

УДК 77.021.112 : 771.537.31

В. К. Калентьев, Б. Г. Хаятов, Ю. А. Бреслав,
Р. И. Крикуненко

ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ОДНОРОДНЫМИ Т-КРИСТАЛЛАМИ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА (ОБЗОР).

V. ИСТОРИЧЕСКАЯ РЕТРОСПЕКТИВА СИНТЕЗА Т – КРИСТАЛЛОВ НА ЗАРОДЫШАХ ИОДИДА СЕРЕБРА

Ключевые слова: плоские микрокристаллы (Т-кристаллы), фотографическая эмульсия, галогениды серебра(I), спектральная сенсibilизация, химическая сенсibilизация, однородные микрокристаллы, механизм кристаллизации..

Проведен ретроспективный анализ основных направлений исследований и технологических разработок, связанных с изучением плоских микрокристаллов галогенидов серебра(I) AgHal и развитием технологии их синтеза. Рассмотрена также специфика химической сенсibilизации плоских микрокристаллов и её связь со спектральной сенсibilизацией..

Keywords: plane micro-crystals (T-crystals), photographic emulsion, silver halides, spectral sensitisation, chemical sensitisation, homogeneous micro-crystals, mechanism of crystallization.

The retrospective analysis of main routes of researches and the technologies connected with research of plane micro-crystals of silver(I) halides AgHal and technology of their synthesis. Specificity of a chemical sensitisation of plane micro-crystals and its communication with a spectral sensitisation has been considered, too.

Схемы Ричарда Даубендика (Компания Eastmen Kodak)

Р. Даубендик с соавторами пытался усовершенствовать метод Т. Матернегена и всё это протекало на фоне массивной патентной атаки Кодак по патентованию плоских Т-кристаллов, синтезированных различными другими методами. Так что Кодак пытался «застолбить» все методы синтеза Т-кристаллов и исключительно прерогативу Кодака использовать Т-кристаллы.

В 1978 г. Р. Даубендик публикует доклад [1], в котором рассматриваются теоретические основы синтеза микрокристаллов AgI. Прежде всего, он устанавливает зависимость дисперсионных характеристик и кристаллографической структуры микрокристаллов AgI от величины рAg при их двухструйном синтезе. Аналогичные работы проводились Ю. Бреславом с соавторами [2]. В табл. 1 приведены полученные Р. Даубендиком результаты.

Как следовало ожидать, дисперсионные характеристики микрокристаллов AgI зависят от растворимости иодида серебра, и это показано на рис. 1.

Кроме того, Р. Даубендик показал, что при рAg=1,5 образуются неправильной формы пластинчатые микрокристаллы AgI, тогда как при рAg=13,5 образуются «друзы». При рAg=12,5 образуются только гексагональные бипирамиды, а при рAg=6,5 наблюдаются пирамиды и бипирамиды.

Далее, Р. Даубендик рассматривает очень важный вопрос об Оствальдовском созревании микрокристаллов AgI. Прежде всего Оствальдовское созревание имеет место в самом процессе двухструйной кристаллизации AgI. Он показал, что число частиц AgI уменьшается в 2-3 раза от начала кристаллизации к её концу, что демонстрируется в таблице 2.

Таблица 1 - Влияние величины рAg на дисперсионные характеристики микрокристаллов AgI. Двухструйное осаждение в водно-желатиновом растворе при 35°C и рН=6,0

рAg осаждения	Средний диаметр – d, нм	Ширина распределения, нм	Средний объём – d^3 , нм ³ × 10 ⁻³
13,5	172	41	580
12,5	90	13	77
11,5	42	6	7,6
10,5	45	7	9,7
9,5	52	7	14
8,5	50	6	13
8,5*	44	7	9,3
7,5	56	12	19
6,5	42	9	8,8
5,5	30	10	3,5
4,5	29	9	3,2
3,5	31	11	4,4
2,5	85	47	120
1,5	190	41	780

*Контроль воспроизводимости

Эти результаты показывают, что скорость растворения частиц больше, чем скорость поступления реагентов. Автор полагает, что при двухструйном введении 2,5 М растворов AgNO₃ и NaI требуется немедленное разбавление в 10⁸ раз, чтобы добиться полностью однородного распределения ионов Ag⁺ и I⁻ при рAg=8. Столь совершенное перемешивание недостижимо. Поэтому в местах введения растворов образуются новые ядра, но они быстро растворяются в процессе Оствальдовского созревания. Однако, чем совершеннее перемешиваю-

щее устройство, тем выше однородность микрокристаллов по размерам, структуре и габитусу.

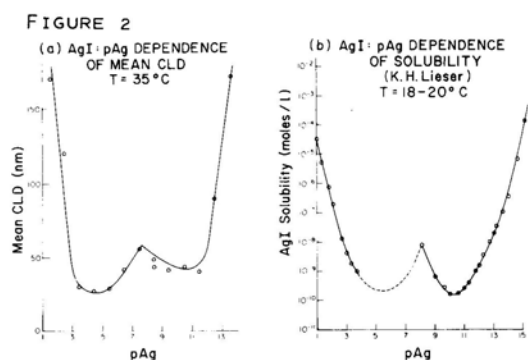


Рис. 1 - Зависимость среднего диаметра микрокристаллов AgI от pAg (a) и зависимость растворимости AgI от pAg (b)

Таблица 2 - Зависимость размера, ширины распределения по размерам и числа частиц AgI при двухструйном осаждении в водно-желатиновом растворе при 35°C

pAg	Число молей образующегося AgI	Средний диаметр микрокристаллов AgI - d (нм)	Ширина распределения (нм)	Моли AgI/d ³ × 10 ⁷ (*)
6,5	0,0325	46	9	3,04
6,5	0,259	105	12	2,12
6,5	1,00	183	17	1,61
8,0	0,255	45	7	26,8
8,0	0,860	87	8	12,6
8,0	1,37	107	8	11,0
8,0	2,04	129	10	9,4
8,0	2,91	147	11	9,5
8,0	4,0	166	12	9,3
12,5	0,099	62	4	4,14
12,5	0,273	86	5	4,24
12,5	0,488	118	6	2,96
12,5	1,807	199	8	2,36

(*) Величина Моли AgI/d³ × 10⁷ пропорциональна числу частиц AgI, но абсолютная величина числа частиц не рассчитана из-за отсутствия значения плотности AgI для исследованных структур микрокристаллов

Фактически, Даубендик повторяет технологию Матернегена в патенте [3], хотя и вносит некоторые изменения, на которых мы остановимся. Для того чтобы получить мелкие (0,02 м) ядра AgI Даубендик применяет большие разбавления при двухструйной кристаллизации. Чтобы сконцентрировать зародышевую эмульсию он предлагает применить ультрафильтрацию (Mignot US pat. 4 334 012).

Матернеген то предлагает поддерживать постоянную скорость подачи реагентов для двухструйного синтеза Т-кристаллов AgBr, то предлагает ускорять её по определённому алгоритму. Даубендик предлагает ускорять подачу реагентов, справедливо полагая, что это укорачивает процесс и приводит к более монодисперсной эмульсии.

Даубендик обращает особое внимание на конструкцию перемешивающих устройств, ссылаясь на публикации [4-7]. Он также отмечает, что применение аммиака как растворителя нежелательно, предпочтительно проводить кристаллизацию в нейтральной среде. Для Оствальдовского созревания можно применять тиоцианаты (NH₄SCN) в концентрациях 0,1-20 г/моль Ag.

Ниже приводятся примеры синтезов Даубендика с соавторами.

Пример 1 - Эмульсия 1 (по изобретению [4])

Диаметр зародышей β-AgI d=0,025 м; концентрация β-AgI после окончания зародышеобразования 0,73 × 10⁻³ моль/л

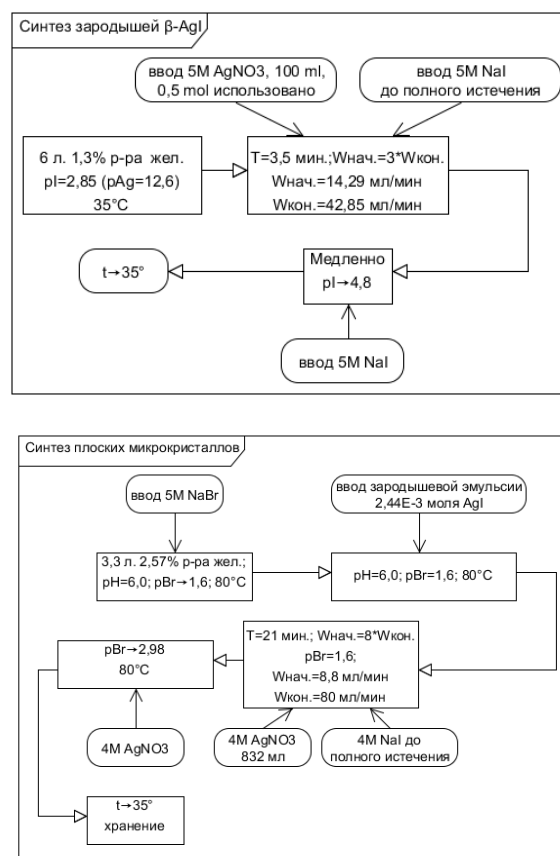


Рис. 2 демонстрирует полученные Т-кристаллы.

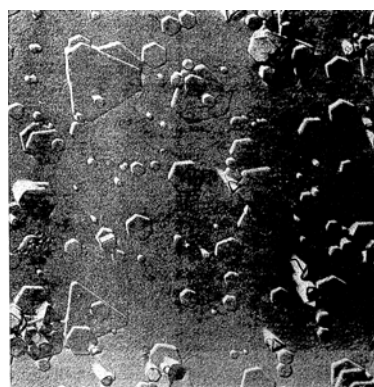


Рис. 2 - Электронная микрофотография микрокристаллов, полученных по схеме примера 1 - эмульсия 1 [4]

Пример 1 – Эмульсия 2 (контрольная). Диаметр зародышей β -AgI $d=0,025\mu$; концентрация β -AgI после окончания зародышеобразования 5×10^{-3} моль/л

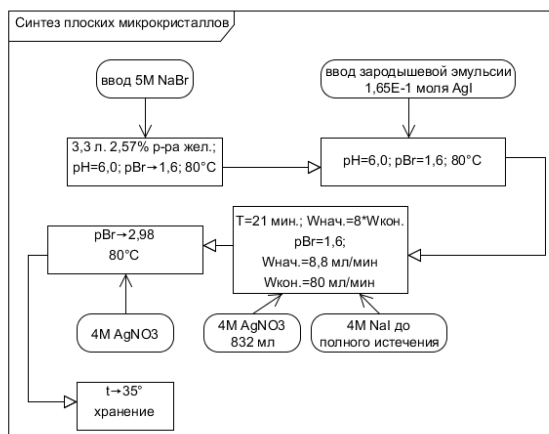
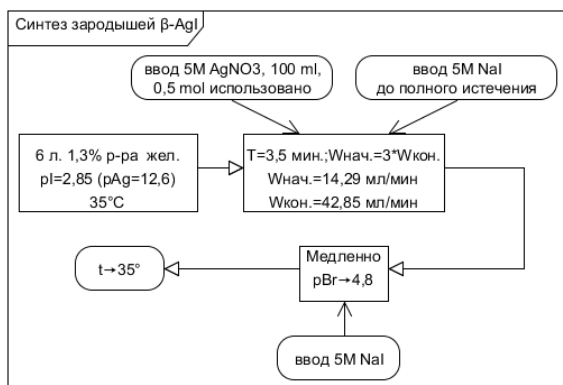


Рис. 3 демонстрирует полученные Т-кристаллы.

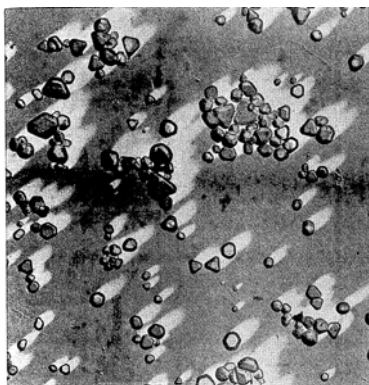


Рис. 3 - Электронная микрофотография микрокристаллов, полученных по схеме примера 1 – эмульсия 2 [1]

Пример 1 - Эмульсия 3 (по изобретению [1])
Диаметр зародышей β -AgI $d=0,061 \mu$; концентрация β -AgI после окончания зародышеобразования $0,73 \times 10^{-3}$ моль/л

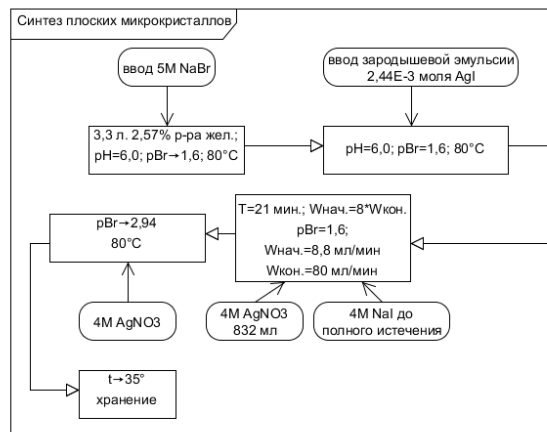
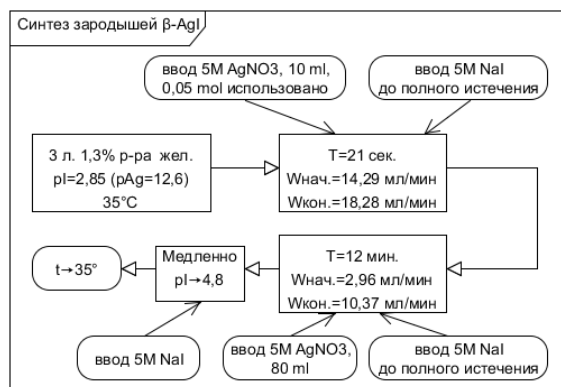


Рис. 4 демонстрирует полученные Т-кристаллы

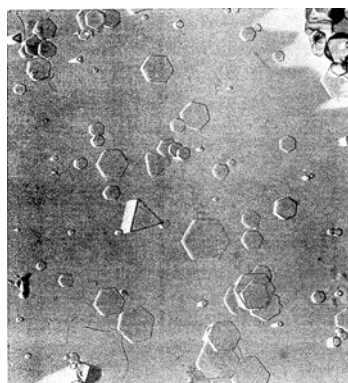


Рис. 4 - Электронная микрофотография микрокристаллов, полученных по схеме примера 1 – эмульсия 3 [1]

Таблица 3 - Сравнение эмульсий 1-3

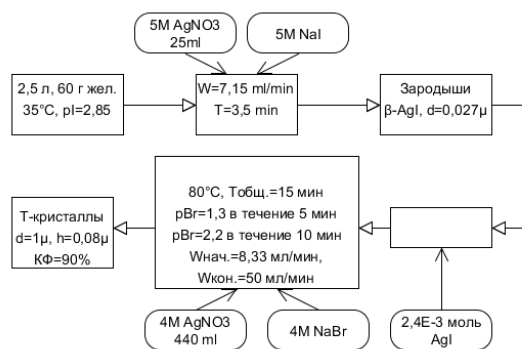
№	Нач. конц. AgI, моль/л	d (μ)	H (μ)	AR	% Т-крист	d β-AgI (μ)
1	7×10^{-4}	1,0	0,06	19,5	89	0,025
2	5×10^{-2}	0,5	0,35	1,8	-	0,025
3	7×10^{-4}	1,0	0,06	17,3	82	0,061

Вывод: Эффективность образования плоских микрокристаллов:
- мало зависит от начального размера зародышей в пределах $0,025 - 0,10 \mu$

- сильно зависит от начальной концентрации частиц иодида перед началом двухструйного сливания – чем больше концентрация, тем толще кристаллы.

Следует заметить, что кристаллографическая однородность Т-кристаллов, полученных Даубендиком, существенно хуже, чем синтезированных Матернегеном.

В последней публикации Даубендика [11] приводится технология синтеза прямопозитивных эмульсий с использованием ядер иодида серебра для эпитаксиального роста Т-кристаллов AgBr.



Начиная с 1982 года, публикации по рассматриваемой теме прекращены и Кодаком и Циба-Гайги. Как можно судить по последующим публикациям Т. Матернегена [9] и Р. Даубендика [10] метод эпитаксиального роста Т-кристаллов на зародышах иодида серебра больше не использовался в технологической практике и был заменён другими более совершенными методами.

Обсуждение и выводы

Синтез Т-кристаллов на зародышах иодида серебра являлся одним из альтернативных методов, возникших в процессе поиска оптимальной технологии получения плоских микрокристаллов в конце 1970-х и начале 1980-х годов. Этот способ синтеза обладает рядом недостатков:

- Многостадийность и необходимость иметь несколько аппаратов синтеза,
- Недостаточная воспроизводимость стадии образования зародышей из-за низкой растворимости иодида серебра,
- Метод не позволил синтезировать Т-кристаллы с сумарным C_V менее 40%, тогда как другие позже возникшие методы позволили достигать 20% и даже 10-12% ,
- Не удалось достигнуть удовлетворительной кристаллографической однородности – в по-

пуляции наблюдались треугольные, шестиугольные, трапециевидные и др. формы микрокристаллов, и этот недостаток присущ применяемому методу,

- Невысокий удельный съём галогенида серебра с объёма аппарата (г. Ag/м³),
- Трудности в регулировании галогенидного состава растущих Т-кристаллов AgBr , так как концентрация и место введения иодида серебра исходно детерминированы самим методом синтеза.

В начале 1980-х был найден метод прямой одностадийной контролируемой кристаллизации Т-кристаллов [2], гибкий, технологичный и экономичный, и метод синтеза Т-кристаллов на зародышах иодида серебра отошёл в историю.

Несмотря на перечисленные недостатки эпитаксиального метода синтеза отечественные предприятия по настоящее время используют метод синтеза Т-кристаллов на зародышах иодида серебра для производства ряда фотографических эмульсий.

Настоящая статья подготовлена в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 218 от 09.04.2010 при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (договор № 13G25.00.75).

Литература

1. *Daubendiek R.L.* AgI precipitations: effects of pAg on crystal growth. Intern. Congress PST. 1978. Rochester. P. 140-143.
2. *Бреслав, Ю.А.* Синтез и свойства плоских микрокристаллов галогенидов серебра Ю.А.Бреслав, В.В.Пейсахов, Л.Я.Каплун// Успехи научной фотограф. 1986. Т. 24. С. 3-46.
3. *Daubendiek R.L. , Strong R.W.* Process for the preparation of high aspect ratio silver bromide emulsion. US pat. 4414310. 1983.
4. *Frame G.F. et al.* US pat. 3415650 , Method of making fine, uniform silver halide grains. 1968.
5. *Porter H.D.* US pat. 3785777. Apparatus for uniform preparation of silver halide grains. 1974.
6. *Finnicum L.T.* US pat. 4147551. Process for photographic emulsion precipitation in a recycle stream. 1979.
7. *Verhille K.E. et al.* US pat. 4171224. Method and apparatus suitable for the preparation of AgHal-emulsions. 1979.
8. *Daubendiek R.L.* GB pat. 2110831A. Direct positive photographic elements. 1982.
9. *Maternaghen T.J.* EPA 0445444A. 1990.
10. *Daubendiek R.L.* US pats. 5576171, 5582965, 5641618, 5691127, 5837439; EPA 0699944A1, 0699946, 0699948, 0699949, 0699950, 0699951
11. *Daubendiek R.L.* GB pat. 2110831A. Direct positive photographic elements.

© **В. К. Калентьев** – к.т.н., с.н.с., доцент каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, kalentiev@kstu.ru, **Б. Г. Хаятов** – инженер ООО «НПП «Тасма»; **Ю. А. Бреслав** – д.т.н., профессор, научный консультант ООО «НПП «Тасма»; **Р. И. Крикуненко** - к.х.н., доцент каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ.