$ ;  $[KSCN] = 0,04$  моль/л;  $pH = 6,0$ ;  $[CB-105] = 1\%$ .

Общей причиной, вызывающей формирование гексагональных Т-кристаллов, во всех этих случаях является относительное торможение роста по ионному механизму. Такое торможение может быть вызвано либо увеличением тормозящего действия желатины при увеличении pH, либо присутствием модификатора роста, такого, как ТАИ, либо снижения растворимости галогенида серебра, как в случае наращивания AgBr(I) латеральной оболочки. Подобный процесс может быть обусловлен наличием некоторых поверхностно-активных веществ, которые могут адсорбироваться на поверхности галогенида серебра. Поверхностно-активные вещества, не способные на адсорбцию (например Carbowax) не оказывают влияния и на форму образующихся ПМК.

Наличие модификаторов приводит к тому, что скорости роста отдельных боковых граней пластинчатых микрокристаллов становятся равными. Иными

словами, исчезает преимущество в скорости роста отдельных граней, приводящее к формированию треугольных Т-кристаллов. Можно показать, что в условиях выравнивания скоростей роста боковых граней происходит быстрое превращение всех без исключения ПМК в правильные шестиугольники.

С другой стороны, известно, что при наращивании латеральных оболочек способом физического созревания малоразмерных эмульсий существенное влияние может оказать размер микрокристаллов МРЭ. Так, при использовании AgBr малоразмерной эмульсии со средним диаметром МК 50 нм наблюдается формирование равнотолщинных оболочек на всех ядровых Т-кристаллах, причем распределение по формам (количественное соотношение между треугольными и шестиугольными кристаллами) остается практически неизменным (см. рис. 2.5). Если же диаметр микрокристаллов МРЭ увеличить до 90 нм, происходят существенные изменения. Прежде всего резко замедляется процесс роста большинства ПМК. Однако на более толстых Т-кристаллах формирование латеральной оболочки происходит с прежней высокой скоростью, и подавляющее большинство таких кристаллов приобретает форму правильных шестиугольников.

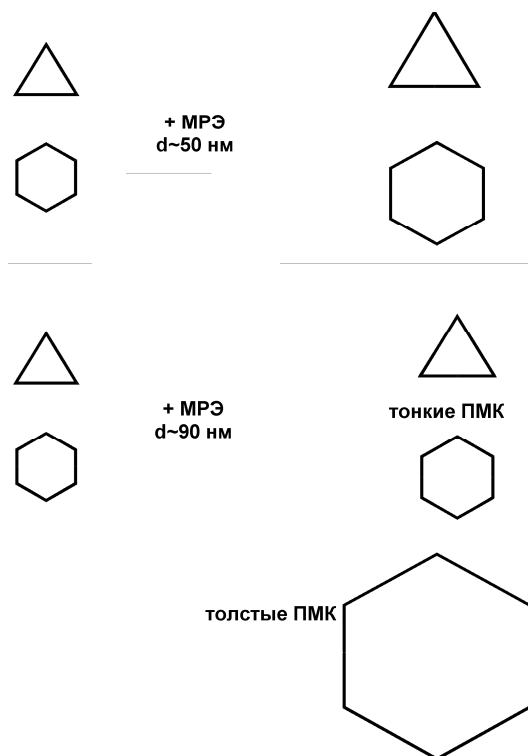


Рисунок 2.5 - Влияние размера МК МРЭ на распределение по размеру и форме получаемых Т-кристаллов.

На основании наблюдаемых явлений был сделан вывод о том, что массоперенос при росте галогенидосеребряных Т-кристаллов осуществляется, по меньшей мере, по двум механизмам: ионному, за счет диффузии ионов через раствор (классический) и коалесцентному. Рост по ионному механизму зависит от кристаллографического типа поверхностей, образующих боковую грань Т-кристаллов. Поэтому при преобладании роста по ионному механизму в зависимости от типа "зародыша" формируются Т-кристаллы и треугольной, и шестиугольной формы. В случае торможения ионного роста (в том числе - за счет снижения растворимости микрокристаллов мелкозернистой эмульсии при увеличении их размера), определяющее значение приобретает коалесцентный механизм роста плоских микрокристаллов. Скорость роста по коалесцентному механизму не зависит от кристаллографических особенностей боковых граней плоских микрокристаллов и поэтому, независимо от типа "зародыша", формируются шестиугольные Т-кристаллы.

Однако в случае роста по коалесцентному механизму большое значение приобретает геометрическое соответствие растущей боковой грани Т-кристаллов и микрокристаллов мелкозернистой эмульсии. При отсутствии этого соответствия рост по коалесцентному механизму становится невозможным. Именно этим обусловлено то обстоятельство, что в условиях сильного торможения ионного роста при физическом созревании мелкозернистых эмульсий часто наблюдается наличие большого количества изометрических микрокристаллов, которые не встраиваются в растущие ПМК даже при длительном физическом созревании (рисунок 2.4 в, г).

Растворения остающихся изометрических кристаллов можно осуществить, если снять эффект торможения (например за счет изменения величины рН). Но рост отдельных граней Т-кристаллов вновь будет протекать с разной скоростью, и в итоге получится эмульсия, содержащая неоднородные по размеру и форме пластинчатые микрокристаллы.

Дополнительную информацию даёт исследование Т-кристаллов, полученных в результате физического созревания смеси бромидосеребряной и бромйодидосеребряной малоразмерных эмульсий. Метод "дифференциального растворения" позволяет выявить особенности распределения йодида серебра в подобных кристаллах (рис. 2.6). Можно видеть, что области с минимальным содержанием йодида серебра, сопряжены с направлениями от центра Т-

кристалла к углам. Наблюдается также большая неоднородность распределения йодида серебра в плоском микрокристалле. На основании всей совокупности экспериментальных данных мы пришли к следующим представлениям о роли ионного и коалесцентного механизмов в процессе формирования галогенидосеребряных Т-кристаллов.

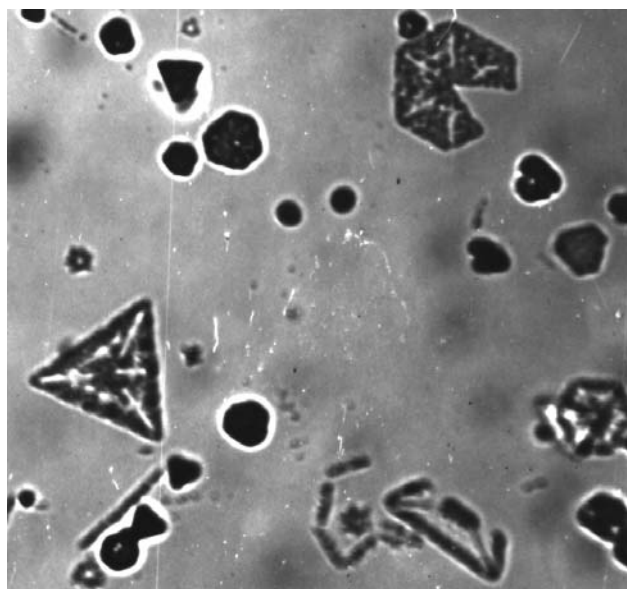


Рисунок 2.6 - Микрофотография Т-кристаллов, полученных в результате ФС смеси  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgBr(I)}$  МРЭ после "дифференциального растворения" ( $\times 1600$ )

#### Коалесцентный механизм.

Этот механизм включает стадию прямого контакта микрокристалла исходной мелкозернистой эмульсии с боковой гранью растущего Т-кристалла (рис. 2.7а) и стадию рекристаллизации с высокой скоростью (вследствие большого различия в размере). Рекристаллизация приводит к "размазыванию" микрокристалла мелкозернистой эмульсии по боковой поверхности плоского микрокристалла (рисунок 2.7б). Коалесцентный рост обусловлен процессом ионного роста Т-кристаллов. Присутствие градиента концентрации у растущей поверхности боковых сторон плоского микрокристалла инициирует растворение микрокристалла мелкозернистой эмульсии, что является началом процесса рекристаллизации.

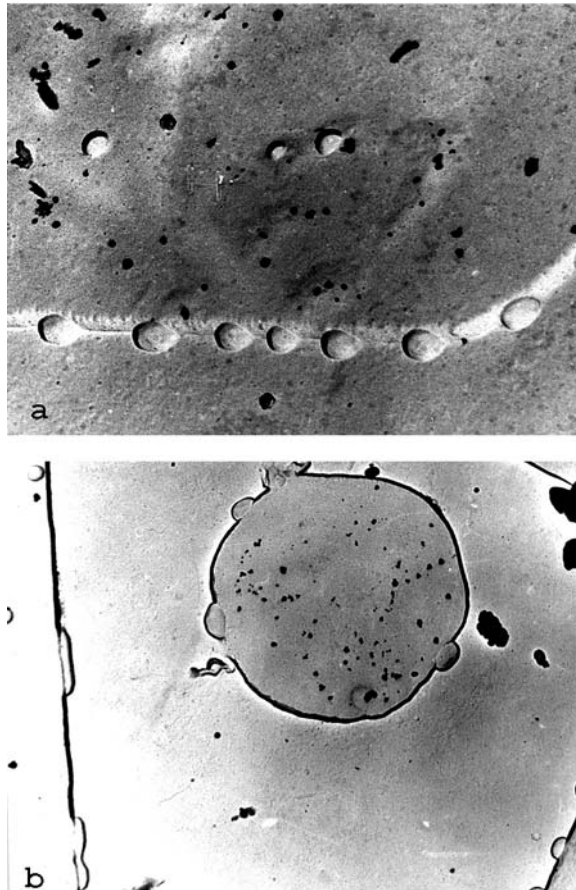


Рисунок 2.7 - Стадии коалесцентного роста галогенидосеребряных Т-кристаллов.

Необходимо геометрическое соответствие микрокристалла мелкозернистой эмульсии и боковой стороны Т-кристалла, иначе процесс коалесценции становится невозможным. Это может быть обусловлено малым различием в растворимости МК малоразмерной эмульсии и боковой поверхности Т-кристалла. Данный вывод подтверждается известными результатами Маскаски по выращиванию выступов на боковых поверхностях ПМК методом физического созревания МРЭ. Рост выступов протекает только для незаблокированных сторон и только при наличии геометрического соответствия, когда размер микрокристаллов МРЭ не превышает 20 нм.

Очевидно, что не каждый контакт микрокристалла мелкозернистой эмульсии приводит к его включению в растущий Т-кристалл. Некоторый интервал времени необходим для начала протекания процесса рекристаллизации. Если продолжительность контакта будет меньше, чем этот интервал времени,

коалесценция не будет происходить. Другими словами, процесс коалесценции носит вероятностный характер, в отличие от процесса коагуляции.

Ионный механизм.

Если бы рост Т-кристалла протекал только по коалесцентному механизму, то формирующиеся Т-кристаллы вероятнее всего имели бы форму диска. Правильная геометрическая структура ПМК обусловлена вкладом ионного механизма. Экспериментальные данные позволяют оценивать вклад и ионного, и коалесцентного механизмов в общую картину роста Т-кристаллов.

Прежде всего ионный рост инициируется на углах ПМК. Косвенно это подтверждается тем обстоятельством, что места с минимальной концентрацией йодида серебра сопряжены с углами пластинчатых микрокристаллов. Другими словами, углы Т-кристаллов – это вырожденные неравновесные и быстрорастущие боковые стороны ПМК (рисунок 2.8). Инициирование роста на углах затем приводит к распределению ступеней роста по боковым поверхностям Т-кристаллов.

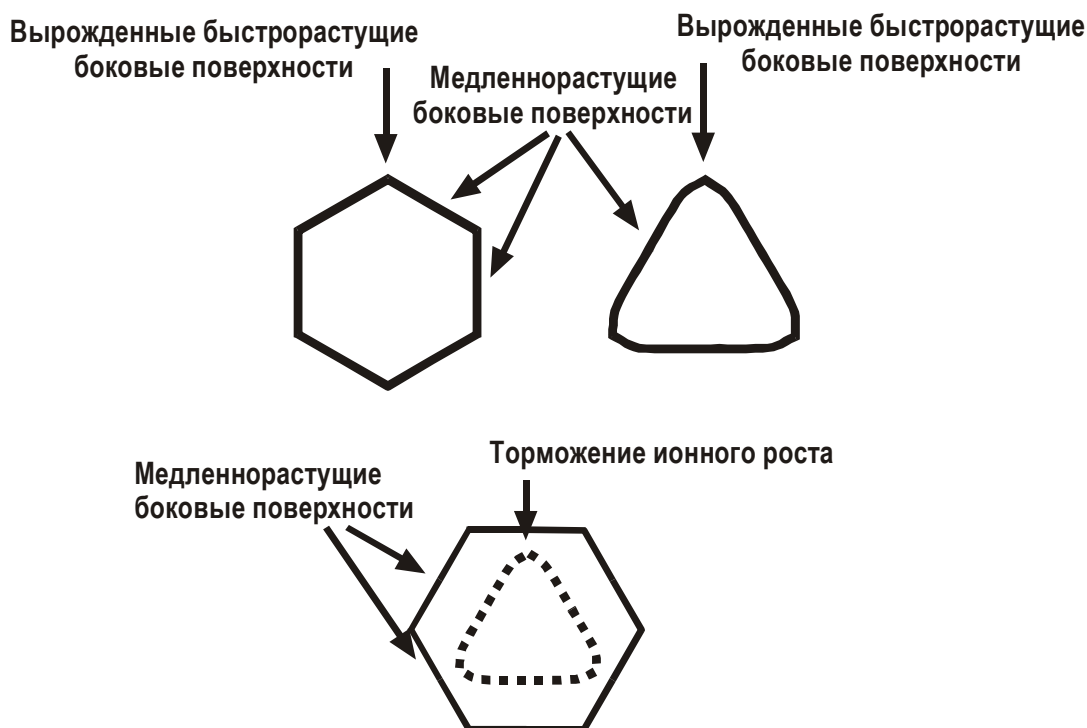


Рисунок 2.8 - Расположение быстрорастущих и медленнорастущих боковых граней в Т-кристалле.

Если все боковые стороны Т-кристаллов были бы идентичны, все плоские микрокристаллы имели бы форму правильных шестиугольников. Однако на практике, помимо шестиугольных, образуются и треугольные Т-кристаллы. Электронно-микроскопическое исследование угловой части треугольного ПМК позволяет выявить наличие тонкой структуры - трех углов вместо одного (см. рис. 2.9). Главная вершина фактически и является вырожденной быстрорастущей боковой гранью шестиугольного Т-кристалла. Другие два угла соответствуют обычным углам шестиугольного пластинчатого микрокристалла. Наличие подобной структуры боковой поверхности обеспечивает более высокую скорость роста треугольных ПМК по сравнению с шестиугольными.

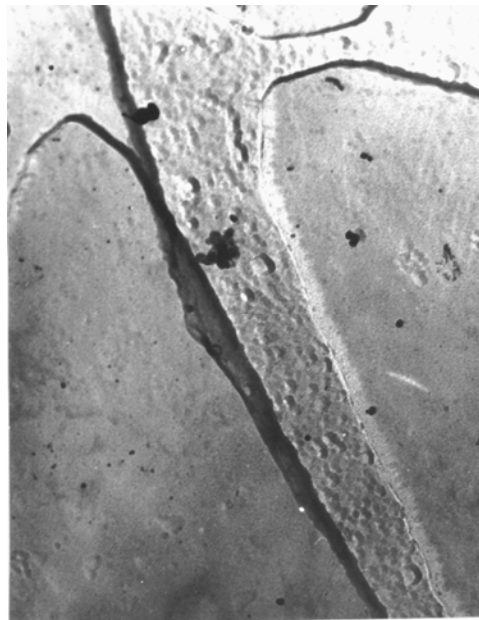


Рисунок 2.9 - Микрофотография угольной реплики угла треугольного Т-кристалла ( $\times 12000$ ).

В присутствии некоторых стабилизаторов (например ТАИ) рост главной вершины треугольника блокируется. Боковая поверхность, сопряженная с вершиной, становится медленно растущей. Рост боковых поверхностей, сопряженных с углами шестиугольника, при этом не блокируется. Поэтому скорости роста отдельных боковых сторон Т-кристаллов выравниваются и происходит быстрое превращение треугольника в шестиугольник. Если торможение будет снято, различие в скорости роста отдельных боковых сторон восстановится, что приведёт к возврату к прежней треугольной форме.

Более точно структуру боковых граней Т-кристаллов помогает описать известный эксперимент Маскаски по наращиванию выступов на боковых гра-



нях плоских микрокристаллов. Для ПМК в присутствии 5-бром-4-гидрокси-6-метил-1,3,3а,7-тетраазаиндена (бром-ТАИ) блокируется прежде всего рост боковых граней, сопряженных с углами шестиугольного плоского микрокристалла. Рост боковых неравновесных граней, соответствующих главным вершинам треугольного Т-кристалла, при этом не блокируется и протекает по ионному механизму. Не блокируется также и рост боковых граней с "входящей" структурой, однако, так как инициирование роста на углу становится невозможным, инициирование происходит непосредственно на боковой грани. Это приводит к селективному росту по ионному и коалесцентному механизмам только этих неравновесных боковых граней и формированию выступа. Информация относительно тормозящего действия ТАИ и бром-ТАИ позволяет сделать вывод относительно структуры боковых поверхностей, сопряженных с углами шестиугольных и треугольных Т-кристаллов (рисунок 2.10). Поскольку в присутствии ТАИ формируются микрокристаллы ромбододекаэдрической огранки, а в присутствии бром-ТАИ – трисоктаэдрической, то вероятнее всего с углами шестиугольных микрокристаллов сопряжены поверхности  $\{311\}$ , а с углами треугольных микрокристаллов – поверхности  $\{110\}$ .

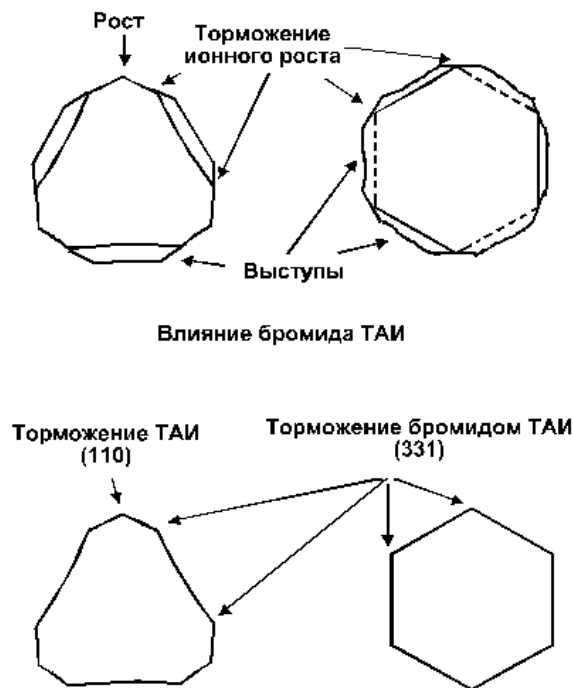


Рисунок 2.10 - Влияние стабилизаторов на рост отдельных боковых граней Т-кристалла.

## ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА МИКРОКРИСТАЛЛОВ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ ЭМУЛЬСИИ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

### 3.1. Основы турбидиметрического метода

Размер частиц коллоидного раствора можно определить двумя оптическими методами: нефелометрическим и турбидиметрическим. По первому методу измеряют непосредственно интенсивность света, рассеянного под некоторым углом к падающему лучу света. По второму методу измеряют ослабление интенсивности света при прохождении его через дисперсную систему. Последний метод, называемый турбидиметрическим, используется в данной работе. Он основан на том, что при прохождении света через коллоидный раствор, содержащий малые прозрачные частицы, поглощение практически отсутствует и ослабление интенсивности падающего света равно полной интенсивности света, рассеянного коллоидным раствором во всех направлениях (полное светорассеяние). Для систем, содержащих частицы с размерами значительно меньше длины световой волны, величина полного светорассеяния подчиняется уравнению Рэлея:

$$I_p = I_0 k \frac{\nu V^2}{\lambda^4}, \quad (3.1)$$

где  $I_p$  – интенсивность света, рассеянного 1 см<sup>3</sup> раствора под углом 90° к падающему потоку,

$I_0$  – интенсивность падающего света,

$\nu$  - частичная концентрация (число частиц в единице объема);

$V$  – объем частицы;

$\lambda$  - длина световой волны;

$k$  – константа, зависящая от коэффициентов преломления дисперсионной фазы и дисперсионной среды.

В этом случае, измерив с помощью фотометра или колориметра ослабление интенсивности падающего света и воспользовавшись уравнением Рэлея, можно определить средний размер частиц золя.

Нетрудно вывести соотношение между способностью системы рассеивать свет и измеряемой с помощью фотометра или колориметра оптической плотностью раствора:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_n}, \quad (3.2)$$

где  $I_0$  и  $I_n$  — интенсивности падающего и прошедшего света.

Рассмотрим изображенную на рис. 3.1 схему, поясняющую ослабление интенсивности света в результате рассеяния его слоем коллоидного раствора толщиной  $l$  при сечении в  $1 \text{ см}^2$ . Для элементарного слоя раствора толщиной  $dx$ , ослабление интенсивности света  $dI$ , происходящее в результате его рассеяния, будет равно:

$$-dI = \tau \cdot I \cdot dx, \quad (3.3)$$

где  $I$  — интенсивность света, падающего на элементарный слой;

$\tau$  - коэффициент, характеризующий способность системы рассеивать свет; он называется мутностью.

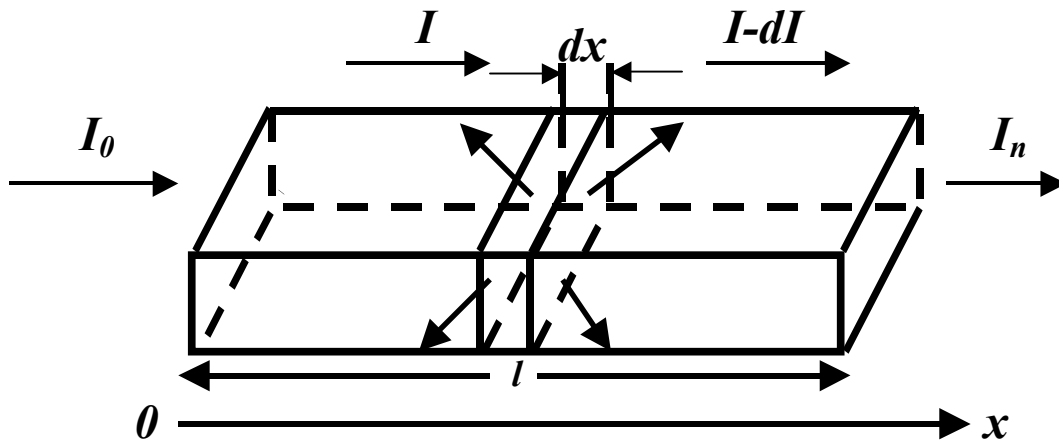


Рисунок 3.1 - Схема, поясняющая ослабление интенсивности света вследствие светорассеяния слоем коллоидного раствора

Интегрирование уравнения (3.3) от  $x = 0$  до  $x = l$  дает:

$$\ln \frac{I_0}{I_n} = 2,3 \lg \frac{I_0}{I_n} = \tau l. \quad (3.4)$$

Как видно из этого уравнения, мутность измеряется в  $\text{см}^{-1}$ . Эта величина, обратная расстоянию, которое должен пройти поток света, чтобы его интенсивность уменьшилась в  $e$  раз.

Исходя из уравнений (3.2) и (3.4) можно установить связь между мутностью и оптической плотностью:

$$\tau = \frac{2,3D}{l} . \quad (3.5)$$

Мутность системы  $\tau$  можно выразить через интенсивность рассеянного света  $I_p$ . Очевидно, что для  $1 \text{ см}^3$  дисперсной системы справедливо равенство  $I_n = I_0 - I_p$ , основанное на законе сохранения энергии. Тогда из уравнения (3.3) при  $l=1 \text{ см}$  следует:

$$\tau = \ln \frac{I_0}{I_n} = \ln \frac{I_0}{I_0 - I_p} . \quad (3.6)$$

Учитывая, что  $I_p \ll I_0$  и пользуясь разложением в ряд, отбросив при этом бесконечно малые величины второго порядка малости, можно получить:

$$\ln \frac{I_0}{I_0 - I_p} \approx \ln \left( 1 + \frac{I_p}{I_0} \right) \approx \frac{I_p}{I_0} . \quad (3.7)$$

Следовательно,

$$\tau = \frac{I_p}{I_0} . \quad (3.8)$$

Исходя из уравнения (3.8), мутность численно равна световой энергии, рассеиваемой  $1 \text{ см}^3$  раствора во всех направлениях, при интенсивности падающего света, равной единице. Для суспензии со сферическими частицами уравнение Рэлея можно написать в виде:

$$\frac{I_p}{I_n} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \cdot c_{об} \cdot V , \quad (3.9)$$

где  $I_p$  - полная интенсивность света, рассеянного  $1 \text{ см}^3$  системы в секунду;

$\lambda$  - длина волны света, см;

$n_1$  - показатель преломления дисперсной фазы;

$n_2$  - показатель преломления дисперсионной среды;

$c_{об}$  - объемная доля дисперсной фазы;

$V$  - объем частицы, см<sup>3</sup>.

Пользуясь уравнениями (3.8) и (3.9), размер частиц можно вычислить по уравнению:

$$V = \frac{\tau}{c_{об}} \cdot \frac{1}{k}, \quad (3.10)$$

$$k = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2. \quad (3.11)$$

Уравнение Рэлея справедливо лишь для разбавленных растворов, так как оно не учитывает вторичного рассеяния света и взаимодействия между частицами. Поэтому для определения размера частиц следует найти  $\tau$  для ряда растворов с разной кратностью разбавления и экстраполировать величину  $\tau/c_{об}$  до  $c_{об} = 0$ ,

$$[\tau] = \lim_{c_{об} \rightarrow 0} \left( \frac{\tau}{c_{об}} \right). \quad (3.12)$$

Следует учитывать, что при анализе полидисперсных систем, подчиняющихся уравнению Рэлея, вычисляют средневесовой объем частиц:

$$\bar{r}_v = \left( \frac{3}{4\pi} \frac{\sum n_i V_i^2}{\sum n_i V_i} \right)^{\frac{1}{3}} = \left( \frac{\sum n_i r_i^6}{\sum n_i r_i^3} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.13)$$

Следует также иметь в виду, что достаточно надежные результаты измерения светорассеяния турбидиметрическим методом могут быть получены для систем со сравнительно большими значениями мутности порядка  $10^{-2}$  см<sup>-1</sup>. При малых значениях мутности более точные результаты дает нефелометрический метод.

## 3.2. Экспериментальное определение размера малоразмерных микрокристаллов

### 3.2.1. Принцип действия и устройство фотоэлектроколориметра ФЭК-56М

В основу работы ФЭК-56М положен принцип уравнивания интенсивности двух световых потоков при помощи переменной щелевой диафрагмы.

Оптическая схема прибора изображена на рис. 3.2. Источником света служит лампа накаливания Л. С помощью двух конденсоров  $K_1$  и  $K_2$  получают два пучка света. За конденсорами стоят теплозащитные стекла  $T_1$  и  $T_2$ , поглощающие инфракрасное излучение лампы и предохраняющие тем самым исследуемые растворы от нагревания зеркалами  $Z_1$  и  $Z_2$  световые пучки поворачиваются, на  $90^\circ$ , проходят светофильтры  $C_1$  и  $C_2$ , линзы  $O_1$  и  $O_2$ , кюветы  $B_1$  и  $B_2$ , линзы  $O_1'$  и  $O_2'$ , поворачиваются призмами полного внутреннего отражения  $P_1$  и  $P_2$  и попадают на фотоэлементы  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$ . Интенсивность левого светового пучка можно изменять с помощью нейтральных оптических клиньев  $A_1$  и  $A_2$ . Правый световой пучок проходит через щелевую диафрагму Д. При вращении связанного с ней барабана щелевая диафрагма меняет свою ширину и тем самым меняет интенсивность светового потока, падающего на фотоэлемент  $\Phi_2$ . Фотоэлементы  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  включены по дифференциальной схеме таким образом, что при равных значениях фототоков, возникающих под действием лучистых потоков, стрелка гальванометра стоит на нуле.

Принцип действия прибора заключается в следующем. На пути правого пучка лучей помещают кювету с исследуемым раствором, а кювету с растворителем — на пути левого светового пучка. Щелевая диафрагма при этом должна быть полностью открыта (левый барабан устанавливают на делении 100 по шкале светопропускания). В результате поглощения при рассеянии света раствором освещенность фотоэлемента  $\Phi_2$  будет меньше освещенности фотоэлемента  $\Phi_1$ , и стрелка гальванометра покажет некоторое отклонение. Чтобы уравнивать фототоки фотоэлементов, в левый пучок вводят нейтральный оптический клин и таким образом возвращают стрелку гальванометра на нуль. Затем в правый пучок вместо кюветы с исследуемым раствором помещают кювету с растворителем. При этом равенство фототоков нарушается. Снова уравнивают фототоки, уменьшая ширину щелевой диафрагмы Д. Ослабление интенсивности

светового потока показывает связанный с диафрагмой отсчетный барабан. По шкале измерительного барабана отсчитывают значения коэффициента светопропускания и оптической плотности исследуемого раствора.

При таком методе измерений устраняется первоначальная невыравненность световых потоков, причем в момент установки стрелки гальванометра на нуль освещенность измерительного (правого) фотоэлемента не изменяется, что исключает ошибки, связанные с нелинейностью характеристик фотоэлементов

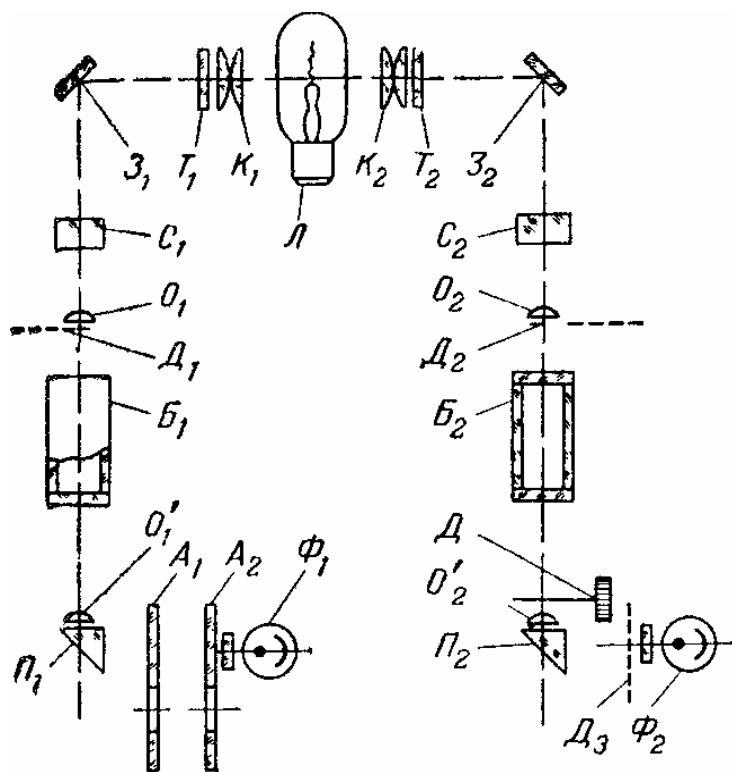


Рисунок 3.2 - Оптическая схема фотоэлектроколориметра ФЭК-56М

### 3.2.2. Порядок работы на ФЭК-56М

1. Включают прибор. Для этого включают вилку в розетку с током напряжением 220В и переводят тумблер на питающем устройстве в положение "вкл.", при этом загорается лампа.
3. Устанавливают необходимый светофильтр.
4. Выжидают 20 мин для засвечивания фотоэлементов.
5. Проверяют нуль гальванометра и в случае необходимости подводят стрелку к нулю шкалы с помощью корректора.
6. Проверяют "электрический нуль" прибора. Для этого:
  - а) перекрывают световые пучки шторкой, сдвинув рукоятку 2 вправо;

б) ставят переключатель чувствительности гальванометра в положение «малая чувствительность» и устанавливают стрелку гальванометра на нуль;

в) переводят переключатель чувствительности в положение «повышенная чувствительность» и снова устанавливают стрелку гальванометра на нуль.

7. Наполняют две кюветы растворителем и одну — исследуемым раствором. В правый держатель ставят кюветы с раствором и растворителем и кювету с раствором вводят в световой пучок. Другую кювету с растворителем ставят в левый держатель и вводят в световой пучок.

8. Устанавливают правый отсчетный барабан на отметку "100" по красной шкале.

9. Вращением левого барабана устанавливают стрелку гальванометра на нуль.

10. Вводят в правый световой пучок вместо кюветы с раствором кювету с растворителем (осторожно, чтобы не разлить раствор).

11. Вращением правого барабана устанавливают стрелку гальванометра на нуль.

12. Отсчитывают значение оптической плотности раствора по красной шкале правого барабана.

13. По окончании работы:

а) выключают прибор с помощью тумблера на питающем устройстве (гаснет лампа) и вынимают вилку из розетки;

б) вынимают кюветы и моют их.

### 3.2.3. Порядок определения среднего размера микрокристаллов

#### мелкозернистой эмульсии

Получают от преподавателя мелкозернистую эмульсию с известным содержанием галогенида серебра. Из исходной эмульсии готовят ряд растворов с разбавлениями 1:10000, 1:5000, 1:3000, 1:2000. Для этого сначала готовят раствор с разбавлением 1:100, вводя пипеткой 1 мл эмульсии в колбу и разбавив водой до 100 мл. Затем из полученного раствора приготавливают остальные, отобрав пипеткой соответствующие количества раствора в мерные колбы и разбавив их водой до 100 мл.



Измеряют оптическую плотность приготовленных растворов, используя кюветы длиной 3 см и светофильтр № 6 с  $\lambda_{\text{макс}}=540$  нм. Порядок измерения проводится в соответствии с указаниями о работе с ФЭК-56М.

По экспериментальным результатам вычисляют средний радиус микрокристаллов мелкозернистой эмульсии следующим образом.

1. Рассчитывают значения концентраций  $c_{\text{вес}}$  и  $c_{\text{об}}$  для каждого разбавления по известной концентрации галогенида серебра и плотности галогенида серебра.

2. Рассчитывают значения  $\tau$  для всех разбавлений по формуле (5).

3. Рассчитывают значения  $\tau/c_{\text{об}}$ .

Экспериментальные и расчетные данные записывают в таблицу.

4. Строят график в координатах  $\tau/c_{\text{об}}$  и  $c_{\text{об}}$  и путем экстраполяции находят значение  $\tau/c_{\text{об}}$  при  $c_{\text{об}}=0$ .

5. Вычисляют значение  $k$  по формуле (11), подставив в нее величину  $\lambda=\lambda_{\text{вак}}/n_2$ .

6. Рассчитывают объем микрокристалла  $V$  по уравнению (10), подставив в него значение  $\tau/c_{\text{об}}$  при  $c_{\text{об}}=0$ .

Примечание: как указывалось, уравнение Рэлея точно соблюдается лишь для частиц размером значительно меньше длины волны света. Если размер частиц превышает  $1/15$  —  $1/10$  длины световой волны, расчет по уравнению Рэлея дает заниженные значения объема и радиуса микрокристаллов. Ошибка тем больше, чем больше размер частицы и чем больше разность показателей преломления частицы и среды. В этом случае уравнение Рэлея может быть использовано только для ориентировочного определения размера микрокристаллов галогенида серебра.

## ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ, НЕ ПОДЧИНЯЮЩИХСЯ УРАВНЕНИЮ РЭЛЕЯ, ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

### 4.1. Рассеяние света частицами, не подчиняющимися уравнению Рэлея

Интенсивность света, рассеянного разбавленной дисперсной системой, а также угловое распределение рассеянного света (индикатриса рассеяния) зависят от значений двух безразмерных параметров —  $\alpha$  и  $z$ . Параметр  $\alpha$ , характеризует отклонение свойств частицы от свойств среды и определяется уравнением:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right), \quad (4.1)$$

где  $m = n_1/n_2$  — отношение показателя преломления дисперсной фазы к показателю преломления среды.

Параметр  $z$  характеризует отношение радиуса частицы  $r$  к длине волны  $\lambda$ :

$$z = \frac{8\pi r}{\lambda}. \quad (4.2)$$

Для частиц, размер которых значительно меньше длины волны падающего света, при условии, что их свойства не очень сильно отличаются от свойств окружающей среды, справедливо уравнение Рэлея, и мутность системы при постоянной концентрации пропорциональна кубу радиуса частицы и обратно пропорциональна четвертой степени длины волны. В этом случае по результатам измерений оптической плотности может быть определена мутность системы и вычислен средневесовой объем и соответствующий ему радиус частицы, как это описано в предыдущей главе.

Для частиц, размер которых равен или больше длины световой волны, определение размера частиц по светорассеянию может быть осуществлено исходя из общей теории светорассеяния. Однако такие определения, как правило, связаны с весьма сложными расчетами, и поэтому более целесообразным в этом случае является непосредственное измерение размеров частиц под микроскопом.

Практически важным является промежуточный случай, когда радиус частиц составляет от одной десятой до одной третьей длины световой волны и показатели преломления частиц и среды не слишком различны ( $m < 1,5$ ). Теория светорассеяния для этого случая развита К.С. Шифриным и применена для определения размеров частиц дисперсных систем И.Я. Слонимом. Согласно теории Шифрина:

$$\tau = \frac{\alpha^2}{\lambda} \cdot c_{об} \cdot \varphi(z), \quad (4.3)$$

а при  $c_{об} \rightarrow 0$

$$[\tau] = \frac{\alpha^2}{\lambda} \cdot \varphi(z), \quad (4.4)$$

где  $\tau$  — мутность системы,  $\text{см}^{-1}$ ;

$c_{об}$  — объемная доля дисперсной фазы;

$[\tau]$  — характеристическая мутность;

$\varphi(z)$  — функция, значения которой при  $z$  в пределах от 2 до 8 приведены в табл. 4.1.

При  $z \leq 2$  (т.е.  $r \leq 0,08\lambda$ ) можно еще пользоваться уравнением Рэлея, при  $z > 8$  (т.е.  $r \geq 0,32\lambda$ ) частицы видны в оптический микроскоп.

Зависимость мутности от параметра  $z$  описывается уравнением:

$$\tau = \text{const} \frac{c_{об}}{r} z^n. \quad (4.5)$$

Значение показателя степени  $n$  в этом уравнении в свою очередь зависит от  $z$ ; с увеличением  $z$  значение  $n$  уменьшается, стремясь в пределе к 2 для частиц, радиус которых больше длины волны. При малых значениях  $z$  соблюдается уравнение Рэлея и  $n = 4$ . Значения  $n$  для  $z$  от 2 до 8 приведены в табл. 4.1.

Определение размера частиц, исходя из теории Шифрина, возможно двумя способами: по характеристической мутности и по зависимости мутности от длины волны. По характеристической мутности размер частиц определяют следующим образом. Так же, как и в предыдущей работе, измеряют значения оптической плотности в серии разбавленных растворов и вычисляют мутность по уравнению (4.5). С помощью графической экстраполяции находят значение характеристической мутности. Подставляя найденное значение  $[\tau]$ , а также зна-

чения  $\alpha$  и  $\lambda$  в формулу (4.4), определяют значения  $\varphi(r)$  и по табл. 4.1 - значения  $z$ . По уравнению (4.2) вычисляют радиус частиц  $r$ .

По зависимости мутности от длины волны размер частиц определяют следующим образом. Измеряют оптическую плотность какого-либо разбавленного раствора при трех значениях длины волны. Измерения проводят в ограниченном интервале длин волн, чтобы значение  $n$  можно было считать в первом приближении постоянным. Из уравнений (4.2) и (4.5) при  $r = const$  и  $c_{об} = const$  можно получить значения  $\tau$  и  $lg(\tau)$ :

$$\tau = const \cdot \lambda^{-n}, \quad (4.6)$$

$$lg \tau = const - n lg \lambda. \quad (4.7)$$

Строят график в координатах  $lg(\tau)$ ,  $lg(\lambda)$ ; тангенс угла наклона полученной прямой к оси абсцисс равен  $n$ . По найденному значению  $n$  из табл. 4.1 находят  $z$ , а затем по формуле (4.2) вычисляют радиус частиц  $r$  (при этом для  $\lambda$  следует принять среднее значение в том интервале, в котором определялся показатель степени  $n$ ).

Для монодисперсных систем определенный таким образом радиус является фактическим радиусом частиц системы, для полидисперсных систем полученная величина является средним радиусом частиц.

## 4.2. Методика проведения определения

Описание прибора ФЭК-56М и порядок работы с ним приведены в главе 3.2.1.

Работу начинают с подбора концентрации растворов для измерения оптической плотности. Для этого из исходной мелкозернистой эмульсии приготавливают два раствора по 100 мл, разбавляя эмульсию дистиллированной водой в  $10^3$  и  $10^4$  раз, и измеряют оптическую плотность растворов на приборе ФЭК-56М со светофильтром № 6 и при толщине слоя жидкости в 3 см. Разбавление проводят, как описано в предыдущей работе. Если оптические плотности приготовленных растворов лежат в нужном интервале (от 0,1 до 0,7), готовят еще растворы двух промежуточных концентраций и измеряют их оптическую плотность. Если же оптические плотности первоначально приготовленных растворов велики (крупные частицы) или малы (мелкие частицы), то уменьшают или

увеличивают концентрации. Всего для измерения готовят четыре раствора. Для одного из них определяют оптическую плотность не при одной, а при трех длинах волн, используя кроме светофильтра №6 еще два светофильтра (№5 и №8). Результаты измерений записывают в таблицу и, по указанию преподавателя, проводят вычисление радиуса частиц либо по характеристической мутности, либо по показателю степени  $n$  при длине волны  $\lambda$ .

Расчет радиуса частиц по характеристической мутности проводят следующим образом:

1. Находят  $[\tau]$ , как описано в главе 2 в пунктах 1-4.
2. Вычисляют значения  $\alpha$  и  $\lambda = \lambda_{\text{вар}}/n_2$ .
3. По уравнению (4.4) вычисляют значение функции  $\varphi(r)$ .
4. Из таблицы, применяя интерполяцию, находят значение  $z$ , соответствующее  $\varphi(z)$ .
5. По уравнению (4.2) вычисляют средний радиус частиц  $r$ .

Расчет среднего радиуса частиц по показателю степени  $n$  при длине волны  $\lambda$  проводят следующим образом:

1. Находят логарифмы  $\lambda$  и  $D$  того раствора, для которого проводилось определение при трех значениях длин волн. Строят график в координатах  $\lg(D)$ ,  $\lg(\lambda)$  и вычисляют  $n$ , как тангенс угла наклона полученной прямой к оси абсцисс.
2. Из табл. 4.1 находят значение  $z$ , соответствующее  $n$ .
3. По уравнению (4.2) вычисляют радиус частицы  $r$ .

Ниже приведены значения длин световых волн, соответствующие светофильтрам ФЭК-56М:

№ свето- фильтра:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\lambda$ , нм	315	364	400	440	490	540	582	610	630

**Таблица 4.1 - Связь между функцией светорассеяния  $\varphi(r)$ , параметром  $z$  и показателем степени  $n$ .**

$z$	$\varphi(r)$	Разность*	$n$	Разность*	$z$
2,0	25,12		3,812		2,0
		21,18		0,126	
2,5	46,30		3,686		2,5
		28,36		0,113	
3,0	74,66		3,573		3,0
		35,14		0,137	
3,5	109,8		3,436		3,5
		40,7		0152	
4,0	150,5		3,284		4,0
		44,5		0,163	
4,5	195,0		3,121		4,5
		46,6		0,161	
5,0	241,6		2,960		5,0
		47,4		0,153	
5,5	289,0		2,807		5,5
		46,9		0,148	
6,0	335,9		2,659		6,0
		45,3		0,126	
6,5	381,2		2,533		6,5
		44,3		0,076	
7,0	425,5		2,457		7,0
		44,2		0,078	
7,5	469,7		2,379		7,5
		41,9		0 050	
8,0	511,6		2,329		8,0

\* Разности приведены в таблице для того, чтобы облегчить интерполяцию

## ГЛАВА 5. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ КРУПНОЗЕРНИСТЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

### 5.1. Принципы седиментационного анализа

Дисперсность микрокристаллов фотографических эмульсий существенно влияет на их сенситометрические и физико-химические свойства. Широко распространенным методом определения дисперсности является седиментационный анализ.

В основе метода лежит определение скорости оседания частиц под действием силы тяжести. Известны различные методы седиментационного анализа — метод непрерывного взвешивания осадка (весовой метод), пипеточный, фотоэлектрический и др. В данной работе рассмотрен метод непрерывного взвешивания осадка. Этот метод обладает существенным достоинством - малой трудоемкостью, хотя и является далеко не наиболее точным.

Оседание частиц суспензии происходит под действием силы тяжести  $f$ , которая с учетом поправки на потерю в весе по закону Архимеда составляет:

$$f = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g, \quad (5.1)$$

где  $r$  — радиус частицы;

$\rho$  — плотность частицы;

$\rho_0$  — плотность среды;

$g$  — ускорение силы тяжести.

Оседанию противодействует сила трения  $f'$ . Согласно закону Стокса, сила трения для сферической частицы равна:

$$f' = 6\pi r \eta u, \quad (5.2)$$

где  $\eta$  — вязкость среды;

$u$  — скорость движения частицы.

Вначале частица движется ускоренно, так как сила тяжести превышает силу трения. Однако по мере увеличения скорости движения растет сила трения, и в некоторый момент времени сила трения уравнивает силу тяжести, вследствие чего частица начинает двигаться с постоянной скоростью. Из равенства:

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi r\eta u \quad (5.3)$$

можно установить связь между скоростью оседания частицы и ее радиусом:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (5.4)$$

Однако расчет размера частиц по уравнению (5.4) возможен только в том случае, когда соблюдаются условия применения к изучаемой системе закона Стокса. Эти условия следующие:

- ◆ Скорость оседания частицы должна быть постоянной. Следовательно, время нарастания скорости до постоянного значения должно быть настолько мало, чтобы не оказывать влияния на результаты седиментационного анализа. Это условие практически соблюдается для частиц размером от 0,1 до 100 мкм. Например, время достижения постоянной скорости оседания частиц радиусом 50 мкм в воде равно  $\sim 3 \times 10^{-3}$  с, для частиц радиусом 1 мкм  $\sim 1,7 \times 10^{-6}$  с. К частицам радиусом больше 100 мкм, оседающим в обычных условиях равномерно ускоренно, и к частицам радиусом меньше 0,1 мкм, не оседающим под действием силы тяжести, уравнение 5.4 не применимо.
- ◆ На оседание отдельной частицы не должны влиять соседние частицы. Для того чтобы избежать взаимного контакта частиц, необходимо проводить седиментацию в достаточно разбавленных эмульсиях (с концентрацией не более 0,5-1 %).
- ◆ Скорость оседания частиц не должна превышать определенного предела, иначе вблизи частицы возникает турбулентное движение жидкости и зависимость, выражаемая уравнением Стокса, не соблюдается.

## 5.2. Седиментация монодисперсных суспензий

Монодисперсная суспензия состоит из одинаковых по размеру частиц. Поскольку скорость оседания таких частиц одинакова, то монодисперсная суспензия будет отстаиваться равномерно. Образующаяся при этом четкая граница раздела суспензии и осветлившейся среды будет смещаться на некоторое рас-



стояние  $H$ , пропорционально времени оседания  $\tau$ . В этом случае скорость оседания данной суспензии  $u$  можно выразить как:

$$u = \frac{H}{\tau}, \quad (5.5)$$

а радиус частиц:

$$r = k \sqrt{\frac{H}{\tau}} \quad (5.6),$$

$$\text{где } k = \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{\eta}{(\rho - \rho_0)g}}. \quad (5.7)$$

Иногда вместо константы  $k$  используется так называемая константа Стокса —  $C_{Sm}$ . Эта константа является коэффициентом пропорциональности между скоростью оседания частицы и квадратом ее радиуса. В этом случае уравнение (5.6) преобразуется в уравнение  $u = C_{Sm} r^2$ . Очевидно, что  $C_{Sm} = 1/k^2$ .

### 5.3. Седиментация полидисперсных суспензий

Полидисперсная система состоит из различных по размеру частиц, радиусы которых могут иметь любое значение в определенном интервале. Для характеристики полидисперсных систем применяют так называемые интегральные и дифференциальные функции распределения. Интегральная функция распределения  $\Phi(r)$  показывает содержание (в вес. %) в суспензии частиц данного  $r$  и большего радиуса. Описывающая эту функцию интегральная кривая (рис. 5.1) позволяет быстро находить в данной дисперсной системе весовое содержание любой фракции частиц. Если требуется, например, определить весовое содержание в системе частиц с радиусом от  $r_a$  до  $r_b$ , то на интегральной кривой находят точки с абсциссами  $r_a$  и  $r_b$  и вычисляют разность ординат (А—В) этих точек, которая и выражает весовое содержание фракции. Точка перегиба интегральной кривой, обычно имеющей  $S$ -образную форму, отвечает наиболее вероятному размеру частиц, содержащихся в данной дисперсной системе.

Более наглядное представление о фракционном составе суспензий дает дифференциальная функция распределения  $F(r) = d\Phi(r)/dr$ . Соответствующая этой функции кривая (рис. 5.2) характеризует плотность распределения вероятности по массе частиц различных радиусов. Чем уже интервал радиусов на

дифференциальной кривой распределения и чем выше ее максимум, тем ближе суспензия к монодисперсной (кривая 1); наоборот, чем кривая более растянута и чем ниже ее максимум, тем суспензия более полидисперсная (кривая 2). Важнейшее свойство дифференциальной кривой распределения состоит в следующем: весовое содержание в суспензии частиц с радиусами от  $r_1$  до  $r_2$ , т. е. вероятность нахождения в суспензии частиц с этими радиусами равно площади, ограниченной кривой, осью абсцисс и двумя ординатами, проведенными в точках  $r_1$  и  $r_2$  (см. кривую 2). Используя дифференциальную кривую распределения, можно непосредственно определить наиболее вероятный радиус частиц, соответствующий максимуму этой функции, а также вычислить и другие характеристики, например, средневесовой радиус и удельную поверхность суспензии.

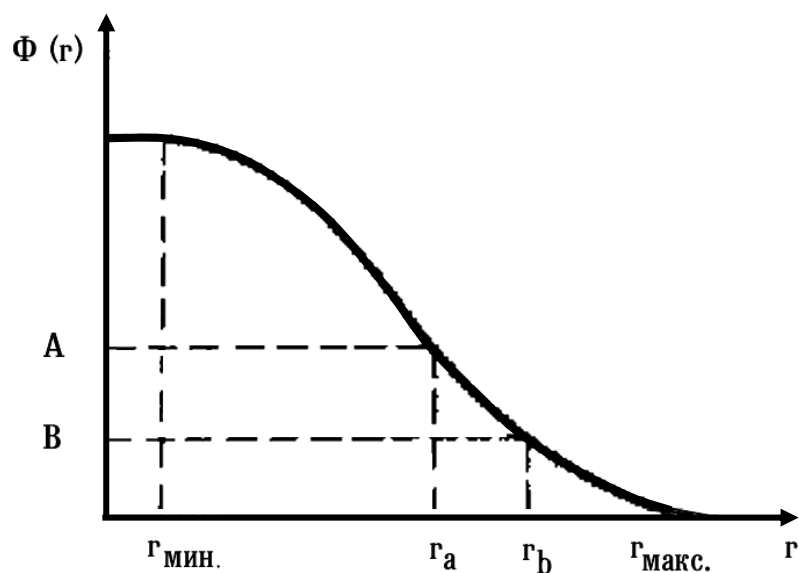


Рисунок 5.1 - Интегральная кривая распределения

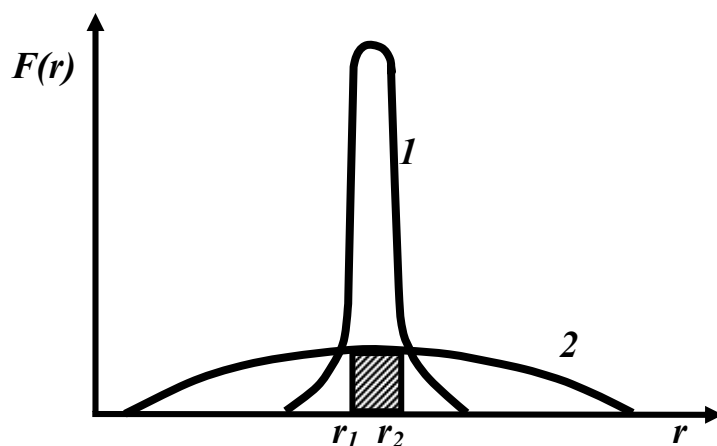


Рисунок 5.2 - Дифференциальные кривые распределения:  
1 - суспензия, близкая к монодисперсной; 2 - полидисперсная суспензия

В отличие от монодисперсной суспензии, при отстаивании полидисперсной суспензии граница оседающего слоя оказывается размытой, так как частицы с различными радиусами проходят за одно и то же время разный путь. Следовательно, непосредственное наблюдение за скоростью перемещения границы раздела полидисперсной системы оказывается невозможным. В этом случае седиментационный анализ проводят весовым методом, позволяющим легко строить кривые распределения полидисперсных суспензий.

Весовой метод седиментационного анализа заключается в определении скорости накопления осадка на чашечке весов. По данным анализа строят график зависимости относительной массы осадка от времени, так называемый график седиментации:  $Q = f(\tau)$ , где  $Q$  — масса осадка, накопившегося на чашечке весов ко времени  $\tau$ , в % от общей массы частиц суспензии в объеме над чашечкой весов. Для монодисперсной системы эта зависимость изображается прямой  $OB$  (рис. 5.3). Точка  $B$  отвечает времени полного оседания суспензии  $\tau_1$ , исходя из которого можно рассчитать скорость оседания  $u = H/\tau_1$  и затем по уравнению (5.6) вычислить радиус частиц.

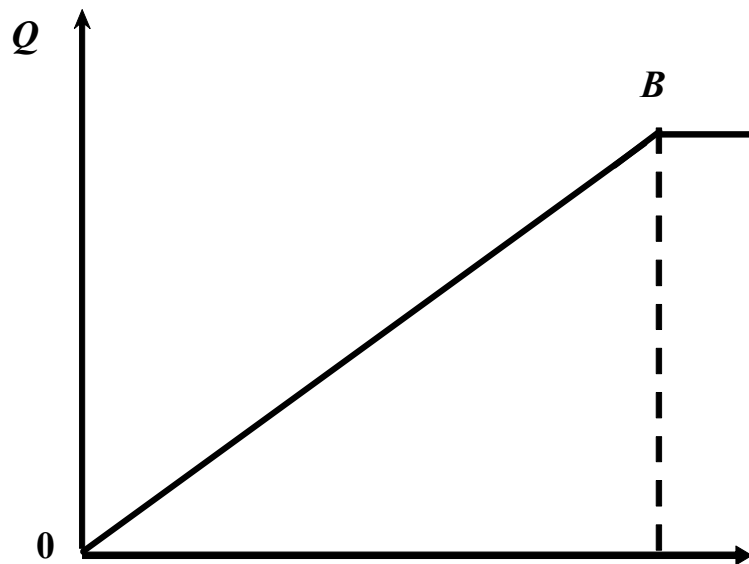


Рисунок 5.3 - График седиментации монодисперсной суспензии

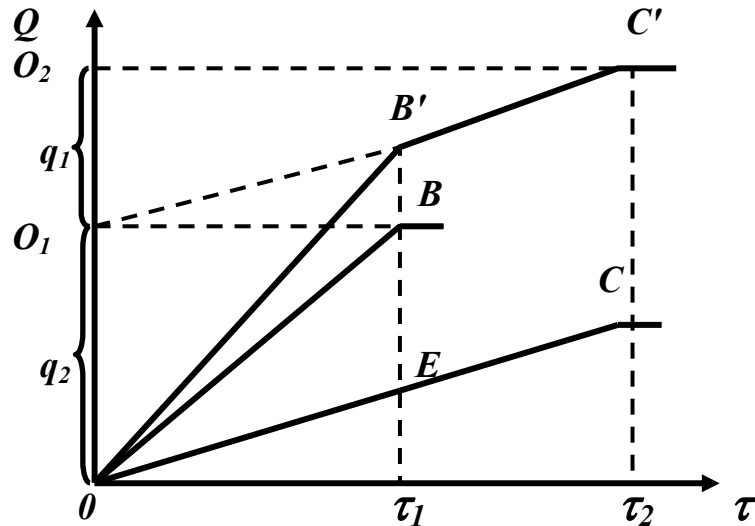


Рисунок 5.4 - График седиментации двухдисперсной суспензии.

Оседание двухдисперсной суспензии (рис. 5.4) можно представить как одновременное оседание двух монодисперсных суспензий. Если оседание более крупных частиц выразится отрезком прямой  $0B$ , а оседание более мелких — отрезком прямой  $0C$ , то график седиментации двухдисперсной системы получается суммированием ординат этих прямых и выражается ломаной линией  $0B'C'$ . Точки излома на суммарном графике показывают время полного оседания крупных и мелких частиц  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . По уравнению (5.6) можно вычислить радиусы крупных и мелких частиц  $r_1$  и  $r_2$ .

График седиментации дает возможность определить не только радиусы частиц суспензии, но и относительное содержание различных частиц. Продолжение прямой  $B'C'$  до пересечения ее с осью ординат дает точку  $O_1$ .

При этом:

$$OO_1 = B'E = CC' = q_2,$$

$$O_1O_2 = C\tau_2 = q_2.$$

Таким образом определяют  $q_1$  и  $q_2$  — массу крупных и мелких частиц суспензии.

Совершенно такие же рассуждения приложимы к трехдисперсной системе. В этом случае график седиментации будет иметь три излома. Для четырехдисперсной системы будет наблюдаться четыре излома и т.д. В общем случае график седиментации полидисперсной системы имеет бесконечно большое число изломов, т.е. будет выражаться кривой, представляющей собой предел



быть приближенно определен по времени  $\tau_{\max}$  (точка G), после которого при выбранной точности взвешивания уже не наблюдается привес осадка.

Установив  $r_{\max}$  и  $r_{\min}$  — предельные значения радиусов частиц суспензии, на кривой седиментации выбирают ряд точек в местах наибольшего изменения кривизны. На рис. 5.5 это точки С, В, Е, F. Таким образом, исследуемую суспензию разбивают на несколько фракций, в данном случае на пять. Радиусы частиц каждой фракции будут лежать в определенных узких интервалах. Далее проводят касательную к кривой в одной из выбранных точек, например в точке С, и прямую, параллельную оси абсцисс. Отрезок  $00'$  численно равен массе  $Q(\tau_1)$  всех частиц, осевших ко времени  $\tau_1$ . В осадке находятся частицы всех размеров, как крупные, так и мелкие, которые к началу анализа находились вблизи чашки весов. Частицы, которые за время  $\tau_1$  прошли путь  $H$  от поверхности жидкости до чашечки весов (их радиус  $r_4$  может быть вычислен по уравнению 5.6), а также все более крупные частицы ко времени  $\tau_1$  осядут полностью и их в суспензии не останется. Масса этих частиц составит часть общей массы осадка. Она равна  $\Phi(\tau_1)$  — значению интегральной функции распределения в точке  $\tau_1$ . Остальная часть осадка будет состоять из частиц с радиусом меньше  $r_4$ , т.е. из частиц тех фракций, которые еще не полностью осели. Если массу этой части осадка обозначить  $S$ , то:

$$Q(\tau_1) = \Phi(\tau_1) + S. \quad (5.8)$$

Можно показать, что значение  $S$  численно равно отрезку  $0_10'$ , отсекаемому на оси ординат касательной к кривой в точке С и прямой, параллельной оси абсцисс. В самом деле, к моменту времени  $\tau_1$  накопление осадка определяется только изменением  $S$ , так как величина  $\Phi(\tau_1)$  постоянна. Поэтому

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{dS}{d\tau}.$$

Заметим, что  $S=k\tau$ , т.е., как было сказано выше, масса оседающих частиц пропорциональна времени оседания. Тогда:

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{S}{\tau}. \quad (5.9)$$

Из рассмотрения треугольника  $0_10'S$  видно, что:

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{O_1O'}{\tau_1}, \quad (5.10)$$

т. е.  $O_1O'=S$ , и, следовательно,  $OO_1=\Phi(\tau_1)$ .

Таким образом, масса частиц с радиусом  $r_4$  и больше, которые полностью осели ко времени  $\tau_1$  определяется отрезком  $OO_1$ , отсекаемым на оси ординат касательной к кривой в точке  $C$ . Точно так же масса частиц с радиусом  $r_3$  и больше определяется отрезком  $OO_2$ , отсекаемым касательной к кривой в точке  $D$ , и т.д. В общем случае можно написать уравнение:

$$\Phi(\tau) = Q(\tau) - \tau \frac{dQ}{d\tau}. \quad (5.11)$$

Из этого уравнения следует, что метод проведения касательных дает возможность построить интегральную кривую распределения (см. рис. 5.1), т.е. кривую, каждая точка которой показывает весовое содержание частиц суспензии с радиусами больше, чем данный.

Весовое содержание  $q$  каждой фракции определяется отрезком на оси ординат между касательными к соответствующим точкам кривой седиментации. Например, весовое содержание  $q_1$  наиболее мелкой первой фракции соответствует отрезку  $O_4O_5$ , а весовое содержание  $q_5$  частиц наиболее крупной пятой фракции, радиус которых изменяется от  $r_{\text{макс}}$  до  $r_4$ , — отрезку  $OO_1$ .

Для построения дифференциальной кривой распределения на оси абсцисс откладывают значения радиусов частиц  $r_{\text{мин}}, r_1, r_2$  т.д., а на оси ординат — отношение весового содержания каждой фракции к интервалу радиусов  $q/\Delta r$  (рис. 5.6). Тогда  $(q/\Delta r)\Delta r = q$  и весовое содержание каждой фракции выразится площадью соответствующего прямоугольника. Построив такие прямоугольники для всех выбранных фракций и соединив средние точки их верхних оснований, получают дифференциальную кривую распределения.

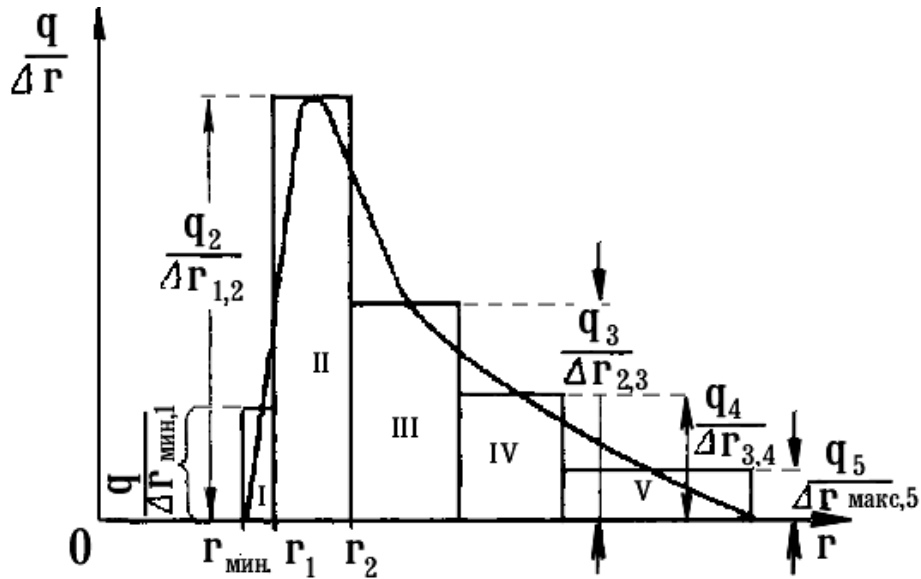


Рисунок 5.6 - Построение дифференциальной кривой распределения

Как указано выше, определение массы фракций осуществляется проведением касательных к кривой седиментации в выбранных точках. Однако заметим, что в пологой области кривой седиментации (например, в точке  $F'$  (рис. 5.5)) касательную трудно провести правильно и, следовательно, нельзя достаточно точно определить массу фракции с малым размером частиц. В таком случае значение  $\Phi(\tau)$ , соответствующее точке пересечения касательной с осью ординат, не определяется графически, а рассчитывается по уравнению (5.11), в которое вместо производной подставляются отношения приращения  $\Delta Q/\Delta \tau$  (см. рис. 5.5).

Основным достоинством рассмотренного графического метода построения кривых распределения является наглядность. К недостаткам следует отнести субъективность в проведении касательных, что может привести к неточным результатам, особенно при обработке пологой части кривой седиментации.

### 5.5. Методика проведения седиментационного анализа

Анализ проводят следующим образом. В химический стакан наливают 1 л седиментационной жидкости (воды) и на торсионных весах взвешивают опущенную в воду чашечку. Записывают массу чашечки и глубину ее погружения в воду.





Затем строят дифференциальную кривую распределения, для чего на оси абсцисс откладывают средние значения радиусов частиц всех фракций, а на оси ординат – значения  $q/\Delta r$  для каждой фракции. По виду полученной кривой распределения делают вывод о дисперсности исследуемой эмульсии и записывают заключение в лабораторный журнал.

## ГЛАВА 6. ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ ФОТОЭМУЛЬСИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ

### 6.1. Теоретические основы оптической микроскопии

Из всех оптических методов только световая микроскопия позволяет исследовать наиболее широкий круг дисперсных систем, как по дисперсности, так и по агрегатному состоянию фаз. Принципиальная схема светового микроскопа представлена на рис. 6.1. Обычный микроскоп представляет собой двухступенчатый оптический увеличитель. В нем имеется система линз, называемая объективом 4, которая проектирует увеличенное изображение объекта 3. Это промежуточное изображение 5 увеличивается другой системой линз — окуляром 6, через который ведет наблюдение исследователь. Объектив и окуляр помещены в тубусе микроскопа на одной оптической оси. Для устранения нежелательных дифракционных эффектов и обеспечения должной разрешающей способности предназначена система линз конденсора 2, благодаря которому пучок света от лампы 1 концентрируется в плоскости исследуемого объекта. Конечное изображение 7 регистрируется на фотопластинку 8.

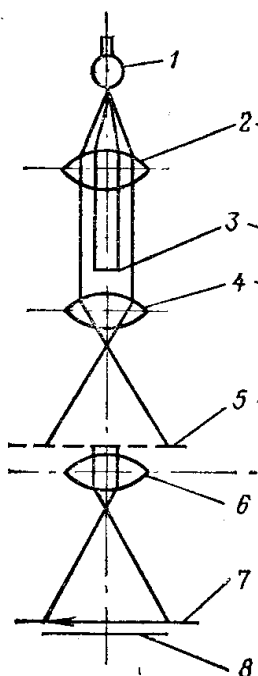


Рисунок 6.1 - Принципиальная оптическая схема светового микроскопа (обозначения смотри в тексте)

Нижний предел применения световой микроскопии определяется уравнением:

$$d = \frac{k\lambda}{n \sin \alpha}, \quad (6.1)$$

где  $d$  - разрешение микроскопа;

$\lambda$  - длина волны света;

$n$  - коэффициент преломления среды, в которой находится линза объектива;

$\alpha$  - половина угла апертуры (угол между крайними лучами светового конуса, попадающего в оптический прибор) при заданном расстоянии между осветителем и объективом;

$k$  - постоянная, определяемая условиями освещения.

В соответствии с уравнением (6.1) при исследовании образцов, частицы которых имеют размеры  $\leq 0,5$  мкм, необходимо освещать лучами с более короткими длинами волн, чем у световых лучей. Второй возможностью увеличения разрешающей способности световых микроскопов является использование оптической системы с большой численной апертурой (произведение  $n \times \sin \alpha$ ). Чтобы увеличить апертуру, пространство между объективом и объектом заполняют средой с большим коэффициентом преломления (часто применяют кедровое масло). Применение ультрафиолетового света и изменение апертуры позволяют снизить границу разрешающей способности микроскопа до 100 нм и менее.

Методы световой микроскопии классифицируют по способам освещения объектов исследования. Освещение в проходящем свете применяется при рассмотрении деталей тонких объектов, которые должны быть или окрашенными, или, если они не поглощают света, отличаться по показателю преломления от той среды, в которую помещены, хотя бы на 0,1. Для исследования многих объектов лучше применять микроскопию с использованием падающего света (в отраженном свете). Для исследования непрозрачных объектов это единственно возможный метод. Боковое освещение является особенностью ультрамикроскопических методов, основанных на рассеянии света.

В микроскопии в проходящем свете применяют или иммерсионные препараты, или тонкие прозрачные шлифы материала, а в отраженном свете — по-

лированные шлифы. Для приготовления иммерсионного препарата пробу порошка или суспензии помещают между предметным и покровным стеклами и под покровное стекло вводят каплю иммерсионной жидкости, которая смачивает порошок. Прозрачный шлиф представляет собой тонкий слой материала (0,015 — 0,03 мм), который клеивают с помощью пихтового бальзама между предметным и покровным стеклами. Полированные шлифы — это пластинки материала (2 — 20 мм), одна плоскость которых тщательно отполирована.

Определение размеров частиц с помощью микроскопа можно проводить прямым измерением, методом сравнения, методом счета и др. Для проведения прямого измерения обычно пользуются окуляр-микрометром. Он представляет собой круглую стеклянную пластинку, на которой нанесена шкала с делениями. Наиболее точные окуляр-микрометры имеют интервал между штрихами в 10 мкм. При абсолютных измерениях окуляр-микрометр предварительно калибруют относительно применяемых оптических линз и для каждой длины тубуса микроскопа. Измерения удобно проводить и по фотографиям после микрофотографирования и фотоувеличения изображения объекта.

Для дисперсионного анализа порошков и суспензий широко используется полуколичественный метод сравнения. На предметное стекло наносят контрольный образец с известным размером частиц, затем на него помещают препарат исследуемой суспензии. Частицы образцов должны находиться в одной оптической плоскости. Анализ дисперсности сводится к определению отношения размеров контрольной и исследуемой частиц.

Метод счета обычно применяется в том случае, когда частицы очень малы и точно определить их размеры не представляется возможным. Метод состоит в подсчете числа частиц  $n$  при известной их общей массе  $m$  в пробе и плотности вещества частиц  $\rho$ . Допускается, что частицы имеют сферическую (с радиусом  $r$ ) или кубическую (с размером ребра  $l$ ) форму. Расчет проводят, исходя из уравнений:

$$m = 4/3\pi r^3 \rho n \quad \text{или} \quad r = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi n\rho}}, \quad (6.2)$$

$$m = l^3 \rho n \quad \text{или} \quad l = \sqrt[3]{\frac{m}{n\rho}}. \quad (6.3)$$

При микроскопическом анализе к препарату порошка или суспензии предъявляются следующие требования:

- ◆ он не должен содержать такое большое число частиц, чтобы контуры их накладывались;
- ◆ вместе с тем в препарате должно быть достаточно частиц, чтобы проба была представительной;
- ◆ частицы должны находиться в одной оптической плоскости;
- ◆ при приготовлении препарата не следует допускать седиментационного разделения системы, которое мешает отобрать представительную пробу.

## **6.2. Получение оптических микрофотографий фотоэмульсионных AgHal микрокристаллов**

Порядок работы:

Расплавленный образец фотоэмульсии (около 0,5 мл) поместить в пробирку и добавить 15 мл дистиллированной воды. Взболтать полученную смесь до полной гомогенизации. Быстро (не позволяя МК осесть) при помощи пипетки нанести на предметное стекло несколько капель смеси. Через 30 секунд удалить избыток воды с предметного стекла при помощи фильтровальной бумаги. Полученный препарат дважды промыть дистиллированной водой, каждый раз удаляя избыток жидкости фильтровальной бумагой.

Высушить препарат на воздухе, затем нанести на него каплю иммерсионной жидкости. Поместить предметное стекло на столик оптического микроскопа. Вращая (осторожно!) ручки фокусировки микроскопа добиться погружения иммерсионного объектива в каплю иммерсионной жидкости.

Провести настройку на резкость. Сделать снимки фотоэмульсионных микрокристаллов при помощи видеокамеры, подключенной к компьютеру. Полученные bmp-файлы сохранить на жесткий диск компьютера в каталог, указанный преподавателем.

## ГЛАВА 7. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ ГАЛОГЕНИДОСЕРЕБРЯНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ

### 7.1. Основные характеристики метода электронной микроскопии

Электронные микроскопы дают возможность увидеть отдельные коллоидные частицы, крупные макромолекулы (например, белков), вирусы, элементы кристаллической решетки и другие субмикроскопические объекты размером  $10^{-7}$  -  $10^{-5}$  см. Методом электронной микроскопии можно также наблюдать структуру полимеров. Если классическим методом структурного анализа (рентгенографическое исследование) можно получить сведения лишь о строении областей, размеры которых в десятки и сотни раз меньше длины полимерных молекул, то применение электронной микроскопии позволяет исследовать структуры, образующиеся при взаимодействии макромолекул (надмолекулярные структуры).

Метод электронной микроскопии не лишен и некоторых недостатков. К ним следует отнести высокую стоимость электронных микроскопов, представляющих собою весьма сложные приборы, которые к тому же требуют ряд дополнительных приспособлений. Далее, работа на электронном микроскопе достаточно сложна, поскольку наблюдаемый объект должен находиться в высоком вакууме. Сложно также и изготовление препаратов. Однако все эти недостатки и трудности окупаются большой разрешающей способностью электронных микроскопов.

### 7.2. Типы электронных микроскопов

По способу исследования объектов электронные микроскопы можно разделить на следующие типы:

1. Просвечивающие микроскопы, в которых исследуемый объект просвечивается пучком электронов, создающим затем на экране или фотопластинке соответствующее изображение.

2. Растровые электронные микроскопы, в которых изображение создается электронами, отраженными исследуемой поверхностью, причем пучок электронов сканирует поверхность подобно лучу в телевизионном кинескопе.

3. Отражательные микроскопы, в которых изображение получается за счет потока электронов, отраженных от поверхности рассматриваемого объекта.

4. Эмиссионные электронные микроскопы, в которых изображение формируется электронами, испускаемыми поверхностью самого исследуемого объекта.

В настоящее время наибольшее распространение получили электронные микроскопы просвечивающего типа, так как они обладают наибольшей разрешающей способностью и с их помощью можно всесторонне исследовать самые различные объекты. Эти микроскопы позволяют получать светлопольные, темнопольные и стереоснимки в широком диапазоне увеличения. Ниже рассмотрено устройство электронных микроскопов только этого типа. Оптическая схема электронного микроскопа просвечивающего типа в основных чертах напоминает оптическую схему обычного светового микроскопа с тем отличием, что в электронном микроскопе источник света заменен источником электронов, а стеклянные линзы — электромагнитными или электростатическими. Электронные лучи создаются и формируются специальной электронно-оптической системой, которая называется электронной пушкой. Нагретая до высокой температуры вольфрамовая нить эмитирует электроны, которые, попадая в ускоряющее поле электронной пушки, образуют пучок. В центре анода имеется небольшое отверстие, через которое пролетают электроны, используемые в дальнейшем для образования изображения. Далее электронный пучок попадает в конденсорную линзу, которая фокусирует его на исследуемый объект. Пройдя через объект, электронные лучи попадают в поле объективной линзы, которая создает промежуточное изображение, а затем - в проекционную линзу, направляющую электронные лучи на флюоресцирующий экран и образующую конечное изображение. Флюоресцирующий экран покрыт веществом, способным светиться под действием ударов электронов (сульфид цинка, сульфид кадмия). Благодаря этому электронное изображение превращается в световое и становится видимым. Электронное изображение может быть зафиксировано на фотопластинке.



### **7.3. Методы исследования с помощью просвечивающего электронного микроскопа**

Все методы исследования с помощью просвечивающего электронного микроскопа можно разделить на две большие группы: прямые и косвенные. Прямые методы заключаются в том, что в электронном микроскопе исследуется непосредственно объект в виде очень тонкой пленки или мельчайших частиц. Эти методы применяют для определения формы и размера частиц высокодисперсных систем, а также для изучения структуры биологических объектов, полимеров, металлов и др.

Косвенными методами исследования являются методы, при которых в электронном микроскопе рассматривается не сам объект, а отпечаток, полученный с этого объекта. В литературе отпечаток часто называют репликой или слепком, а метод исследования с использованием реплики — методом реплик. Косвенные методы применяют, главным образом для исследования рельефа различных поверхностей, а также тех объектов, которые невозможно исследовать непосредственно в электронном микроскопе (например кристаллов льда или поверхностей гелей).

### **7.4. Приготовление препаратов для электронно-микроскопических исследований**

Современные электронные микроскопы обладают высокой разрешающей способностью, однако успех исследования с помощью электронного микроскопа определяется не только качеством прибора, но и качеством приготовленного препарата. При выборе техники препарирования объектов следует прежде всего учитывать специфические условия, в которых находится объект в электронном микроскопе: высокий вакуум, нагревание и ионизацию объекта под воздействием пучка электронов с энергией 50 - 100 кэВ. Необходимо считаться и с ограниченной проникаемостью объекта для электронов. Срез толщиной в несколько микрон, полученный с помощью обычного микротомы, является уже непрозрачным при скоростях электронов, обычно используемых в современных микроскопах. Для наблюдения объекта в электронном микроскопе толщина среза не должна превышать 600 - 1000 Å.

Объект, исследуемый в электронном микроскопе, помещают в некоторых случаях непосредственно на сеточку или диафрагму, однако чаще объект помещают на прозрачную для электронов пленку-подложку толщиной в 100—200 Å. Так как пленка такой толщины обладает весьма небольшой механической прочностью, то, чтобы она не разрушалась под действием собственного веса, пленку предварительно наносят на специальную поддерживающую металлическую (обычно медную) сетку с размером ячеек не более 0,1 мм.

### 7.5. Метод реплик

Все реплики по способу получения можно разделить на две большие группы: одноступенчатые (негативные) и двухступенчатые (позитивные). Получение одноступенчатого отпечатка состоит в нанесении на исследуемую поверхность тонкой пленки подходящего вещества, воспроизводящей рельеф поверхности, и в последующем ее отделении либо механическим способом, либо растворением исследуемого образца. По двухступенчатому способу сначала получают пластиковый отпечаток, представляющий собой массивный слепок, хорошо воспроизводящий структуру исследуемого объекта, — это первичный отпечаток (первая ступень). На первичный отпечаток наносят тонкую пленку — вторичный отпечаток (вторая ступень), который снимают с пластикового отпечатка обычно путем растворения последнего (рис. 5.1). Тонкие пленки, используемые для воспроизведения структуры поверхности исследуемых образцов, должны удовлетворять ряду требований: не обнаруживать собственной структуры при тех увеличениях, которые применяют для изучения структуры образца, обладать достаточной устойчивостью к воздействию электронного пучка, не оказывать химического воздействия на исследуемый объект.

Реплики, полученные одноступенчатым способом, обеспечивают более высокую разрешающую способность микроскопа и поэтому их применение рекомендуется всюду, где это возможно. Однако в процессе отделения отпечатка механическим способом может произойти некоторое искажение реплики, а также частичное разрушение исходного образца или его поверхностного слоя. В настоящее время разработано большое число двухступенчатых способов, которые позволяют устранить эти недостатки и сохранить поверхность образца для повторного исследования намеченного участка в электронном микроскопе.

Кроме того, с помощью двухступенчатого способа можно изучать образцы во влажном состоянии.

Выбор способа получения препаратов при электронно-микроскопических исследованиях зависит от исследуемого объекта. Так, при исследовании объекта с тонкой структурой рекомендуют пользоваться одноступенчатым способом. При исследовании объекта с сильно развитой поверхностью лучше пользоваться двухступенчатым способом из-за того, что тонкую пленку трудно снять с поверхности. Выбирая способ приготовления отпечатка и способ его отделения от образца, следует позаботиться о том, чтобы в процессе приготовления не могло произойти каких-либо изменений в состоянии исследуемого образца. Это особенно важно, если те же самые образцы должны использоваться для повторного электронно-микроскопического исследования. Выбор способа препарирования определяется также требующейся в данном исследовании разрешающей способностью и особенностями структуры образца.

В качестве материалов для получения одноступенчатых реплик используют такие вещества, как коллодий, формвар, кварц, углерод и др. Реплики, изготовленные из коллодия, формвара и других органических веществ, получили общее название лаковых или пластиковых. Углеродные реплики благодаря их ценным качествам (прочность, устойчивость, обеспечение высокого разрешения) получают со многих объектов, подлежащих исследованию в электронном микроскопе. Для изготовления углеродных реплик применяют метод термического распыления углерода. С помощью этого метода можно получить углеродные реплики толщиной 50 Å и ниже, однако они не обеспечивают достаточного контраста при получении микрофотографии.

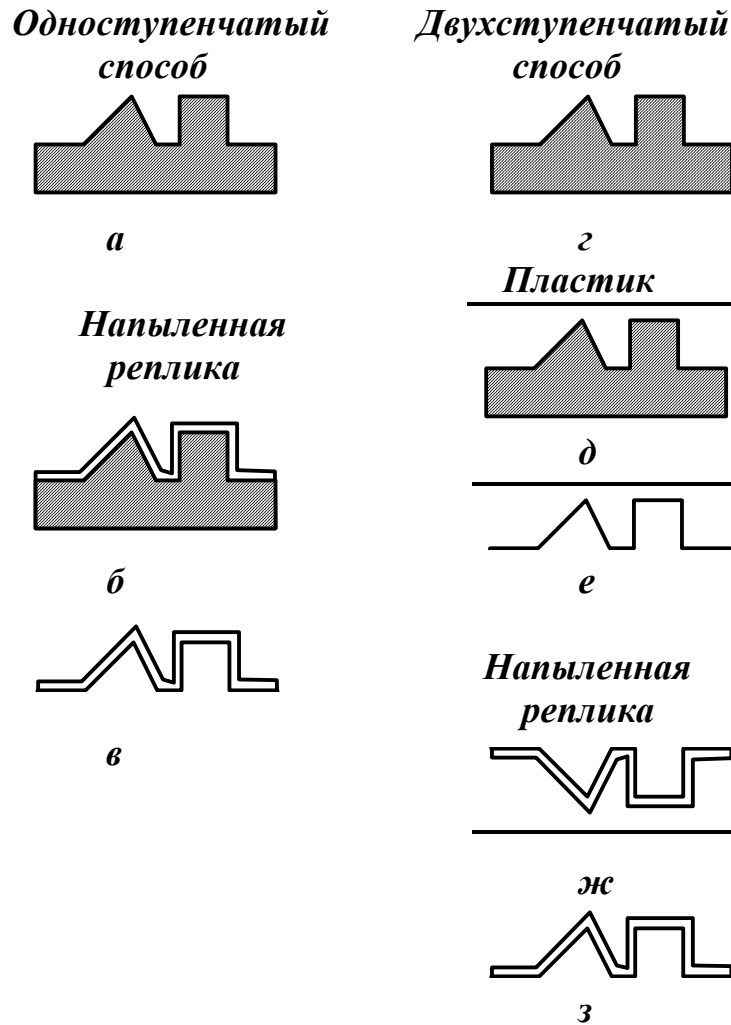


Рисунок 7.1 - Схема изготовления реплик одноступенчатым и двухступенчатым способами:

Одноступенчатый способ: а — образец; б — образец, покрытый напыленной пленкой; в — напыленная пленка, снятая с образца (реплика).

Двухступенчатый способ: г — образец; д — образец, покрытый пластиком; е — пластиковый отпечаток, снятый с образца; ж — пластиковый отпечаток, покрытый напыленной пленкой; з — напыленная пленка, снятая с образца (реплика).

Для повышения контраста обычно прибегают к оттенению тяжелыми металлами или к самооттенению путем напыления углерода под некоторым углом к поверхности образца. Оттенение металлом может быть либо предварительным, либо последующим. В первом случае оттеняющий слой металла наносят непосредственно на образец, а затем на оттененную поверхность напыляют углерод. Во втором случае уже готовую углеродную реплику оттеняют металлом.

Если оттенение не применяется, то для получения достаточного контраста толщину отпечатка следует увеличить до 200- 300 Å.

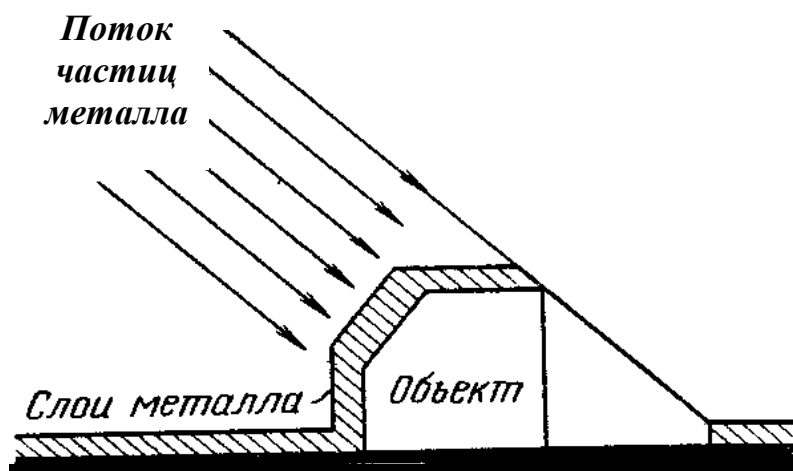


Рисунок 7.2 - Схема оттенения металлом реплики

Наиболее эффективным и широко распространенным методом увеличения контрастности реплик является метод оттенения, который заключается в том, что на исследуемый объект или на его отпечаток в вакууме напыляется слой тяжелого металла под некоторым углом к поверхности. Благодаря наклонному направлению пучка частиц металла оттеняющий слой на объекте напыляется неравномерно. В тех местах, где поверхность объекта находится под прямым углом к направлению потока частиц металла (направлению напыления), образуется слой наибольшей толщины. На поверхности, находящейся под острым углом к направлению пучка, образуется более тонкий слой и, наконец, в местах, находящихся непосредственно за выступом, который защищает их от попадания атомов металла, металлической пленки совершенно не образуется. Благодаря этому создается «тень» более прозрачная для электронов, чем напыленные металлом места. Рассеивающая способность металла значительно больше, чем исследуемого объекта, поэтому незначительные изменения в толщине металлической пленки вызывают заметные изменения в контрастности изображения. В местах «тени», которые лишены металлической пленки, рассеивание электронов будет минимальным, и на экране микроскопа эти участки выглядят наиболее светлыми. Места, покрытые толстым слоем металла, будут темными (рис. 5.2).

Для напыления применяют металлы с большим атомным весом, атомы которых не должны обладать заметной подвижностью по поверхности пленки ни в процессе оттенения, ни при исследовании объекта в электронном микроскопе, где объект может сильно разогреваться. Пленки этих металлов не должны обнаруживать собственной структуры при тех увеличениях микроскопа, которые используются для изучения структуры объекта. Необходимо отметить, что оттенение приводит к некоторому изменению формы и размеров исследуемых деталей поверхности вследствие неравномерной конденсации металла на разных участках объекта. В связи с этим очень важно чтобы, достаточная контрастность оттенения достигалась при наименьшей толщине слоя. Этим требованиям удовлетворяют тяжелые металлы, способные сильно рассеивать электроны, такие, как золото, платина, палладий, уран, хром.

#### 7.5.1. Методика подготовки реплики для электронно-микроскопических исследований

Непосредственное электронно-микроскопическое исследование галогенидосеребряных фотоэмульсионных микрокристаллов затруднено вследствие того, что под действием электронного пучка происходит фотолитическое разрушение галогенида серебра. Поэтому для определения дисперсионных характеристик фотоэмульсий обычно используют метод реплик. Однако перед получением реплики необходимо освободить поверхность микрокристаллов от адсорбированной желатины. Удаление желатины проводят следующим образом: к 1 мл исследуемой эмульсии добавляют 7 мл раствора протеазы (содержащего 0,05 г протеазы) и 12 мл 1 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pH=9-10), нагревают до 60 °С, тщательно перемешивают и выдерживают в течение 24 часов при температуре 60 °С. На этом этапе происходит ферментативное расщепление желатины. После этого сливают маточный раствор, а образовавшийся осадок промывают дистиллированной водой 2-3 раза при температуре 60 °С.

Отмытый осадок диспергируют в дистиллированной воде, наносят дисперсию ровным слоем на предметное стекло и высушивают. Изготовление углеродной реплики проводят при помощи вакуумного универсального поста ВУП-5 методом термического распыления углерода в вакууме. Толщина напыленной углеродной пленки должна составлять не менее 70 нм. После этого про-

водится отделение реплики от стеклянной подложки. Для этого острым скальпелем реплика нарезается на квадраты размером порядка  $3 \times 3$  мм и обрабатывается 10 %-ным раствором плавиковой кислоты.

После отделения реплики от подложки ее два раза промывают дистиллированной водой и удаляют галогенид серебра при помощи 20 %-ного раствора тиосульфата натрия. Затем реплику еще три раза промывают дистиллированной водой и осторожно помещают на медную сетку-подложку для электронно-микроскопических исследований.

## ГЛАВА 8. ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ И ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗЫ ФОТОЭМУЛЬСИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ

### 8.1. Определяемые дисперсионные характеристики микрокристаллов AgHal

Важнейшими характеристиками эмульсионных микрокристаллов AgHal являются гранулометрические характеристики: средний линейный размер; средняя площадь проекции; средний объем; среднеквадратичное отклонение размеров и коэффициент вариации микрокристаллов по размерам. Известно, что основные фотографические характеристики галогенсеребряных эмульсий (светочувствительность, разрешающая способность, частотно-контрастная характеристика, дифракционная эффективность, коэффициент контрастности и пр.) формируются главным образом в зависимости от дисперсности и полидисперсности эмульсионных микрокристаллов.

С другой стороны, исследования процессов кристаллизации фотографических галогенидосеребряных эмульсий, изучение механизма и кинетики этих процессов связаны в основном с изучением изменений дисперсионных характеристик кристаллов. Поэтому методам дисперсионного анализа фотографических эмульсий уделяют особое внимание.

Для точной характеристики дисперсности фотографической эмульсии обычно проводят нахождение кривой распределения микрокристаллов по размеру. Один из наиболее часто используемых для этого методов является микрофотографический. Для проведения исследования используют фотографию эмульсионных МК, полученных с помощью оптического или электронного микроскопа. Измерение размеров микрочастиц на фотографии проводится с помощью линейки.

Для изометрических кристаллов геометрически правильной формы удобной характеристикой, описывающей их линейные размеры, является длина ребра куба или октаэдра. Однако подобный способ измерения перестает работать в случае, если кристаллы AgHal представляют собой частицы неправильной формы (зерна) или пластинчатые МК.

Для пластинчатых микрокристаллов галогенидов серебра характерна анизотропия, а также многообразие форм, поэтому в качестве критериальной характеристики здесь обычно используется понятие об эквивалентном диаметре



больших плоскостей ПМК и о его толщине. Эквивалентным диаметром называют диаметр круга, площадь которого равна площади большой плоскости пластинчатого кристалла. Очевидно, что прямое определение эквивалентного диаметра по изображению МК на фотографии невозможно. Для проведения измерения используют разнообразные косвенные методы. Один из основных заключается в нахождении среднего арифметического между диаметрами вписанной и описанной окружности.

Данный метод хорошо подходит для определения размера гексагональных ПМК, однако при измерении треугольников достаточно трудно подобрать измеряемую характеристику, хорошо соответствующую диаметру круга равной площади. Для упрощения измерения всех кристаллов правильной формы нахождение среднего эквивалентного диаметра проводится одинаковым образом: определяется длина отрезка, опущенного из угла на середину противоположной стороны (см. рис.8.1). Следует принимать во внимание, что при подобном способе измерения для треугольников получается несколько завышенное значение диаметра (примерно на 15 %).

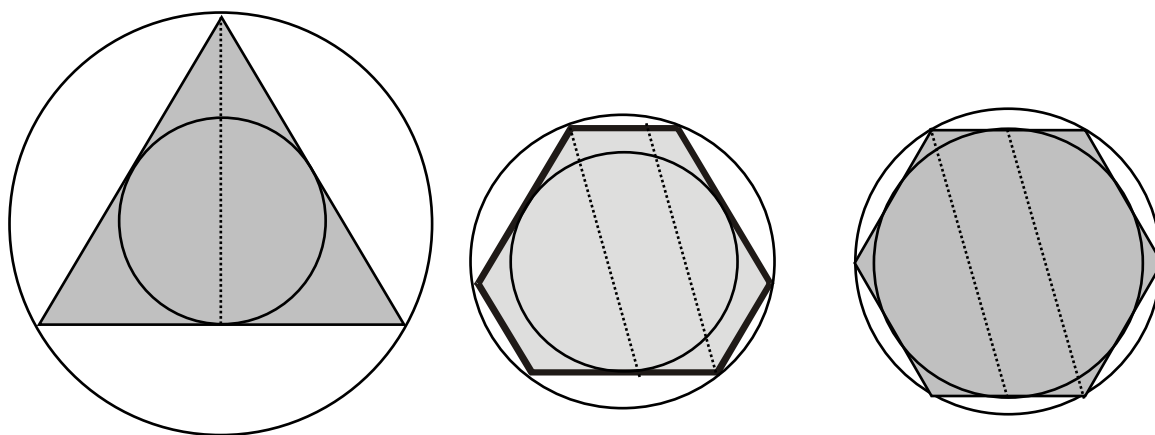


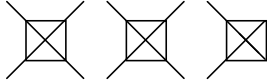
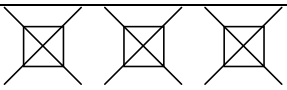
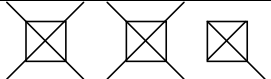
Рисунок 8.1 - Измеряемые характеристики (обозначены пунктиром) при определении среднего эквивалентного диаметра плоских микрокристаллов

## 8.2. Порядок экспериментального определения дисперсионных характеристик

Для определения дисперсионных характеристик микрокристаллов исследуемой фотоэмульсии используют микрофотографию с достаточно большим увеличением так, чтобы средний размер микрокристаллов составлял не менее

10 мм (в случае полидисперсных систем – не менее 20 мм). Измерение ребер или эквивалентного диаметра проводят с помощью линейки с миллиметровыми делениями. Измеренный кристалл помечается для того, чтобы не проводить его измерение дважды. Результат измерения заносится в таблицу, в которой представлены все размерные классы с шагом в 1 мм, соответствующие размерам МК на фотографии. Пример заполнения ячеек таблицы представлен ниже. Следует отметить, что для достоверности определения общее число измеренных кристаллов должно составлять не менее 100 шт.

**Таблица 8.1 - Пример таблицы для регистрации результатов промера микрофотографий**

Размер (длина ребра, эквивалентный диаметр), мм	Количество, шт.	Количество, шт.
1,5	28	
2,5	35	
3,5	27	

Расчет дисперсионных характеристик можно провести вручную или использовать программу "ДиспАнализ-2", оформленную в виде файла электронной таблицы «MS Excel». В соответствующие поля вводят начальное и конечное значение размерного ряда и степень увеличения (размер внутреннего стандарта). Затем производят ввод данных в поля, соответствующие размерным классам. В результате обработки данных получают значения среднего эквивалентного диаметра (средней длины ребра) в мкм, коэффициента вариации по размеру в % и коэффициента кристаллографической однородности в % (если проводился обсчет фотографии с пластинчатыми микрокристаллами). Программа позволяет провести также сопоставление экспериментального распределения по размеру с распределениями по нормальному и логнормальному закону.

При ручном способе обработки данных расчет проводится по следующим формулам:

Для среднего эквивалентного диаметра и дисперсии:

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i \times n_i}{\sum n_i}, \quad (8.1)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2 \times n_i}{\sum n_i} - \bar{d}^2}, \quad (8.2)$$

где  $\bar{d}$  - средний эквивалентный диаметр, мкм

$d_i$  - эквивалентный диаметр отдельного МК, мкм

$n_i$  - подсчитанное число МК определенного размерного класса

Доверительный интервал среднего для доверительной вероятности 95% рассчитывают по формуле:

$$\alpha = \frac{t(P) \times \sigma}{\sqrt{n}}, \quad (8.3)$$

где  $t(P)$  - коэффициент (для доверительной вероятности 95%) имеет значение 1.960

$n$  - подсчитанное число МК.

Коэффициент вариации по размерам вычисляют по формуле:

$$C_v = (\sigma/\bar{d}) \times 100\%. \quad (8.4)$$

Кристаллографическую однородность определяют как:

$$S_T = (S_{T-кр}/S_{общ}) \times 100\%, \quad (8.5)$$

где  $S_{T-кр}$  - суммарная площадь проекций кристаллов одного типа,

$S_{общ}$  - суммарная площадь проекций всех МК.

## ГЛАВА 9. ХИМИЧЕСКАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОЭМУЛЬСИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgHal

### 9.1. Механизм химической сенсibilизации

В технологии производства фотографических материалов синтезированные фотографические эмульсии подвергаются специальной химической обработке, целью которой является увеличение собственной светочувствительности микрокристаллов галогенида серебра (увеличение способности образовывать стабильные центры скрытого изображения под действием светового излучения). Данный эффект может достигаться несколькими методами, к которым относятся химическая сенсibilизация, гиперсенсibilизация и латенсификация. Наиболее традиционным способом и широко применяемым в фотографической практике методом увеличения собственной светочувствительности МК является химическая сенсibilизация (ХС).

По современным представлениям возникновение центров скрытого изображения в микрокристаллах AgHal обусловлено взаимодействием фотоиндуцированных электронов с межузельными ионами серебра на электронных ловушках. При этом эффективность формирования ЦСИ резко возрастает, если удастся предотвратить рекомбинацию фотоэлектронов с генерируемыми одновременно фотодырками. Такое разделение разноименных зарядов может быть достигнуто, если создать на поверхности или в глубине МК специальные центры, акцептирующие либо электроны, либо дырки. Подобными центрами могут быть обычные дефекты кристаллической решетки, т.е. места с нескомпенсированной (избыточной) энергией, прежде всего на поверхности МК AgHal. Однако более эффективно работают центры, создаваемые с помощью инородных по отношению к решетке соединений (несобственных дефектов). Поэтому такие центры называются примесными центрами, а вещества, создающие эти центры, сенсibilизирующими (т.е. увеличивающими чувствительность). Сенсibilизирующие вещества распределяются на МК в виде локальных центров или кластеров и обеспечивают либо концентрирование атомов Ag, образуемых при экспонировании, либо захват фотодырок. Формирование таких центров происходит в процессе ХС фотографических эмульсий. Эмульсии, не подвергнутые ХС, называются примитивными и имеют, как правило, низкую светочувствительность.

Существует три основных вида ХС: сернистая сенсibilизация, золотая сенсibilизация и восстановительная сенсibilизация. Центры, которые образуются в ходе ХС и обеспечивают более эффективное образование СИ, называются центрами химической сенсibilизации (ЦХС). Схема на рисунке 9.1 иллюстрирует механизм образования СИ и основные функции ЦХС. Центры сернистой сенсibilизации и центры сернисто-золотой сенсibilизации обеспечивают поверхностные электронные ловушки, где предпочтительно захватываются фотоэлектроны, и образуются серебряные кластеры (ЦСИ). Важной функцией центров золотой сенсibilизации является увеличение проявляемости маленьких серебряных кластеров за счет внедрения атомов золота в эти кластеры. Функция центров восстановительной сенсibilизации - предотвращать рекомбинацию между фотоэлектронами и положительными дырками путем захвата и дезактивации положительных дырок.

Другими методами управления свойствами примесных центров в МК являются гиперсенсibilизация и латенсификация. Гиперсенсibilизация – это метод обработки полных эмульсионных слоев перед экспонированием светом для улучшения эффективности образования СИ. Латенсификация – метод обработки полных эмульсионных слоев после экспонирования, перед проявлением светом, для того, чтобы увеличить проявляемость субцентров скрытого изображения и маленьких центров скрытого изображения.

#### 9.1.1. Сернистая сенсibilизация

Так как фотографическая желатина практически всегда содержит некоторые соединения серы годные для сернистой сенсibilизации, то можно считать, что этот тип ХС был введен в фотографическую практику еще в 1871, когда Маддокс впервые применил желатину при изготовлении фотоэмульсий.

Из многочисленных сернистых сенсibilизаторов наиболее широко известны тиосульфат и аллилтиомочевина.

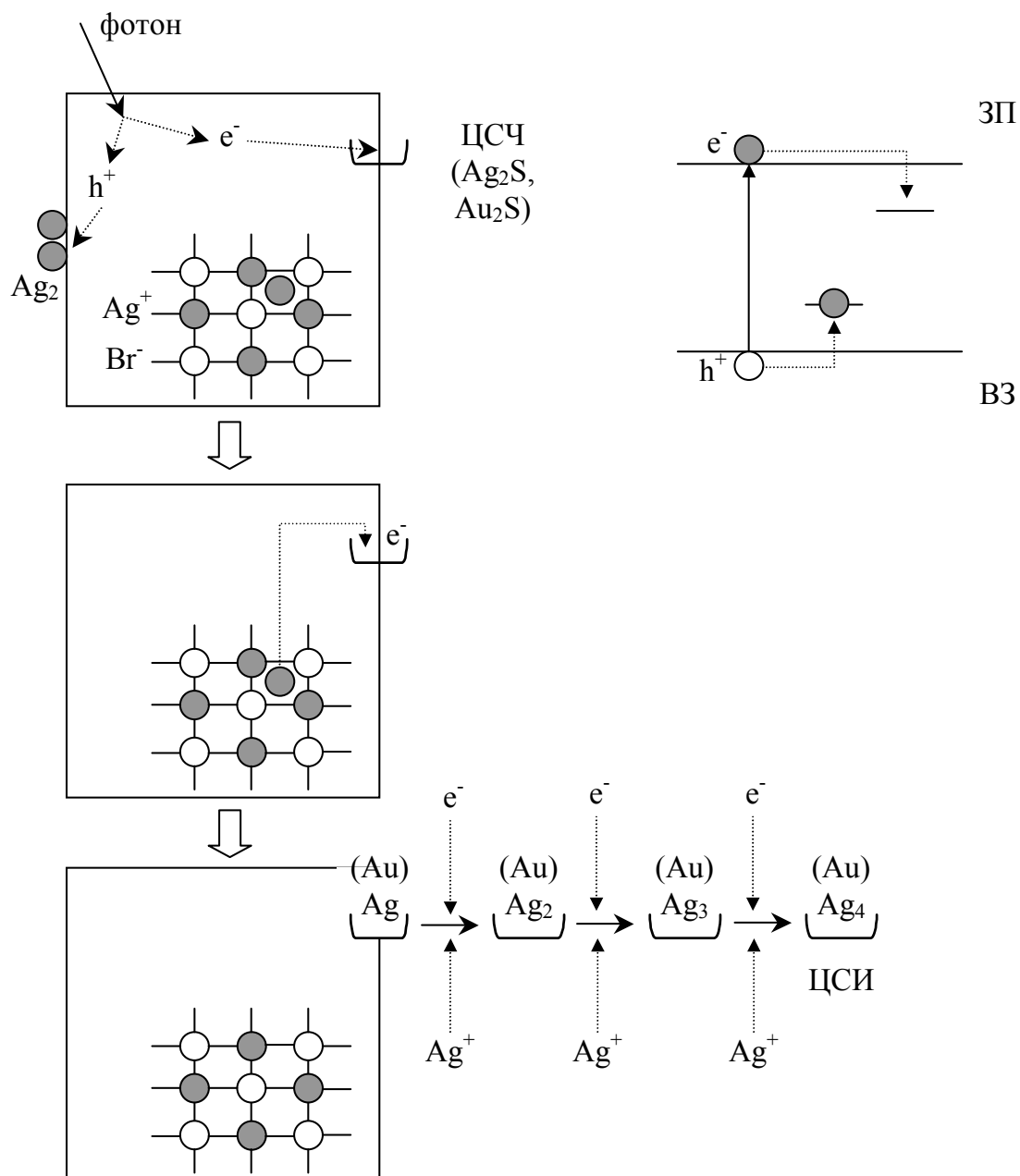
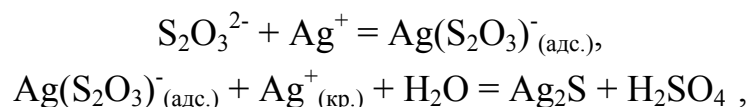


Рисунок 9.1 - Иллюстрация механизма образования ЦСИ на МК AgBr с акцентом на функции центров химической сенсibilизации, где  $e^-$  и  $h^+$  являются фотоэлектроном и положительной дыркой, соответственно и ЗП и ВЗ являются зоной проводимости и валентной зоной. Центры сенсibilизации, захватывающие электроны, состоят из  $Ag_2S$  и/или  $Au_2S$ , тогда как  $Ag_2$  является центром восстановительной сенсibilизации, захватывающим дырки, и самые маленькие ЦСИ состоят из трёх атомов, включая атом золота.

Образующиеся при сернистой сенсibilизации центры состоят из сульфида серебра. Механизм и скорость образования  $Ag_2S$  зависят от многих факторов, включая тип сернистых сенсibilизаторов и огранку эмульсионных МК.

До настоящего времени он все еще не имеет всестороннего объяснения. Наиболее часто для интерпретации данных используют следующую последовательность реакций:



где  $\text{Ag}^+_{(\text{кр.})}$  является межузельным ионом серебра в МК эмульсии  $\text{AgHal}$ .

Функции  $\text{Ag}_2\text{S}$  центров, образованных в ходе сернистой сенсibilизации (т.е. S-центров), в течение длительного времени изучались многочисленными группами исследователей. В настоящее время принято полагать, что S-центры являются мелкими ловушками электронов, на которых происходит преимущественное формирование ЦСИ. Для эффективного образования ЦСИ очень важна оптимизация числа и глубины этих ловушек.

### 9.1.2. Золотая сенсibilизация и золотая латенсификация

Так как основную роль в центрах Au-сенсibilизации играют частицы  $\text{Au}^+$ , основное внимание исследователей было сфокусировано на процессах восстановления  $\text{Au}^{3+}$  до  $\text{Au}^+$  и включению  $\text{Au}^+$  в МК  $\text{AgHal}$ .

Атомы золота в ходе золотой сенсibilизации внедряются в ЦСИ (сродство к электрону золота (2,4 эВ) больше, чем сродство к электрону серебра (1,1 эВ)), что приводит к снижению минимального размера эффективно работающих центров проявления. Потенциал окисления ЦСИ, образующихся в сенсibilизированных золотом эмульсиях, более положителен, чем потенциал окисления ЦСИ в несенсibilизированных, сернисто-сенсibilизированных и восстановительно-сенсibilизированных эмульсиях.

Вторая функция центров Au-сенсibilизации: создание S+Au-центров, которые обладают более выраженными электроноакцепторными свойствами по сравнению с центрами сернистой сенсibilизации.

### 9.1.3. Восстановительная сенсibilизация

Одной из самых важных функций центров восстановительной сенсibilизации (ЦВС) является замедление рекомбинации между фотоэлектронами и дырками за счет захвата и взаимодействия с последними. Было установлено,

что и глубинная чувствительность, и поверхностная чувствительность возрастают при восстановительной сенсibilизации.

Для проведения восстановительной сенсibilизации может быть использован весьма широкий круг реагентов, включая хлорид олова, диметиламиноборан, аминокимометилсульфоновую кислоту (диоксид тиомочевины) и производные гидразина. Выдерживание эмульсий при низких значениях  $pAg$  (серебряное созревание) и в присутствии газообразного водорода может также создавать ЦВС.

ЦВС представляют из себя малые серебряные кластеры, не обладающие способностью инициировать проявление, но ослабляют рекомбинацию. Латенсификация золотом делает проявляемыми маленькие серебряные кластеры, образующиеся при экспонировании. Аналогичным образом ЦВС могут становиться проявляемыми при Au-латенсификации.

Газообразный водород является эффективным сенсibilизатором для полных эмульсионных слоев. Данный специфический метод сенсibilизации называется водородной гиперсенсibilизацией и эффективно протекает в слоях S+Au-сенсibilизированных эмульсий не вызывая образования вуали. Химическая реакция, протекающая в ходе водородной гиперсенсibilизации может быть записана в виде:  $2AgX + H_2 = Ag_2 + 2X^- + 2H^+$

## 9.2. Методика проведения химической сенсibilизации

Для проведения химической сенсibilизации фотографических эмульсий используется установка, представляющая собой термостат, с размещенными под его дном магнитными мешалками.

До начала проведения ХС необходимо:

1. Приготовить подслоированную триацетатную или лавсановую основу размером  $9 \times 12$  см.

2. Приготовить следующие растворы:

- ◆ водно-желатиновый раствор с концентрацией желатины 5%. Для этого навеску желатины залить необходимым количеством воды, и после набухания желатины (20-30 минут при комнатной температуре) растворить ее при нагревании до 40-50 °С. В полученный водно-желатиновый раствор ввести смачиватель для улучшения адгезии слоя



при нанесении его на основу и раствор стабилизатора для прекращения процесса ХС.

- ◆  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствор химического сенсibilизатора ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), используя охлажденную прокипяченную дистиллированную воду.
- ◆ водный 0,04%-ный раствор  $\text{HAuCl}_4$ , либо 0,04 %-ный раствор  $\text{AuSCN}$ , приготовленный смешением эквимольных количеств  $\text{HAuCl}_4$  и  $\text{NH}_4\text{SCN}$

Процесс ХС проводится при неактиничном освещении.

Для изучения кинетики ХС необходимый объем эмульсии (30-50 мл) помещается в емкость, установленную в термостате и выдерживается при заданной температуре (50-60 °С) и перемешивании. После достижения эмульсией температуры необходимой для ХС (термостатирование в течение 15 минут) в эмульсию вводятся растворы реагентов, (соблюдая определенные временные интервалы между введением) в следующей последовательности:

- ◆ раствор антиуалирующего вещества;
- ◆ через 10 минут - свежеприготовленный раствор тиосульфата натрия (или при сенсibilизации некоторых типов галогенсеребряных эмульсий, содержащих иодид серебра, в качестве химического сенсibilизатора, используется водный раствора роданида калия, который вводится в эмульсию одновременно с тиосульфатом натрия);
- ◆ при сернисто-золотой сенсibilизации через определенный промежуток времени после начала ХС - раствор  $\text{HAuCl}_4$ ;
- ◆ при изучении кинетики ХС через равные промежутки времени отбираются пробы эмульсии, содержащие 0,054г серебра, разбавляются водно-желатиновым раствором и равномерно наносятся на сухую поверхность основы, которая предварительно наклеена на влажную стеклянную пластинку, помещенную на поливном столике с горизонтальной поверхностью. Полученные образцы сушатся при 25-35 °С при неактиничном освещении. Полученные таким образом эмульсионные слои имеют нанос серебра 5 г\м.

## ГЛАВА 10. ПОДГОТОВКА ЭМУЛЬСИИ К ПОЛИВУ

Основные характеристики эмульсионных слоев, определяющие фотографические и эксплуатационные свойства фотоматериалов (спектральная и общая светочувствительность, контрастность, широта, возможность получения цветного изображения, структурно-резкостные свойства, прочность и набухаемость слоев, сохраняемость и др.) окончательно закладываются в процессе подготовки эмульсии к нанесению на подложку (техническое название — *полив*).

Операция подготовки к поливу эмульсии или растворов для вспомогательных слоев (в фотопромышленности ее называют *рефонд*) заключается в расплавлении эмульсии и введении добавок. Затем эмульсию фильтруют, термостатируют и подают на поливное устройство.

При создании современных цветных кинофотоматериалов используется широкая номенклатура добавок, выполняющих различные функции. Некоторые вещества, вводимые в эмульсию, влияют не на один, а на несколько ее параметров. Например, растворы многих цветообразующих компонент влияют на вязкость и поверхностное натяжение эмульсии; некоторые пластификаторы обладают свойствами смачивателей.

### 10.1. Добавки, определяющие фотографические, структурно-резкостные свойства и сохраняемость фотоматериалов

К этой группе относятся оптические и химические сенсibilизаторы, цветообразующие компоненты, стабилизаторы, антиокислители, прокрашивающие красители и др.

#### 10.1.1. Стабилизаторы

Стабилизаторы улучшают сохраняемость фотоматериалов. В процессе естественного хранения, как правило, падают светочувствительность и контрастность и растет оптическая плотность вуали (нормальное старение). Это можно интерпретировать как замедленное продолжение в сухом эмульсионном слое процесса химического созревания, приводящее из-за чрезмерной длительности к перерастанию центров светочувствительности в центры вуали. В соответствии с этой схемой для улучшения сохраняемости в эмульсию нужно вводить вещества, препятствующие росту центров светочувствительности — дающие с

ионами недиссоциирующие или малодиссоциирующие соединения. В фотографической практике чаще используются фенилмеркаптотетразол, бензотриазол, 5-нитробензимидазол и др.

Следует отметить, что все известные в настоящее время стабилизаторы, хотя и предотвращают рост вуали, но не обеспечивают сохраняемость светочувствительности и контрастности, а подчас вызывают при хранении их ускоренное снижение.

### 10.1.2. Антиокислители

Антиокислители предохраняют сенсibilизаторы от окисления кислородом воздуха и свободными молекулами брома, находящимися в эмульсии. Естественно, что эти вещества должны быть достаточно сильными восстановителями. В фотографии в качестве антиокислителей сенсibilизаторов в основном используют пирокатехин и  $\alpha$ -нафтол.

### 10.1.3. Прокрашивающие и противоореольные красители

Эти вещества поглощают свет определенного спектрального состава для уменьшения рассеяния света и ореолов отражения. Прокрашивающие красители вводят в эмульсионные и промежуточные слои, противоореольные — в контрслои (часто контрслоем называют противоореольным). Введение этих красителей позволяет существенно улучшить резкость фотографического изображения, разрешающую способность фотоматериала и его частотно-контрастную характеристику.

Обычно в эмульсионный слой вводят прокрашивающий краситель, поглощающий свет, к которому чувствителен этот слой: в синечувствительный — желтый или красный краситель, в зеленочувствительный — пурпурный или красный, в красночувствительный — голубой или зеленый. Светочувствительность эмульсионного слоя после введения в него прокрашивающего красителя снижается.

Прокрашивающие и противоореольные красители не должны влиять на фотографическое изображение — это привело бы к очень значительным искажениям цветопередачи. Поэтому могут быть использованы только такие краси-

тели, которые в процессе обработки обесцвечиваются или вымываются из фотоматериала.

## **10.2. Добавки, формирующие физико-механические свойства фотоматериалов**

К ним относятся дубители, пластификаторы, отбеливатели, матирующие агенты, заменители желатины, антистатики и др.

### 10.2.1. Дубители

Дубители повышают термостойкость (температуру деформации или плавления) и прочность эмульсионных слоев и уменьшают набухаемость за счет образования мостиковых связей между различными группами молекул желатины. Строение межмолекулярных мостиков зависит от образующих их дубящих групп.

Неорганические дубители — соли металлов четвертой группы, в основном хрома и алюминия. Наиболее часто используются хромацетат, хромокалиевые и алюмокалиевые квасцы. Число межмолекулярных мостиков, образующихся при использовании этих веществ, очень велико, поэтому при их введении сильно возрастает вязкость эмульсии (желатинового раствора), что существенно ограничивает допустимую концентрацию этих продуктов. Как правило, они используются в сочетании с органическими дубителями — высокомолекулярными органическими соединениями, позволяющими дубить желатину до требуемого уровня.

«Передубливание» фотографических слоев вызывает повышение хрупкости и сильное замедление проникновения в слои обрабатывающих растворов. Большинство используемых в настоящее время дубителей продолжает воздействовать на желатину в течение длительного времени (эффект последнего задубливания), что приводит к «передубливанию» фотослоев.

### 10.2.2. Пластификаторы

Пластификаторы повышают упругость и эластичность эмульсионных слоев и уменьшают скручиваемость и хрупкость фотоматериалов.

В зависимости от характера воздействия на желатиновые слои, пластифицирующие вещества разделяются на четыре основные группы.

Для многих природных органических соединений том числе и для желатины, пластификатором является вода. Поэтому к первой группе относятся соединения, пластифицирующее действие которых обусловлено их гигроскопическими свойствами — удерживание воды в слое. Некоторые из них — глицерин, этиленгликоль, тетраглицерин — сами по себе пластифицирующими свойствами не обладают. Гликоли, высшие полиэтиленгликоли и полиглицериды менее гигроскопичны, но зато сами пластифицируют желатиновые слои.

Пластификаторы второй группы — поверхностноактивные вещества. Они оказывают влияние на форму макромолекул желатины, изменяя их конфигурацию и способствуя образованию надмолекулярных структур.

Третья группа пластификаторов — высокомолекулярные соединения, образующие эластичные пленки. Для фотоматериалов можно использовать только такие полимеры, которые совместимы с желатиной, а их смесь имеет нужные физико-механические свойства. В кинофотопромышленности применяют поливиниловый спирт и его производные, водорастворимые сополимеры на основе малеинового ангидрида и др. Хорошее пластифицирующее действие оказывают привитые сополимеры желатины. Эти продукты получены за счет привитой сополимеризации к молекулам желатины гомополимера акрилонитрила, метакриловой кислоты и др.

В последнее время все более широкое применение находят пластификаторы четвертой группы — неактивные наполнители, которые не вступают с желатиной в химическое взаимодействие. Эти соединения, как и некоторые пластификаторы третьей группы, часто называют заменителями желатины, так как они вводятся в эмульсионные слои вместо определенной части желатины (заменяют от 10 до 60%). Как неактивные заменители желатины используют водорастворимые сополимеры или мелкодисперсные латексы метаметилметакрилата, бутилакрилата, кремнийорганические соединения и др. Их пластифицирующее действие основано на том, что, внедряясь между молекулами желатины, они препятствуют образованию межмолекулярных связей.

Процесс дубления желатины заключается в образовании внутри- и межмолекулярных связей. Пластификация — обратный процесс, который препятствует образованию прочных межмолекулярных связей. Поэтому при одновре-

менном воздействии дубителей и пластификаторов их эффективность уменьшается, и в связи с этим их в эмульсию вводят не одновременно.

### 10.2.3. Добавки, обеспечивающие оптимальные условия нанесения эмульсии на подложку

К этой группе веществ относятся поверхностно-активные вещества — смачиватели, регуляторы вязкости, пеногасители и др.

Смачиватели необходимы для полива равномерных по ширине, однородных, без локальных нарушений эмульсионных и желатиновых слоев.

Молекулы поверхностно-активных веществ имеют, как правило, линейное строение и обладают свойствами диполей — включают радикалы с полярными гидрофильными и неполярными гидрофобными свойствами. Благодаря этому молекулы обладают способностью адсорбироваться на границах раздела фаз эмульсия — воздух, эмульсия — подложка, снижая поверхностное натяжение жидкости и обеспечивая ее равномерное растекание и смачивание по поверхности подложки.

При производстве кинофотоматериалов используется широкий ассортимент смачивателей из различных классов органических соединений: соли, эфиры, полиглицериды и ангидриды на основе алкенилянтарной, сульфоянтарной и додецилянтарной кислот и др. Свойствами поверхностно-активных веществ обладают многие цветообразующие компоненты и пластификаторы.

Загустители (повышают вязкость желатиновых растворов) — натриевая соль стиромая, карбоксиметилцеллюлоза, сульфополистирол и др.

Пеногасители — метиловый, этиловый и изооктиловый спирты, кремнийорганические соединения типа этилсиликат-40 и др.

## 10.3. Прочие добавки

Вещества, регулирующие рН эмульсии, — лимонная, уксусная и азотная кислоты, сода, щелочи, буферные смеси.

Антиточечные средства — трилон Б, соль Мора, хлорная медь, различные комплексоны.

Вещества, повышающие электропроводность эмульсии, способствуют тем самым снижению статического электричества при движении фотоматериала.

лов. Это  $\text{KNO}_3$ , натриевая соль бензолсульфиновой кислоты (действует и как стабилизатор), смесь одно- и двухзамещенных фосфатов. Применяются и специальные вещества — антистатика, которые вводят в контрслой и верхний защитный слой.

#### **10.4. Нанесение эмульсии на подложку, сушка фотослоев**

Так как фотографические и физико-механические свойства фотоматериалов существенно зависят от толщины и равномерности эмульсионных и вспомогательных слоев, основная технологическая задача операции полива — сформировать фотослой строго определенной толщины, постоянной по длине и ширине рулона, не имеющие к тому же локальных повреждений в виде полос, пены, пятен и др.

Наносимые на основу светочувствительные эмульсии и растворы для вспомогательных слоев содержат всего 6 - 9 % желатины и других растворимых и нерастворимых продуктов. В готовом «сухом» фотоматериале влажность эмульсионных слоев составляет 4 - 6%, т. е. из эмульсии необходимо удалить 85 - 90 % воды. Для этого после полива фотослой охлаждают, и раствор желатины превращается в гель — «студень», а затем его сушат горячим сухим воздухом.

**РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА**

1. Джеймс, Т. Х. Теория фотографического процесса. - Л.: Химия, 1980.
2. Картужанский, А. Л. Химия и физика фотографических процессов/Картужанский А. Л., Красный-Адмони Л. В. – Л.: Химия, 1983.
3. Чибисов, К. В. Общая фотография - М.: Искусство, 1984.
4. Зернов, В. А. Фотографическая сенситометрия. - М.: Искусство, 1980.
5. Редько, А. В. Основы черно-белых и цветных фото процессов.- М.: Искусство, 1980.
6. Шапиро, Б. И. Теоретические начала фотографического процесса. - М.: Эдиториал УСССР, 2000. – 288 с.
7. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. – Москва: Химия, 1982.
8. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/Под ред. С. С. Воюцкого, Р. М. Панич. - М.: Химия, 1974.



**Ларичев Тимофей Альбертович  
Титов Федор Вадимович  
Сечкарев Борис Алексеевич  
Сотникова Лариса Владимировна**

**Массовая кристаллизация  
и определение дисперсионных характеристик  
микрочастиц галогенидов серебра**

**Учебное пособие**

Редактор: З. А. Кунашева

Подписано к печати 02.02.2004. Формат 60×84  $\frac{1}{16}$ . Бумага офсетная №1. Печать офсетная.

Печ. л. 5,5. Тираж 300 экз. Заказ №

---

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет». 650043, Кемерово, ул. Красная, 6.  
Отпечатано в типографии издательства «Кузбассвуиздат». 650043, Кемерово, ул. Ермака, 7.