

Министерство образования и науки Российской Федерации
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Е.Н. ДЕНЕЖКИН

КИНОФОТОПРОЦЕССЫ И МАТЕРИАЛЫ

Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

НОВОСИБИРСК
2010

ББК 85.16 : 37.93я73

Д 33

Рецензенты:

В.Г. Нечаев, канд. техн. наук, доц.;

В.В. Давыдков, канд. пед. наук, доц.

Денежкин Е.Н.

Д 33

Кинофотопроцессы и материалы : учеб. пособие. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2010. – 107 с.

ISBN 978-5-7782-1333-3

В данном учебном пособии рассмотрены теоретические вопросы фотографической регистрации изображений с использованием современных материалов на основе галогенидов серебра. Особое внимание уделено сенситометрическим и структурным характеристикам фотослоев. Проанализированы основные факторы, влияющие на качество конечного изображения. Приведены рекомендации по практической работе с фотоматериалами.

Пособие предназначено для студентов дневного и заочного отделений, обучающихся по специальности «Кинооператорство», а также для всех, кто интересуется теорией и практикой фотографии.

Работа подготовлена на кафедре
оптических информационных технологий

ББК 85.16 : 37.93я73

ISBN 978-5-7782-1333-3

© Денежкин Е.Н., 2010

© Новосибирский государственный
технический университет, 2010

ВВЕДЕНИЕ

Жизнь современного человека трудно представить себе без фотографии. Кроме широкого применения в быту она незаменима в медицине и искусстве, при исследовании космоса и мирового океана, в полиграфии и географии, физике и биологии.

В большой степени качество изображения зависит от того, правильно ли выбран тип фотоматериала для решения той или иной задачи, соответствуют ли условия его экспонирования и обработки рекомендациям для данного материала. Оптимальный же выбор может быть сделан только на основе некоторой информации о существующих материалах и процессах их обработки.

Во всех случаях наблюдаемое фотоизображение является результатом воздействия на фотоматериал падающего света. Поглощаемая энергия света идет на все физико-химические преобразования исходного фотоматериала. Свет – основной источник информации, получаемой человеком через органы зрения.

Прежде чем перейти непосредственно к фотопроцессам, рассмотрим основные свойства света и вспомним некоторые из его количественных характеристик.

Современные представления о природе света сформулированы уже в 1930-х годах в рамках квантовой термодинамики. Главное в них то, что свет обладает одновременно корпускулярными и волновыми свойствами. Одни явления (дифракция, интерференция, дисперсия, поляризация) можно объяснить исходя из волновых представлений. Другие (испускание и поглощение) хорошо согласуются с корпускулярными свойствами.

Свет оказывает воздействия на тела благодаря переносимой им энергии, и воздействие тем больше, чем больше энергия. Для измерения энергии существует две системы – энергетическая и фотометрическая.

Энергетическая система учитывает энергию излучения во всем диапазоне длин волн и выражается в единицах энергетической мощности – ваттах (Вт).

Фотометрическая система, принятая в фотографии, оперирует только с видимым излучением, оценивая его по воздействию на зрительный аппарат человека. Это воздействие зависит не только от общего количества световой энергии, но и от длины волны. Так, для человеческого глаза наибольшей степенью воздействия (наибольшей относительной видимостью) обладает зеленое излучение с длиной волны $\lambda = 556$ нм. Действие света в выбранном направлении характеризуется величиной *светового потока* (Φ) – световой энергией, проходящей через некоторую поверхность в единицу времени. Распределение светового потока в трехмерном пространстве можно охарактеризовать через понятие *телесного угла* (Ω). Единица телесного угла – *стерадиан* – телесный угол, вырезающий на сфере площадь, равную квадрату радиуса.

Созданный источником света в телесном угле световой поток называют *силой света* (I). Он связан с уже известными величинами ($I = \Phi/\Omega$) и характеризует мощность источника света.

Главная величина, характеризующая действие света на окружающие предметы – *освещенность* (E). Она равна отношению светового потока, падающего на некоторый участок поверхности, к площади этого участка: $E = \Phi/S$.

Освещенность поверхности, создаваемая точечным источником, прямо пропорциональна силе света источника и обратно пропорциональна квадрату расстояния от источника до поверхности:

$$E = \frac{I^2}{R} \cos \alpha ,$$

где α – угол падения лучей на поверхность. Общая освещенность, создаваемая несколькими источниками, равна сумме освещенностей, создаваемых каждым из них в отдельности.

Непосредственно со свойствами фотоматериалов связана такая характеристика, как *экспозиция*, или *количество освещения* (H) – произведение освещенности (E) на время освещения (экспозиции) t : $H = E \cdot t$.

По мере необходимости мы будем рассматривать и другие энергетические характеристики света.

Предположим, что источник излучения испускает во все стороны лучи света, каждый из которых движется равномерно и прямолинейно,

пока не встречает препятствия. Препятствие может оказаться прозрачным, и тогда луч продолжает свое распространение, но изменяет направление своего распространения. Данное явление называется *преломлением света*. Величина отклонения луча не произвольна, а связана с так называемым *показателем преломления среды* (n).

Закон преломления при этом выглядит так:

$$n_1 \sin(i) = n_2 \sin(i'),$$

где n_1, n_2 – показатели преломления первой и второй сред соответственно; i, i' – углы падения и преломления.

Рассматривая переход из вакуума ($n_1 = 1$) в любую другую оптическую среду, можно экспериментально определять показатель преломления:

$$n_2 = \frac{\sin(i)}{\sin(i')} n_1.$$

А поскольку закон этот справедлив для любой пары оптических сред, то показатель преломления – величина постоянная, и знание ее позволяет управлять процессом преломления.

Строго говоря, чистое преломление света имеет место только в теории. На практике даже самая «идеальная» оптическая среда поглощает свет, благодаря чему всегда проходящий (и отраженный) свет слабее падающего.

Степень этого ослабления характеризует *оптическая плотность* (D):

$$D = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi_{\text{пр}}},$$

где Φ_0 – падающий световой поток,

$\Phi_{\text{пр}}$ – прошедший световой поток.

Более подробно эту величину рассмотрим далее, пока же отметим ряд полезных свойств:

- при наложении поглощающих пластинок их оптические плотности складываются, т. е. оптическая плотность аддитивна;
- оптическая плотность пропорциональна концентрации поглощающего вещества;
- зрительное впечатление от почернения или окраски пропорционально оптической плотности.

Необходимо напомнить и о том, что излучения с различными длинами волн имеют различные коэффициенты преломления. Это называется *дисперсией света*, и для нее действует закономерность: чем больше длина волны излучения, тем меньше коэффициент преломления, а следовательно, и угол отклонения луча света при прохождении границы двух сред. Данное явление сказывается и в рассеянии света.

Если встреченное препятствие – непрозрачное, то в зависимости от свойств поверхности в той или иной степени происходит поглощение света и его отражение. Наибольшие потери вызывает именно отражение, которое подчиняется известному *закону отражения*: угол падения луча на поверхность равен углу отражения от поверхности. Данное утверждение справедливо лишь для идеальной плоской зеркальной поверхности. У подавляющего большинства окружающих предметов поверхность более или менее неровная, шероховатая. Попадая на микрочастицы зеркальной поверхности, разные лучи отражаются под разными углами. Это так называемое *рассеянное*, или *диффузное, отражение* (в отличие от зеркального). Именно оно делает возможным наблюдение любого объекта с разных направлений, а не только со стороны источника освещения. Характеристикой рассеивающей способности поверхности служит специальный график – *индикатриса рассеяния*, показывающий, какая часть света отражается под тем или иным углом.

Наконец, нельзя не остановиться на таких явлениях, как интерференция, дифракция и поляризация света, которые обусловлены волновой природой света.

Интерференция – сложение двух волн, вследствие которого результирующие колебания усиливаются или ослабляются. Так, при прохождении световых волн через тонкие пленки складываются волны, отражающиеся от внутренней и наружной поверхностей пленки. Если толщина пленки соответствует целому числу длин волн, то волна усиливается, если нечетному числу полуволн – ослабляется. Это явление положено в основу просветления оптики, позволяющего значительно снизить потери света, но также существенно снижающего цветопередачу.

Дифракция – огибание волнами препятствий, размер которых соизмерим с длиной волны. Ее приходится учитывать при определении разрешающей способности, т. е. минимальных размеров объекта, которые могут быть различимы. В рассеянии света тоже сказывается ди-

фракция, особенно в цветной фотографии, что приводит к появлению цветных ореолов.

Поляризация – выделение световых волн, колебания которых происходят только в определенных плоскостях, лежащих в направлении их распространения. Естественный (белый) свет, испускаемый большинством источников света, содержит колебания во всех плоскостях. При отражении, преломлении и т. д. может быть нарушена равномерность этого распределения, т. е. выделяются волны в определенных плоскостях, свет становится поляризованным. Обычно свет поляризуется при прохождении некоторых анизотропных сред, в которых физические свойства зависят от направления (кристаллы турмалина, герпатита и пр.). Данное явление применяют при изготовлении поляроидов (поляризационных светофильтров), позволяющих частично или полностью устранить блики от гладких поверхностей, особенно от стекла. Степень ослабления бликов зависит лишь от угла поворота поляроида относительно оптической оси объектива.

Глава 1

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Все фоточувствительные материалы можно разделить на две большие группы по типу используемых слоев: серебряные светочувствительные слои (на солях серебра) и несеребряные (все остальные). Последние могут содержать совершенно разнородные светочувствительные элементы. Справедливости ради надо отметить, что несеребряная фотография существует столько же, сколько фотография вообще. Так, первое фотоизображение, полученное Ж.Н. Ньепсом в 1826 году, представляло собой рельеф на слое неких углеводов. И только примерно через 10 лет в поисках более светочувствительных веществ обратились к солям серебра. Именно они с тех пор и до настоящего времени являются основным компонентом большинства фотоматериалов.

Светочувствительные слои данного типа, как черно-белые, так и цветные, состоят из затвердевшей взвеси мельчайших (обычно $< 1 \mu\text{м}$) кристаллов галогенидов серебра в желатине. Под галогенидами серебра подразумеваются все соли серебра с общей формулой AgHal , т. е. содержащие один атом серебра и один атом галогена. Но в качестве галогена могут выступать четыре элемента: фтор, хлор, бром и йод. Столько же и солей, причем все они светочувствительны, но не все практически пригодны. Так, AgF неустойчив, легко вступает в реакции с окружающей средой, плохо хранится. В то же время AgI трудно растворим, причем настолько, что даже отфиксировать его почти невозможно. Реально пригодны к использованию лишь хлорид серебра (AgCl) и бромид серебра (AgBr), но первый из них вследствие меньшей чувствительности почти не используется в чистом виде. Основное вещество для фотографии – AgBr , в чистом виде или с добавлением хлорида или/и йодида. Йодид повышает чувствительность при введении в виде легирующих микродобавок.

Хлорид и бромид серебра (а также иодид в небольших количествах) настолько хорошо совместимы, что позволяют получить смешанные однородные кристаллы при любом соотношении. Поэтому, говоря о галогенидах серебра, мы будем подразумевать бромид (если специально не оговорены другие варианты).

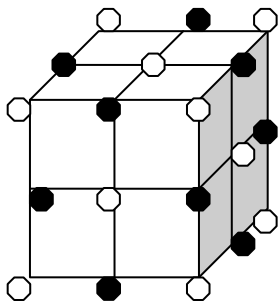


Рис. 1.1

В твердом состоянии все галогениды серебра – ионные кристаллы, т. е. их кристаллическая решетка (рис. 1.1) образована правильным чередованием катионов серебра (Ag^+) и анионов галогена (Hal^-), которые удерживаются на своих местах электрическими силами притяжения разноименных зарядов.

Решетка галогенида серебра – простейшая из возможных – кубического типа (как у поваренной соли). Ионы в ней расположены по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Расстояние между парой соседних ионов одинаково по всем направлениям и составляет приблизительно $2,88 \text{ \AA}$ для AgBr и $2,77 \text{ \AA}$ для AgCl .

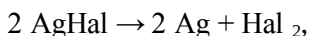
Совершенство кристаллической решетки, когда каждый ион имеет соседа, с которым плотно связан, определяет химическую устойчивость кристаллов галогенидов серебра. Реальный кристалл не настолько совершенен, так как содержит огромное количество нарушений упорядоченного строения, что облегчает разрушение решетки. Галогенид при этом участвует во множестве химических реакций, из которых практический интерес представляют три важнейших процесса:

- частичные превращения в кристалле под действием света;
- проявление экспонированных материалов;
- фиксирование проявленных материалов.

Именно в таком порядке мы их коротко рассмотрим.

Реакции под действием света

Разложение кристаллов протекает трудно и требует значительной затраты энергии извне. Один из источников требуемой энергии – свет, поглощенный кристаллом. При этом происходит реакция:

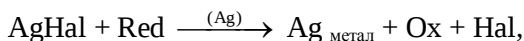


причем серебро остается в кристалле, а галоген выходит в окружающее пространство. На начальных стадиях разложения серебро собирается в малые частицы в отдельных точках кристалла, и лишь при сильном экспонировании (или тепловом воздействии) наблюдается сплошной переход соли серебра в металл. Это требует столь большого количества энергии, что если бы получение серебряного изображения достигалось лишь непосредственно за счет света, без помощи химических реакций, то фотография никогда не приобрела бы практического значения.

Реально же при практически доступных величинах экспозиции происходящие в кристалле изменения не доступны наблюдателю, так как представляют собой небольшое количество атомов серебра, называемое *скрытым изображением*. Тем самым подчеркивается, что обнаруживает оно себя не впрямую, а лишь своей способностью вызвать образование видимого изображения, т. е. предшествовать ему. Эти немногие атомы служат катализатором восстановления всего кристалла, облегчая проявителю определение экспонированных и неэкспонированных кристаллов в эмульсии. Строго говоря, скрытое изображение, состоящее из атомов серебра, металлом не является, так как отсутствует металлическая решетка, металлическая проводимость и другие свойства. Это так называемые *кластеры* – малые группы атомов, в которых каждый атом в целом и его электроны не до конца потеряли свою индивидуальность.

Проявление

Сущность проявления состоит в восстановлении ионов Ag^+ из решетки микрокристаллов AgHal до состояния металлического Ag с помощью специально выбранных реагентов – проявляющих веществ. Они передают электроны ионам Ag^+ , выступающим в роли окислителей проявляющего вещества. Передача происходит преимущественно на тех микрокристаллах, которые подверглись экспонированию и уже содержат малые частицы серебра. Происходящая при этом реакция схематически записывается в следующем виде:



где Red – проявляющее вещество в активной восстановленной форме;

Ox – оно же в окисленной форме; индекс (Ag) указывает на участие в реакции уже имеющегося серебра скрытого изображения.

Чем сильнее экспонирован данный участок эмульсии, тем больше в нем микрокристаллов с частицами Ag, тем интенсивнее идет проявление и тем больше образуется на данном участке проявленного металлического серебра. Для наблюдателя же это определяет степень почернения.

Неизбежен вопрос: каким *требованиям* должно удовлетворять вещество, чтобы использовать его в качестве проявляющего вещества? Приведем главные из них.

1. Восстановительная способность, т. е. способность отдавать электроны другим веществам (окислителям).

2. Избирательность проявления, т. е. свойство восстанавливать (проявлять) галогенид в присутствии центров скрытого изображения, и отсутствие восстановительной способности (или малая способность) по отношению к галогениду серебра на неэкспонированном участке.

3. Растворимость в водных растворах.

В большей или меньшей степени этим требованиям удовлетворяет целый ряд веществ: фенидон, гидрохинон, метол, амидол, глицин, аду-рол и др.

Помимо проявляющих веществ в состав проявляющих растворов входят другие вещества, помогающие управлять процессом проявления (об этом позднее).

Фиксирование проявленных материалов

До тех пор, пока в проявленном материале содержится галогенид серебра, сохраняется его способность воспринимать любые факторы, сопровождающиеся подводом энергии (засветка, нагрев и др.), что приводит к постепенному потемнению неэкспонированных участков. Чтобы исключить такую возможность, фотоизображение фиксируют (закрепляют), т. е. удаляют остаточный галогенид путем его растворения.

Переходящие при этом в раствор ионы Ag^+ необходимо связывать в прочные соединения, что позволяет сдвинуть равновесие в растворе. Тогда переход ионов Ag^+ и Hal^- в раствор ускорится. Наиболее распространенные в фотографии комплексообразующие вещества – тиосульфаты натрия, калия, аммония (анион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), тиоцианаты тех же катионов (анион SCN^-), цианиды натрия и калия (анион CN^-), сульфиты натрия и калия (анион SO_3^{2-}), гидроксид аммония (NH_4OH). Некоторые из этих веществ токсичны, что снижает их использование. На практике наиболее приемлем тиосульфат натрия (гипосульфит).

Именно детальное исследование рассмотренных процессов в галогенидах серебра лежит в основе обработки готовых фотоматериалов и разработки рациональных процессов изготовления новых эмульсий.

Контрольные вопросы

1. Какая из солей Ag чаще всего используется в фотоматериалах?
2. Какие химические процессы реализуются при использовании галлоидосеребряных фотоматериалов?
3. Что такое скрытое изображение?

Глава 2

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

2.1. Светочувствительный слой

Светочувствительный слой представляет собой суспензию микрокристаллов (зерен) галогенидов серебра (AgBr , AgCl , AgI) в сухом коллоиде – желатине или ее смеси с другими полимерными соединениями. В сухом эмульсионном слое содержится:

- AgHal – 40–60 % (в ядерных эмульсиях до 85 %);
- желатины – 30–50 %;
- влаги – 5–10 %.

Количество и размеры микрокристаллов определяют светочувствительность.

Помимо основных компонентов в фотоэмульсию вводят микродобавки:

- стабилизаторы – для гибкости и пластичности;
- дубители – для повышения температуры плавления и уменьшения набухаемости;
- антисептики – для предохранения от бактериологического разрушения;
- смачиватели – для равномерности прилегания фотослоя к подложке;
- красители (особенно в цветных материалах) – для повышения разрешающей способности и снижения ореолообразования.

Часто для ускорения процесса образования изображения в слой вводят проявляющие вещества.

Содержание AgHal в фотослое изменяется от 0,1–0,2 г/м² до 7–10 г/м² в обычных светочувствительных слоях и до 25 г/м² в рентге-

новских пленках. Размер кристаллов по мере роста чувствительности изменяется от 0,6 мкм – для малочувствительных, от 0,8 мкм – для среднечувствительных, от 1 до 2 мкм – для высокочувствительных материалов.

Основная коллоидная среда светочувствительной эмульсии – *желатина*. В процессе изготовления фотоматериала она проходит ряд стадий:

- эмульсификация – образование твердой фазы AgHal ;
- физическое созревание – определение формы, размеров, степени однородности микрокристаллов;
- химическое созревание – образование центров светочувствительности в виде скоплений молекул и атомов различных соединений.

Необходимые свойства фотоматериала задаются введением различных химических соединений при нанесении фотоэмульсии на подложку.

Эмульсионный слой – многоярусное наслоение, состоящее из 10–100 элементарных слоев (ярусов) микрокристаллов. Результирующая толщина фотослоя изменяется от 4–6 мкм для тонкослойных позитивных и негативных пленок до 20–30 мкм для высокочувствительных негативных и рентгеновских пленок. Цветные фотослои имеют толщину 15–30 мкм.

2.2. Основа фотоматериала

В качестве подложки (основы) может применяться стекло толщиной от 0,5 мм (фотопластинки), гибкие полимерные пленки (кино- и фотопленки), бумага и картон (фотобумаги), ткань и т. д.

Для изготовления гибкой основы применяют механически прочные триацетатцеллюлозные и полиэтилентерефталатные пленки, которые отливаются в виде бесцветной ленты разной ширины (обычно 120 см). Площадь ленты ограничивается заданным технологией объемом изготовления эмульсии для полива и называется *осью*. Объем эмульсии готовится для полива около 9000 м ленты-основы. Ось и эмульсия одного приготовления обозначаются номерами.

Толщина триацетатцеллюлозной основы от 100–150 мкм для катушечных пленок до 200 мкм у листовых и рентгеновских пленок. Специальные виды материалов (обычно безусадочные) имеют в качестве подложки полиэтилентерефталат (лавсан) толщиной от 65 до 175 мкм.

Подложка фотобумаг – тонкая бумага (до 133 мкм), полукартон (до 180 мкм) или картон (до 600 мкм). В зависимости от назначения и вводимых люминофоров подложка может иметь оттенки розового, кремового, сиреневого, голубоватого и других цветов. Для улучшения физико-механических свойств и сокращения времени обработки применяют полиэтиленированную бумагу-основу.

2.3. Вспомогательные слои

Помимо слоев галогенидов серебра (AgHal) в состав фотоматериала входят дополнительные вспомогательные слои: подслои, противоореольные, защитные, промежуточные, противоскручивающие, фильтровые, антистатические, восковые.

Для прочного сцепления (адгезии) эмульсионного слоя с подложкой на нее наносят тонкий (0,5–1 мкм) желатиновый слой – *подслой*. Обычно для фотопленок в его состав входят:

- желатина;
- вода – растворитель желатины;
- кислота – стабилизатор желатины при получении коллоидной системы;
- органические растворители, растворяющие полимер;
- органические разбавители.

В фотобумагах в качестве подслоя применяют баритовый слой (20–40 мкм) – тонкую суспензию сернокислого бария в желатине с различными добавками (диспергирующими реагентами, пластификаторами, дубителями и пр.). Этот слой помимо усиления сцепления с основой препятствует проникновению компонентов светочувствительного слоя в подложку, предохраняет эмульсионный слой от воздействия активных соединений из бумаги-основы, а также повышает белизну бумаги.

Для уменьшения ореолов отражения при съемке объектов с ярко светящимися или отражающими свет деталями в негативных пленках применяют противоореольную защиту. С этой целью под эмульсионный слой или на обратную сторону основы наносят *противоореольный лаковый* или *желатиновый слой*, имеющий в составе пленкообразующее вещество и краситель или пигмент (например, сажу), которые обесцвечиваются или вымываются в процессе обработки. Роль противоореольного слоя может выполнять прокрашенная основа или прокрашенный светочувствительный слой, обесцвечивающиеся при обработке.

Противоскручивающий слой (лак) наносят на обратную сторону подложки для улучшения плоскостности пленки, а иногда и для придания пленке глянца. Часто роль противоскручивающего слоя играет желатиновый противоореольный слой.

Фильтровый слой служит для поглощения лучей света, которые не должны действовать на лежащие под ним эмульсионные слои. В цветных негативных материалах применяется желтый фильтровый слой, поглощающий синие лучи. Он помещается между верхним синечувствительным и средним зеленочувствительным слоем, защищая зелено- и красночувствительные слои от действия синих лучей. Желтый фильтровый слой обычно состоит из частиц металлического серебра, равномерно распределенных в желатине.

Антистатические слои устраняют опасность образования электрических разрядов при накоплении статического заряда в процессе движения пленки. Эти покрытия представляют собой лаковые слои полимеров с добавками электролитов, или солей электропроводящих полимеров, или веществ с электронной проводимостью. Пример – сажа, слои которой обладают не только высокими антистатическими свойствами, но и противоореольными.

Восковые слои (лаки) применяются для облегчения скольжения кинопленки в съемочных аппаратах, а также для механической защиты некоторых противоореольных покрытий.

Теперь, когда нам известны основные и вспомогательные компоненты, рассмотрим структуру типовых светочувствительных негативных материалов, исключая из рассмотрения вспомогательные слои. Поперечный разрез типового черно-белого материала выглядит следующим образом (рис. 2.1).

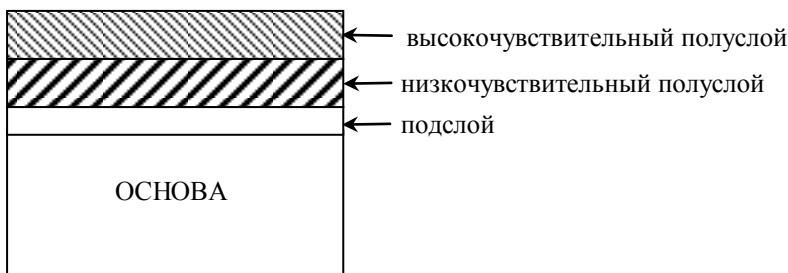


Рис. 2.1

Малочувствительные черно-белые фотоматериалы (позитивные фотобумаги и фотопластинки) обычно имеют один эмульсионный слой. Высокочувствительные негативные – два слоя (полуслоя): верхний (основной) высокочувствительный слой и нижний с малой чувствительностью. Нижний называется *грунтом*, он предохраняет верхний слой от вредного воздействия компонентов подслоя и подложки.

Традиционные цветные пленки с недиффундирующими цветными компонентами имеют три эмульсионных слоя, цветоделительный и противоореольный слой (рис. 2.2).

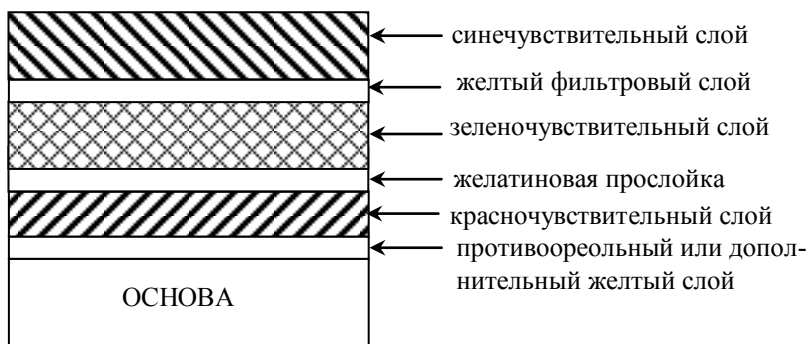


Рис. 2.2

Верхний эмульсионный слой чувствителен только к синей зоне спектра, и при цветном проявлении в нем образуется изображение из желтого красителя. Средний слой чувствителен к зеленой трети спектра, и при цветном проявлении в нем образуется пурпурный краситель. Нижний слой чувствителен к красной области, и при цветном проявлении в нем образуется голубой краситель. Подобное деление достаточно условно, так как средний и нижний слои также чувствительны к синим лучам. Для устранения этого воздействия под синечувствительным слоем помещают желтый фильтровый слой для поглощения синих лучей.

После обработки фотоматериал содержит три деленных по глубине изображения, каждое из которых окрашено в свой цвет. При освещении такого фотоматериала возникает цветное изображение вследствие аддитивного (слагательного) синтеза цвета. В том случае, если изображение позитивное, подобная схема сразу дает возможность получить правильное воспроизведение цвета. Если же рассматриваемый

материал негативный, то обработанный материал выступает как своеобразный фильтр для последующего получения позитивного изображения посредством субтрактивного синтеза. Данный способ состоит в получении множества цветов вычитанием из белого цвета отдельных его составляющих. При вычитании какого-либо цвета через такой фильтр проходит дополнительный к нему цвет. Так, дополнительными к синему (С), зеленому (З) и красному (К) являются соответственно желтый (Ж), пурпурный (П) и голубой (Г). Та и другая триады при смешивании дают белый цвет.

Для определения цвета, который получается в том или ином способе синтеза, применяется «треугольник цветов» (рис. 2.3)

При аддитивном синтезе в результате сложения первичных цветов (вершины треугольника) результат находится на стороне между ними:

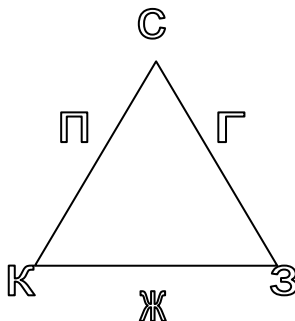


Рис. 2.3

$$С + З = Г, \quad С + К = П, \quad З + К = Ж.$$

Данные выражения означают, что наложение, например, синего и зеленого цветов позволяет получить голубой. При субтрактивном синтезе результат сложения дополнительных цветов (на сторонах) дают вершины между ними:

$$Г + П = С, \quad Г + Ж = З, \quad П + Ж = К.$$

В свою очередь, эти выражения показывают, что при «вырезании» из белого цвета его голубой и пурпурной составляющих с помощью светофильтров получают синий цвет.

С целью улучшения фотографических свойств большинства импортных и отечественных цветных эмульсий принято строение, несколько отличающееся от традиционного. В его основе лежит разделение каждого зонального слоя на два полуслоя различной чувствительности, что значительно повысило чувствительность и фотографическую широту, улучшило цветопередачу и структурно-резкостные качества. Два варианта такого строения приведены ниже (рис. 2.4, 2.5). Первый в основном характерен для пленок «Кодак», но применяется и другими фирмами («Фуджи», «Агфа» и пр.).

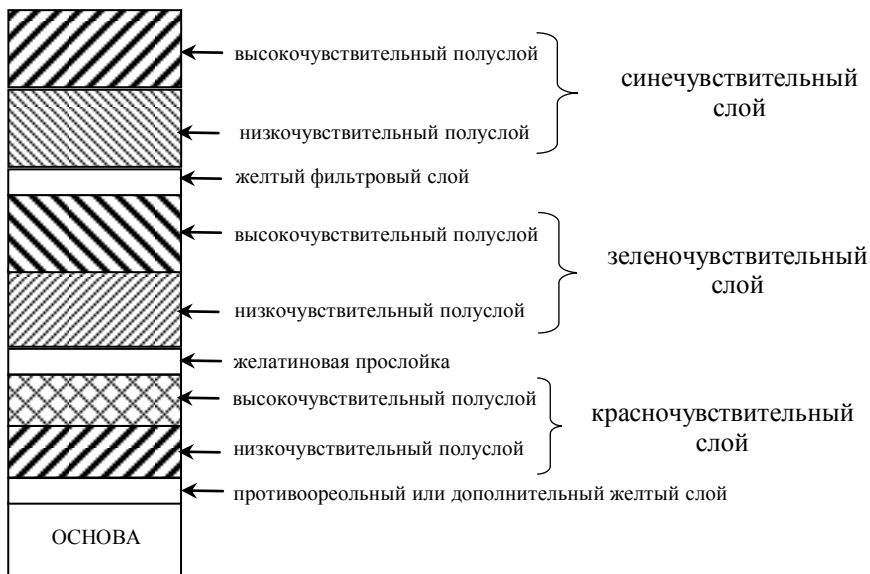


Рис. 2.4

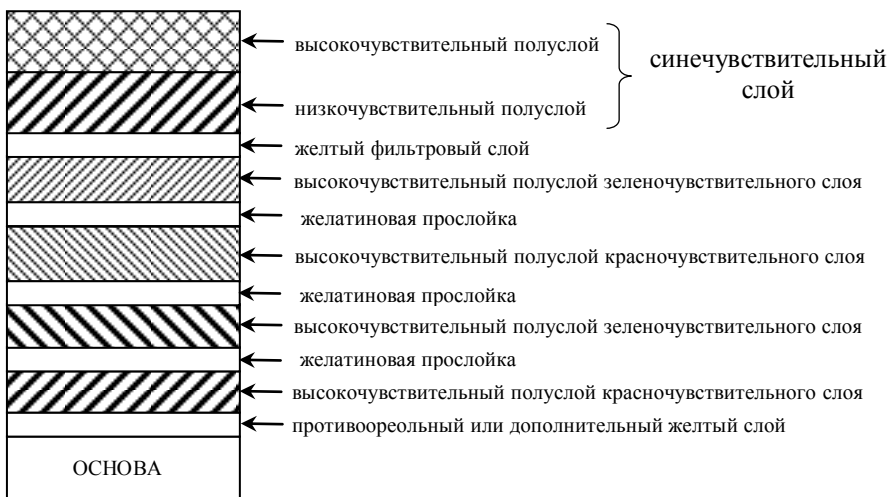


Рис. 2.5

Данная структура реализована, в частности, на эмульсиях «Геваколор – 400», «Фуджиколор – 400» и «Кодаколор – 400», т. е. за счет разделения высоко- и низкочувствительных полуслоев повышена чувствительность.

Контрольные вопросы

1. Каков состав светочувствительного слоя?
2. Какие микродобавки (неосновные) в него входят?
3. Какие материалы применяются в качестве основы светочувствительного материала?
4. Какие вспомогательные слои входят в состав фотоматериала?

Глава 3

ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Свойства фотографических материалов оказывают заметное влияние на качество изображения. Для оценки этих свойств используют следующие показатели:

- *сенситометрические*: общая и эффективная светочувствительность, коэффициент контрастности или средний градиент, оптическая плотность вуали или минимальная оптическая плотность, фотографическая ширина или полезный интервал экспозиций, максимальная оптическая плотность;
- *структурометрические*: разрешающая способность, частотно-контрастная характеристика, среднеквадратическая гранулярность или зернистость;
- *физико-механические*: термостойкость, температура деформации и плавления фотослоев, механическая прочность набухших слоев, набухаемость, скручиваемость, усадка и др.

3.1. Фотографическая сенситометрия

Данный раздел фотографической метрологии занимается установлением выявления количества и спектрального состава света на фотоэффект фотоматериала, т. е. его фотографические свойства.

Оптическая плотность

Степень фотоэффекта в фотографии характеризуется понятием *оптической плотности*. В общем случае оптическая плотность (D) определяется как десятичный логарифм величины, обратной коэффициенту

пропускания, т. е. показывает, во сколько раз падающий световой поток больше светового потока, прошедшего через измеряемую среду.

В черно-белой фотографии оптическая плотность пропорциональна количеству светопоглощающего вещества в слое (серебра) и может служить мерой фотоэффекта. Кроме того, возможна визуальная оценка оптической плотности непосредственно по определению яркости.

В цветной фотографии проблема более сложна, так как оптическая плотность участка цветного изображения зависит от спектрального состава освещения и спектральной чувствительности приемника. Поэтому для цветного фотоматериала применяется понятие *эффективной оптической плотности*. Это оптическая плотность, определяемая при заданном спектральном составе освещения в отношении заданного светочувствительного приемника. Соответственно различают визуальную оптическую плотность (D_B), копировальную ($D_{\text{кп}}$) и другие. Кроме того, в цветной фотографии применяют два вида оптических плотностей: общую и частичные. *Общая эффективная оптическая плотность* всех «наложенных» слоев красителей характеризует цветное изображение по его воздействию на приемник. *Частичные эффективные оптические плотности* отдельных слоев цветного изображения служат мерой концентрации образовавшегося в слое красителя, т. е. мерой фотоэффекта. Если отвлечься от особенностей тех или иных фотоматериалов, то следует отметить еще несколько величин оптической плотности.

Минимальная оптическая плотность (D_{min}) – оптическая плотность неэкспонированной фотопленки после полной химико-фотографической обработки. Для цветных материалов есть три значения минимальной оптической плотности, измеряемые за синим, зеленым и красным светофильтрами.

Минимальная оптическая плотность складывается из оптической плотности вуали и нулевого фона.

Оптическая плотность нулевого фона (D_{00}) – оптическая плотность неэкспонированного фотоматериала, прошедшего все стадии химико-фотографической обработки при отсутствии в растворах проявляющих веществ. Она определяется прозрачностью основы, желатины, степенью вымываемости сенсibilизаторов и красителей и окраской растворов цветообразующих компонент. Так, немаскированные компоненты – желто-бурые, маскированные окрашены еще сильнее.

Оптическая плотность вуали (D_0) проявляется в процессе обработки фотоматериала независимо от действия света (на неэкспонированных ма-

териалах). Она определяется как свойствами фотоматериала (вуалеустойчивостью), так и режимом обработки и рецептурой обрабатывающих растворов:

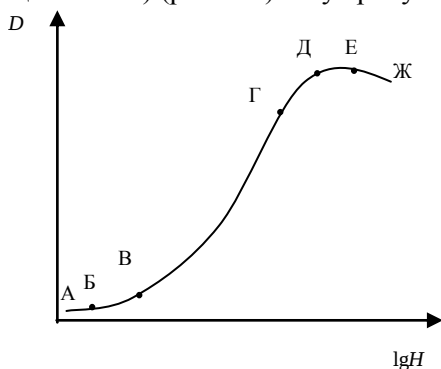
$$D_0 = D_{\min} - D_{00}.$$

У негативных пленок эта величина должна быть как можно меньше, так как с ростом плотности вуали теряются детали изображения в тенях.

Максимальная оптическая плотность $D_{\max}$ – наибольшая оптическая плотность фотоматериала при данных условиях химико-фотографической обработки. Это оптическая плотность образца, экспонированного в такой степени, что дальнейшее увеличение экспозиции не приводит к повышению плотности после обработки. Эта характеристика во многом зависит от проявляющего вещества и целей химико-фотографической обработки, особенно для цветных материалов.

Характеристическая кривая

Данная кривая выражает зависимость оптической плотности (степени фотоэффекта) от логарифма экспозиции (количества действующего света) (рис. 3.1). Эту кривую принято делить на участки:



- АБ – область вуали;
- БВ – начальный участок, или область недодержек;
- ВГ – прямолинейный участок, или область нормальных экспозиций;
- ГД – область передержек;
- ДЕ – область максимальных плотностей;
- ЕЖ – область соляризации.

Рис. 3.1

В областях недодержек и передержек пропорциональность нарушается. В областях вуали и максимальной плотности изменение экспозиции не приводит к изменению оптической плотности. В области соляриза-

ции увеличение экспозиции вызывает уменьшение оптической плотности изображения. Анализ характеристической кривой позволяет сделать выводы о фотографических свойствах материалов. Особенно такой подход удобен для сравнительного анализа семейства кривых экспонированных материалов.

Построение этой кривой ведется с помощью специального прибора – *денситометра*, причем для цветных фотоматериалов определяются и частичные эффективные плотности за соответствующими фильтрами: плотность голубого красителя – за красным, пурпурного – за зеленым, желтого – за синим.

Светочувствительность

Светочувствительность (S) – способность фотоматериала реагировать на действие света, в результате чего создается скрытое изображение, которое после специальной обработки преобразуется в определенную оптическую плотность.

Цель сенситометрии – найти такой метод определения светочувствительности, который обеспечит для данного фотоматериала правильное определение экспозиции. В общем виде светочувствительность обратно пропорциональна экспозиции, необходимой для получения выбранной оптимальной плотности:

$$S = \frac{K}{H_{\text{кр}}}.$$

Для материалов разного назначения (негативные и позитивные пленки, техпленки, фотобумаги) выбирают разные критерии оптимальной плотности, но и для одного материала в разных сенситометрических системах (системы ГОСТ, DIN, ASA, ISO) приняты разные критерии и даже формулы.

За критерий светочувствительности принята оптическая плотность $D_{\text{кр}}$, превышающая минимальную оптическую плотность (D_{min}) на определенную величину. Значения $D_{\text{кр}}$ и коэффициента K для разных материалов в системе ГОСТ:

	$D_{\text{кр}}$	K
негативные кинопленки	0,2	1,6
негативные фотопленки общего назначения	0,15	2
позитивные кинопленки	0,9	10

Определение светочувствительности проводят при определенной степени проявленности, рекомендуемой для данного материала.

У цветных фотоматериалов показатели для каждого слоя называются *частичными*.

Общая светочувствительность определяется для цветных негативных киноплёнок как средняя трех частичных светочувствительностей: $S = (S_{\text{ж}} + S_{\text{п}} + S_{\text{г}})/3$; для негативных фотокиноплёнок и позитивных киноплёнок наименьшим значением частичной светочувствительности.

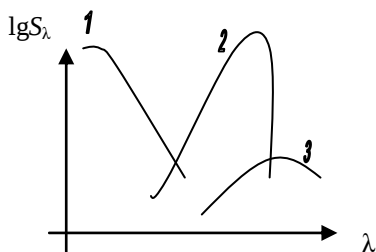


Рис. 3.2

Спектральная чувствительность (S_{λ}) — светочувствительность по отношению к излучению с определенной длиной волны (λ). Для каждого светочувствительного слоя спектральная чувствительность представлена графически — зависимостью S_{λ} от λ (рис. 3.2).

Эта кривая дает представление о том, к каким участкам спектра и насколько чувствителен фотоматериал.

Контрастность

Контрастность — способность фотоматериала передавать различные экспозиции различными оптическими плотностями, т. е. способность передавать некоторый интервал яркостей объекта съемки определенным интервалом оптических плотностей фотоизображения.

Численно контрастность определяется отношением интервала оптических плотностей (ΔD) к соответствующему интервалу экспозиций ($\Delta \lg H$). Это отношение различно для разных типов материалов, так как зависит от формы и крутизны характеристической кривой. И даже для одного материала разные участки характеристической кривой дают разное значение $\Delta D / \Delta \lg H$.

Чаще всего в качестве количественных оценок контрастности выбирают коэффициент контрастности или средний градиент.

Коэффициент контрастности (γ) — величина, определяющая отношение интервала оптических плотностей к соответствующему интервалу экспозиций на прямолинейном участке характеристической кривой (рис. 3.3).

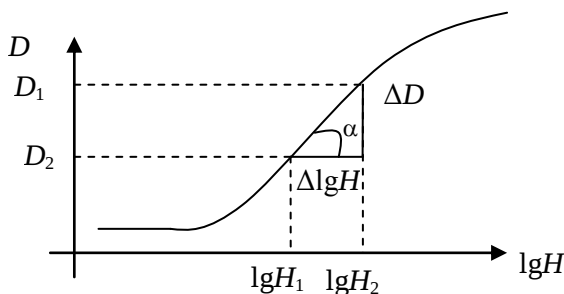


Рис. 3.3

Численно этот коэффициент равен тангенсу угла наклона прямолинейного участка к оси абсцисс:

$$\gamma = \frac{\Delta D}{\Delta \lg H} = \frac{D_2 - D_1}{\lg H_2 - \lg H_1} = \operatorname{tg} \alpha.$$

В некоторых случаях (слабо выраженный прямолинейный участок и др.) для оценки контрастности предпочтителен средний градиент.

Средний градиент ($\bar{g}$) – величина, определяющая отношение интервала оптических плотностей к соответствующему интервалу экспозиций на каком-то заранее выбранном участке характеристической кривой.

Если точки начала и конца интервала лежат на прямолинейном участке, то эта величина совпадает с коэффициентом контрастности. В общем случае

$$\bar{g} = \frac{D_m - D_n}{\lg H_m - \lg H_n},$$

где D_n и $\lg H_n$ – координаты нижней полезной точки характеристической кривой,

D_m и $\lg H_m$ – координаты верхней полезной точки.

При негативно-позитивном процессе для обеспечения правильного тоновоспроизведения необходимо обеспечить условия, когда произведение коэффициентов контрастности негативного и позитивного материалов равно единице: $\gamma_{\text{нег}} \cdot \gamma_{\text{поз}} = 1$. На практике $\gamma_{\text{нег}} \cdot \gamma_{\text{поз}} = 1,4 \dots 1,8$,

так как контрастность оптического изображения при печати меньше, чем у объекта съемки.

Поэтому полезно придерживаться следующего правила: чем мягче негатив, тем выше должна быть контрастность позитивного материала (пленки, фотобумаги), и наоборот.

В случае цветных материалов для каждого слоя определяются *частные коэффициенты контрастности* ($\gamma_c, \gamma_z, \gamma_k$) или *частные средние градиенты* ($\bar{g}_c, \bar{g}_z, \bar{g}_k$).

Общий коэффициент контрастности (γ) или *общий средний градиент* цветных фотоматериалов определяются как наибольший из частных для зелено- и красночувствительного слоев.

Оптимальное значение коэффициента контрастности (или средних градиентов) для различных типов цветных фотоматериалов:

негативные фотопленки	0,6...0,9,
негативные кинопленки	0,5...0,65,
позитивные пленки	2,5...3,0.

Контрастность в большой степени зависит от условий проявления: времени, температуры, состава проявителя и т. д.

Фотографическая широта

Фотографическая широта (L) – величина, характеризующая способность материала передавать одинаковые различия в экспозиции разными интервалами оптических плотностей.

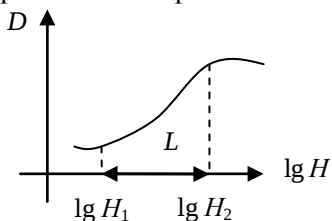


Рис. 3.4

Так как экспозиция пропорциональна яркости, то фотографическая широта характеризует способность фотоматериала правильно воспроизводить градации яркостей. Эта ситуация реализуется только в пределах прямолинейного участка характеристической кривой, поэтому фотографическая широта определяется как разность логарифмов экспозиций начала и конца прямолинейного участка (рис. 3.4):

$$L = \lg H_2 - \lg H_1 = \lg (H_2/H_1).$$

На линейном и нелинейном участках характеристической кривой одинаковые различия яркостей (ΔH) передаются неодинаковыми интервалами оптических плотностей (ΔD). Это приводит к искажению тоновоспроизведения.

Чем больше фотографическая широта, тем больший интервал яркостей воспроизводится без градационных искажений. Современные негативные цветные материалы имеют фотографическую широту 0,9–2,0, т. е. правильно воспроизводят объекты с интервалом яркостей 1 : 40–1 : 150.

Если объект имеет меньший интервал яркостей, то его точное (по градациям яркости) воспроизведение возможно при некотором разбросе экспозиций (в пределах прямолинейного участка), т. е. допустимы погрешности при экспозиции без снижения качества изображения. Если интервал яркостей объекта равен фотографической широте данного материала, то правильное воспроизведение возможно при строго определенной экспозиции. Для объекта с большим интервалом яркостей невозможно точное воспроизведение и экспозиция определяется для сюжетно важной детали.

Максимальная и минимальная оптическая плотность используется незначительно, поэтому фотографическая широта связана с контрастностью: чем выше контрастность, тем меньше фотографическая широта, и наоборот. Именно поэтому негативные пленки имеют коэффициент контрастности ниже ($\gamma = 0,5–0,8$), чем позитивные ($\gamma = 2,0–3,5$) для правильного тоновоспроизведения.

На практике наилучшее тоновоспроизведение обеспечивается при соблюдении условия: мягкий негатив – контрастный позитив, и чем контрастнее материал, тем с большей точностью необходимо определять экспозицию.

Для цветных негативных материалов *общая фотографическая широта* равна интервалу логарифмов экспозиции, в пределах которого все три характеристические кривые прямолинейны (рис. 3.5).

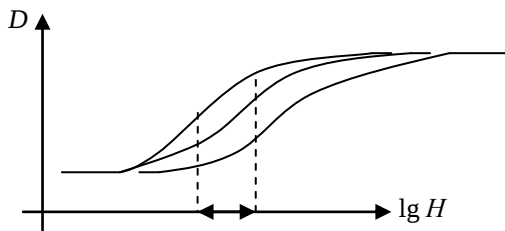


Рис. 3.5

Для позитивных цветных материалов общей фотографической широтой считают наименьшую из частичных.

Часто встречается и понятие *полезный интервал экспозиций*. Это интервал освещенностей, который фотоматериал передает без потери деталей. Он всегда шире, чем фотографическая ширина, так как включает и области недодержек и передержек: $L_g = \lg H_{\max} - \lg H_{\min}$, где $H_{\max}$ и $H_{\min}$ соответствуют верхней и нижней полезной точкам.

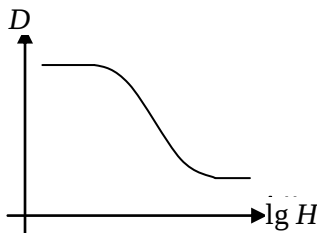


Рис. 3.6

Необходимо отметить, что обрабатываемые фотоматериалы имеют характеристические кривые, представляющие собой зеркальное отражение кривых негативно-позитивных (рис. 3.6). Поэтому минимальная оптическая плотность ($D_{\min}$) соответствует участку, на котором увеличение экспозиций не вызывает ее уменьшения, а максимальная оптическая плотность ($D_{\max}$) — оптическая плотность неэкспонированного участка образца после полной обработки.

В остальном отличия или отсутствуют или незначительны. Для оценки свойств фотобумаг показатели и методики те же, что и для пленки, но оптические плотности определяются в отраженном свете.

3.2. Физико-механические свойства

Данные свойства закладываются в процессе изготовления фотоматериалов и определяются свойствами подложки, эмульсионных и вспомогательных слоев, качеством примененных желатин, дубителей, пластификаторов, антистатиков и т. п. Заметно влияют также качество упаковки и условия хранения (особенно относительная влажность и температура окружающего воздуха).

Прочность. Для кинофотопленок нормируется прочность на разрыв при растяжении и ударе. Для отдельных кинофотопленок и фотобумаг нормируется сопротивление излому (число двойных перегибов полосы до излома), микротвердость, механическая прочность набухшего эмульсионного слоя и др.

Линейная деформация (особенно важна для кино- и технических пленок). Для большинства фотоматериалов измеряются два вида линейной деформации:

- усадка-изменение минимальных размеров, связанное с набуханием в процессе обработки и удалением влаги при сушке;
- удлинение при растяжении.

Равномерность эмульсионных и вспомогательных слоев. Фотоматериал с требуемыми свойствами обязан иметь нормированную тол-

щину и равномерность эмульсионных слоев. Светочувствительные слои при химико-фотографической обработке не должны пузыриться и отслаиваться. Поверхность фотоматериала должна быть ровной, однородной, без белых и черных точек, полос, ряби и других дефектов.

Скручиваемость. Способность отклоняться от плоскости осложняет обработку. Скручиваемость в сильной степени зависит от влажности. Высыханию и последующему скручиванию препятствует герметичная упаковка. В негерметичной упаковке влажность фотоматериала изменяется в зависимости от относительной влажности окружающего воздуха. Именно поэтому фотоматериалы рекомендуется хранить в помещениях с невысокой температурой и средним уровнем влажности. Если из-за неправильных условий хранения фотобумага сильно «скрутилась», для облегчения обработки ее рекомендуется поместить в условия повышенной влажности. Это уменьшает скручиваемость, повышает эластичность, уменьшает хрупкость.

Температура плавления, деформации фотослоя. Для фотопленок это допустимые температуры обрабатывающих растворов и сушащего воздуха. Для фотобумаг это условия скоростной сушки и придания глянца на нагретых металлических поверхностях электроглянцевателя.

Температура плавления эмульсионного слоя возрастает по мере хранения. Поэтому особое внимание следует уделять свежим фотоматериалам. Температура плавления повышается обработкой в дубящих растворах, например в дубящем фиксаже. Обычные условия горячей сушки ограничивают температуру 60–70 °С, для скоростной сушки необходима температура до 100 °С, что требует предварительного задубливания слоя.

Для улучшения физико-механических свойств фотобумаги выпускаются с двусторонним полиэтиленовым покрытием. Эти фотобумаги обладают минимальной деформацией, хорошей плоскостностью и высоким глянцем.

Устойчивость фотослоя к давлению и трению характеризуется отсутствием фрикционной вуали – пятнистого, линейного или другого вида почернения после обработки. Фотобумага наиболее чувствительна к скользящей нагрузке на фотослой, что приводит к возникновению штрихообразных полос.

Фотобумага без защитного слоя получает фрикционную вуаль (штрихи) уже при усилии на фотослой 5 г/см². Механическое давление на слой без трения (статическая нагрузка) допускает большие величины, но хранить фотоматериалы (бумаги) рекомендуется на ребре.

3.3. Структурные характеристики

Качество фотоизображения зависит от резкости, зернистости, разрешения мелких деталей. С технической точки зрения эти свойства оцениваются структурными характеристиками: резкостью края, разрешающей способностью, гранулярностью, функцией передачи модуляции и др.

Дискретная структура галоидосеребряного слоя приводит к различию в воспроизведении больших и малых участков изображения. В частности, при регистрации и воспроизведении малых деталей изображения (точки, тонкие линии, края изображения) невозможно игнорировать сильное рассеяние света, обусловленное его дифракцией и отражением на эмульсионных микрокристаллах. Это проявляется в виде ореолов рассеяния и отражения. В результате малые детали и контуры изображения становятся расплывчатыми и теряют резкость.

Разрешающая способность фотоматериалов

Разрешающая способность фотоматериалов – основная характеристика при оценке передачи мелких деталей объекта съемки. Она представляет собой способность разделять передавать малые участки (детали) объекта фотографирования. Количественно оценивается наибольшей визуально различаемой пространственной частотой в фотоизображении специального тест-объекта (*резольвометрической миры*), т. е. максимальным числом штрихов миры на 1мм фотоматериала. Выражается числом линий на миллиметр (лин/мм или мм^{-1}).

Для оценки разрешающей способности фотоматериала на него копируют (печатают) миру. Простая мира – группы параллельных штрихов, разделенных равными по ширине промежутками. В каждой последующей группе частота штрихов и их толщина изменяются. После обработки визуально или через микроскоп определяется максимальная частота штрихов, передаваемая отдельно. Разрешающая способность зависит от следующих факторов:

- толщины светочувствительного слоя;
- наличия или отсутствия противоореольных слоев и прокрашивающих красителей;
- размеров кристаллов;
- активности цветообразующих компонент и проявляющих веществ и др.

Разрешающая способность увеличивается с ростом контраста, в то же время недопроявление и перепроявление снижают разрешающую способность, а вот температура и рецептура проявки существенно на нее не влияют.

Особенно важное значение разрешающая способность имеет в микрофильмовании, аэрофотографии и других областях, где решающее влияние оказывает способность материала передавать мелкие детали.

Резкость фотоизображения

Резкость – это степень отчетливости, различаемости точек, контуров и деталей изображения. Данный показатель особо важен для репродукционной и технической съемки, когда главное – точность передачи деталей, пригодность для измерений, легкость распознавания и т. д. Резкость фотоизображения складывается из двух компонент: резкости оптического изображения и резкостных свойств фотоматериала.

Количественно резкостные свойства оценивают *резкостью края* с помощью *пограничной кривой*. Данная кривая (рис. 3.7) показывает распределение плотности почернения около границы между участками, на которые воздействовал свет разной интенсивности, или, говоря проще, степень размытости границы.

Ниже приведены стилизованные пограничные кривые переходной зоны от черного к белому на фотослое.

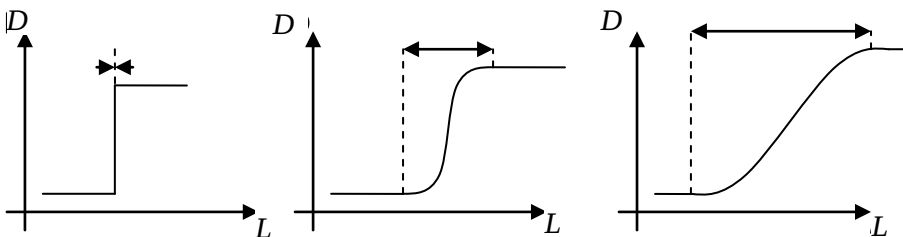


Рис. 3.7

Первый график – идеальная резкость, остальные – практически возможные. Ширина зоны перехода от темного участка к светлому, обозначенная стрелками, промеряется микроденситометром. В зависимости от типа фотослоя, условий экспонирования и обработки она со-

ставляет 10–50 мкм. В единичных условиях степень резкости удобно определять по отпечатку лезвия безопасной бритвы, имеющего острый и прямой край.

Фотоизображение границы всегда размыто, даже если оптическое изображение идеально. Это связано и со свойствами фотоматериалов (рассеяние света в слоях, отражение света подложкой, т. е. ореолы), и с условиями обработки (пограничные эффекты проявления, т. е. диффузия проявляющих веществ в область тени).

Количественную оценку дает не только ширина зоны перехода от максимальной до минимальной плотности, но и угол наклона пограничной кривой.

Современные объективы и светочувствительные материалы обеспечивают достаточную резкость фотоизображения, поэтому на первый план в качестве причин нерезкости снимков выходят ошибки при съемке или при печати. Обычно это недостаточная точность фокусировки (наводки объектива на резкость) и неправильный выбор диафрагмы, не обеспечивающий необходимую глубину резкости изображаемого пространства. Часто нерезкость возможна при съемке движущихся предметов с недостаточно короткой выдержкой или при движении самого фотоаппарата во время съемки.

Нерезкость при печати – следствие либо неправильной наводки объектива на резкость, либо чрезмерно большого масштаба увеличения изображения.

Функция передачи модуляции (ФПМ)

Ранее эта величина называлась частотно-контрастной характеристикой (ЧКХ). Она выражает зависимость изменения контраста изображения от пространственной частоты деталей изображения.

В результате рассеяния света в эмульсионных слоях даже геометрическая точка объекта воспроизводится на фотоматериале размытым кружком (пятном). По мере роста пространственной частоты и уменьшения деталей изображение становится менее резким, размытым и одновременно падает контраст, т. е. оптическая плотность изображения штрихов уменьшается, а промежутков – растет. Визуально мелкие детали могут настолько потерять контраст, что сливаются с фоном. Количественно отношение контраста изображения к контрасту объекта оценивается *коэффициентом передачи модуляции*.

Для определения ФПМ (или ЧКХ) на фотоматериал печатают с различной экспозицией тест-объект – штриховую или радиальную миру, ширина штрихов которой и расстояния между ними убывают до микрометров. После обработки измеряют оптические плотности изображения и вычисляют контрастность.

Зависимость передачи контраста, т. е. отношения контрастностей изображения и объекта от пространственной частоты представлена на рис. 3.8.

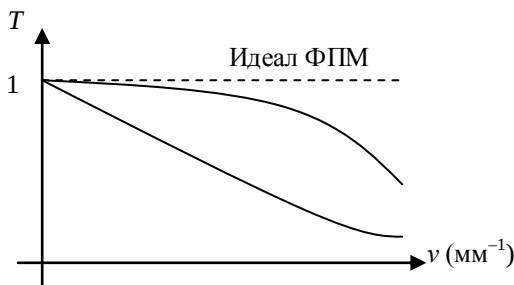


Рис. 3.8

У цветных фотоматериалов определение ФПМ проводят послойно, для зелено- и красночувствительного слоев. В таких фотоматериалах чем ниже расположен светочувствительный слой, тем больше в нем светорассеяние и тем хуже его ФПМ.

Гранулярность

Фотоизображение неоднородно, оно состоит из отдельных непрозрачных зерен. В черно-белой фотографии это микрокристаллы металлического серебра, в цветной – зерна красителей, заменяющих кристаллы AgHal . Различимая глазом неоднородность оптической плотности равномерно экспонируемого и обработанного участка фотоматериала называется *зернистостью*.

Чем меньше зернистость негатива, тем большего формата отпечаток можно с него получить. Оценка зернистости проводится по получаемому с него позитивному изображению. Мерой зернистости служит величина, обратная наименьшему увеличению, при котором наблюдается зернистость изображения: $100/\eta$, где η – степень увеличения. Особенно заметна зернистость на материалах с высокой чувствительностью, «зерна» в кото-

рых крупнее. Малочувствительные материалы менее зернисты и допускают большие увеличения.

В настоящее время для оценки зернистости принята *гранулярность* изображения – равномерность структуры фотоизображения, измеренная приборами. Значит, зернистость – та же гранулярность, но оцениваемая визуально.

Численно гранулярность оценивается *среднеквадратичной гранулярностью*. Она вычисляется как среднеквадратичное отклонение оптической плотности отдельных точек D_i от среднего значения оптической плотности поля $\bar{D}$:

$$\bar{D}: \sqrt{\frac{(D_1 - \bar{D})^2 + (D_2 - \bar{D})^2 + \dots + (D_N - \bar{D})^2}{N}}.$$

Для определения гранулярности на фотоматериале получают *гранулограмму* – ряд равномерно засвеченных полей с различной оптической плотностью. Из них выбирают поля с оптической плотностью: $D = 0,9 + D_{\min}$, где $D_{\min}$ – суммарная оптическая плотность вуали, основы и маски. Именно на этом поле дискретными измерениями или непрерывным сканированием определяются оптические плотности отдельных точек, и уже по результатам этих измерений определяется значение среднеквадратичной гранулярности.

Гранулярность негативных цветных материалов измеряется по-слойно за зеленым (пурпурное изображение) и красным (голубое изображение) светофильтрами и суммарно (без светофильтров). Для позитивных и обрабатываемых материалов гранулярность определяется суммарно. Гранулярность цветного изображения определяется размерами и расположением зерен красителей (глобул). Они всегда крупнее кристаллов AgHal, вокруг которых образуются.

Гранулярность зависит не только от размеров микрокристаллов AgHal и связанной с ними чувствительности, но и от условий хранения и режимов обработки. Она увеличивается при нарушении режимов хранения.

Так, в черно-белой фотографии с увеличением контраста, плотности, температуры и времени проявления увеличивается гранулярность.

Уменьшение гранулярности возможно при выравнивающем проявлении в растворах с избытком сульфита натрия, содержащих калий роданистый или тиосульфат натрия.

Контрольные вопросы

1. Какие сенситометрические характеристики определяются по характеристической кривой фотоматериала и каким образом?
2. Может ли оптическая плотность (D) быть больше единицы? Почему?
3. Почему на характеристической кривой $D_{\min} \neq 0$?
4. Как по характеристическим кривым фотоматериалов определить, какой из них контрастнее?
5. Как подобрать негатив к позитиву?
6. Как связаны контрастность и фотографическая широта? Пояснить на характеристических кривых.
7. От чего зависит разрешающая способность?
8. Как с помощью пограничной кривой определяется область размытия?
9. В чем отличия зернистости и гранулярности?

Глава 4

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ И ИХ РОЛЬ В ПРАКТИЧЕСКОЙ ФОТОГРАФИИ

В рамках фотографической сенситометрии мы установили, что плотность почернения D (или оптическая плотность) при данных условиях проявления для каждого материала должна однозначно зависеть от экспозиции H . Поэтому по характеристической кривой для любого сочетания материала и условий обработки можно предсказать, какой будет оптическая плотность при данной экспозиции. Однако есть большая группа явлений (так называемые «фотографические» или «экспозиционные эффекты»), для которых однозначность связи D и H нарушается. Они не только влияют на результаты съемки, ослабляя или усиливая их по сравнению с ожидаемыми, но иногда приводят к неожиданному подчеркиванию или затушевыванию отдельных деталей объекта.

Не все эффекты равнозначны. Всего их известно несколько десятков. Мы же рассмотрим только те, которые обязательно встречаются и оказывают заметное влияние на изображение.

4.1. Соляризация

Если фотоматериал получает не только разумные, но и явно излишние экспозиции, то изменение оптической плотности не прекращается после достижения предельного при данных условиях значения $D_{\max}$. Хотя при очень большой экспозиции все микрокристаллы, способные к проявлению, приобрели центры скрытого изображения. Опыт показывает, что после достижения $D_{\max}$ плотность не только не возрастает, но и начинает убывать с ростом экспозиций H . Это и есть *соляризация* (рис. 4.1). Чем она объясняется?

При очень больших экспозициях, когда наблюдается соляризация, фотолиз (разложение AgHal под действием света) заходит гораздо дальше, чем нужно для образования центров скрытого изображения. При этом выделяется избыточное количество серебра, а на поверхность микрокристаллов выходит много молекулярного галогена (например, Br_2). Желатина в

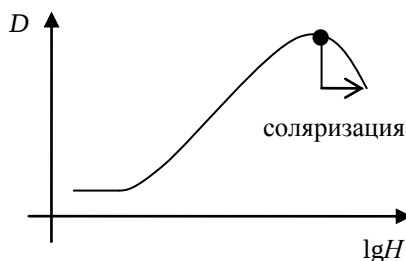


Рис. 4.1

окрестности кристалла не справляется со связыванием таких количеств газа, и галоген вновь вступает в реакцию с отложившимся на поверхности серебром. Снова образовывается AgHal , прикрывая восстановленное серебро своеобразной «коркой». При погружении в проявитель даже нетронутые центры скрытого изображения не имеют прямого контакта с восстановителем и поэтому не служат катализатором восстановления. Если в проявителе растворители AgHal (например, сульфит натрия) имеются в достаточном количестве, то «корка» растворяется постепенно и проявление начинается с запозданием. Если же растворителя «корки» в проявителе вовсе нет, то проявление почти невозможно и оптическая плотность очень мала – тем меньше, чем больше экспозиция и чем толще «корка».

Для устранения соляризации необходимо применять проявители с большим количеством растворителей «корки», т. е. с высокой концентрацией сульфита натрия.

Но не всегда необходимо полное устранение соляризации. Иногда стоит ее частично сохранить для достижения определенных изобразительных эффектов. Например, часто за счет частичного «обращения» негатива эффектно выглядят раскаленные добела предметы – песок в пустыне, каменные стены на солнцепеке, даже нить накаливания лампы.

Соляризация лежит и в основе *эффекта Клайдена*, известного также как *эффект черной молнии*.

4.2. Эффект Кабанна–Гофмана

Если разные участки одной и той же пленки проэкспонировать при разных выдержках, но с одинаковыми экспозициями, то одинаковое время проявления не обязательно приведет к получению одинаковых

оптических плотностей. Возникновение различных оптических плотностей в этих условиях и есть *эффект Кабанна–Гофмана*.

Общее правило: чем больше выдержка и, соответственно меньше освещенность при съемке, тем быстрее идет проявление. Даже если окончательные значения D после длительного проявления одинаковы, то на участке, экспонируемом слабым световым потоком с большой выдержкой, это значение D достигается раньше, чем для участка, экспонируемого на ярком свете с малой выдержкой. Значит, при малых выдержках недопроявление опаснее, чем при больших.

В чем суть этого эффекта?

При малых освещенностях атомы фотолитического серебра сосредоточены на одном или немногих центрах, т. е. образуются крупные центры скрытого изображения со значительным каталитическим действием. При высокой же освещенности и малых выдержках фотолитическое серебро «распыляется» по многим малым центрам скрытого изображения со сравнительно слабым каталитическим действием. К тому же при малых выдержках центры скрытого изображения могут располагаться не только на поверхности, но и внутри кристалла, где нет прямого контакта с проявителем.

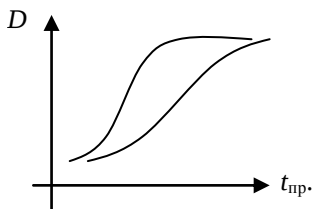


Рис. 4.2

На практике данный эффект обнаруживается при проявлении пленки, одни кадры которой сняты на ярком солнце с выдержками 1/200 или 1/500 с (правый график рис. 4.2), а другие – с раскрытием затвора от руки на несколько секунд в недостаточно освещенной комнате (левый график рис. 4.2). Одинаковая степень проявленности таких кадров в стандартных условиях проявления достигнута быть не может.

Единственная возможность избежать недопроявления кадров, снятых с малыми выдержками, состоит в достаточно длительном проявлении всей пленки, когда первоначальные различия в скорости проявления отдельных кадров одной пленки выравниваются, а оптические плотности перестают ощутимо возрастать. Время проявления при этом ограничивается только ростом вуали, и если оно невелико, то длительность проявления практически полностью выравнивает все кадры одной пленки по их степени проявленности.

4.3. Невзаимозаместимость (эффект Шварцшильда)

Невзаимозаместимость (НВЗ) состоит в следующем. Проэкспонируем несколько участков одной пленки при разных выдержках, но с одинаковой экспозицией. Согласно законам фотохимии количество продукта фотохимической реакции зависит только от общей экспозиции H , т. е. произведения освещенности E на время t , но не зависит от E и t по отдельности. Другими словами, этот закон взаимозаместимости для освещенности и времени утверждает, что E и t можно менять как угодно, лишь бы произведение $E \cdot t$ было постоянным. При этом результат экспонирования должен быть неизменным, т. е. E и t могут «замещать» друг друга.

Но на практике в фотографии результат (оптическая плотность D) зависит не только от экспозиции, но и от освещенности или выдержки. В этом и состоит суть эффекта НВЗ. Характер НВЗ ясен из графика зависимости сверхчувствительности S от выдержки t для одной пленки (рис. 4.3).

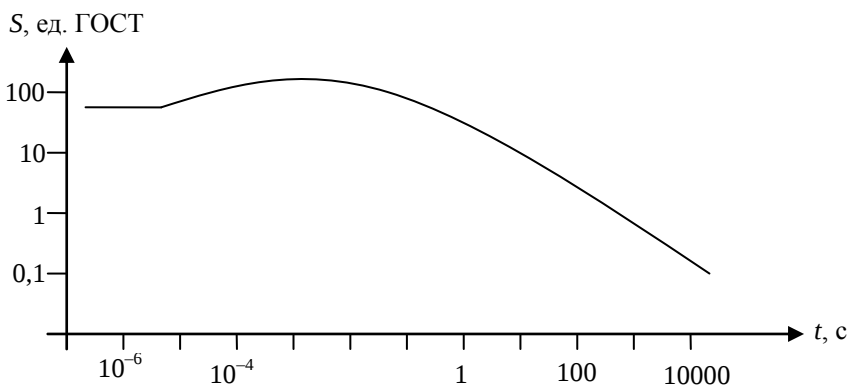


Рис. 4.3

Это так называемая *изоопака*. Светочувствительность оценивается для одного значения оптической плотности: $D_{кр} = 0,85 + D$.

При очень малых выдержках (не более десятков микросекунд) и комнатной температуре линия горизонтальна, т. е. S одинакова при любых выдержках, и закон взаимозаместимости выполняется.

При увеличении выдержки до десятых долей секунды или целых секунд (для разных материалов по-разному) светочувствительность (S) начинает расти до максимума. Рост составляет 1,5–2 раза (реже 3–4). При дальнейшем росте выдержки S начинает убывать, причем падение, в отличие от относительно небольшого роста, составляет 5–10 раз (при выдержке в сотни секунд). В астрономии, когда съемки длятся часами, нередко падение S в сотни раз.

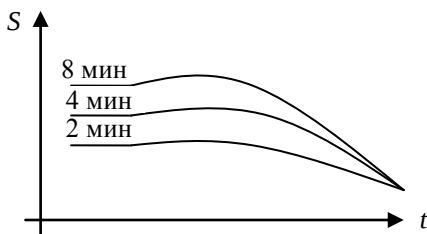


Рис. 4.4

Влияние НВЗ очень велико в научно-технической фотографии (высокоскоростная съемка быстропротекающих процессов и др.) и съемках с очень большими выдержками (астрофотография, съемки слабых свечений и т. д.). Еще один пример НВЗ становится ясен из рассмотрения семейства изоопак, полученных для одной

пленки, проявленной в одном проявителе в течение различного времени (рис. 4.4). При общем сходном характере зависимости $S(t)$ чем больше время проявки, тем выше плотность D , а значит и S . При этом эффект прироста светочувствительности при увеличении времени проявки заметнее для малых выдержек, чем для больших. Если вдуматься, то можно понять, что это не что иное, как эффект Кабанна–Гофмана, который является просто частным случаем НВЗ.

4.4. Латенсификация

Название данного эффекта происходит от латинского *latens* – скрытый. Эффект состоит в усилении скрытого изображения до его проявления. Для этого фотоматериал обрабатывается в растворах, содержащих ионы Ag^+ (например, AgNO_3) либо Au^+ (например, роданид золота AuSCN), или некоторых других металлов. Тот же эффект достигается и за счет других приемов, не связанных с химическим воздействием. В частности, наиболее эффективно дополнительное равномерное экспонирование от слабого источника света, который не вызывает за время экспонирования заметной вуали на участках, до этого не засвеченных. При этом эффект тем сильнее, чем меньше выдержка и выше освещенность при первой засветке. Размер центров скрытого изображения при малых выдержках невелик. А увеличение их размера за счет осаж-

дения ионов из раствора или дополнительных атомов серебра при второй засветке приводит к усилению каталитического действия центров скрытого изображения.

Наличие в микрокристалле даже малых центров скрытого изображения выгоднее для закрепления электронов, т. е. для усиления активности таких центров.

Эффективность латенсификации выше по отношению к скрытому изображению, полученному при меньших выдержках, хотя изображение усиливается и при длительной первой экспозиции, но в этом случае относительный прирост размеров центров выражен слабее.

Реальная польза от латенсификации возможна при выдержках от 1/100 с до 1/15 с, при больших выдержках эффект вообще практически незаметен. На большие плотности латенсификация не влияет, поэтому заметное увеличение оптической плотности происходит в области малых плотностей изображения (в тенях). При этом характеристическая кривая становится более пологой, т. е. общий контраст изображения снижается. Дополнительно контраст снижается и при появлении слабого почернения в незасвеченных до обработки материала участках (вуаль), что требует большой осторожности при подборе режимов латенсификации, так как растет и «зерно».

4.5. Гиперсенсibilизация

Для достижения эффекта гиперсенсibilизации на фотоматериал оказывается предварительное воздействие до его экспонирования с целью усилить последующий процесс образования скрытого изображения. Приемы воздействия сходны с приемами латенсификации, но выбор растворов шире. Так, дополнительно можно применять роданиды калия и аммония, аммиак, ряд аминов, бромид калия и даже воду. По эффективности вновь предпочтительна предварительная засветка, но теперь она ведется до основной (съёмочной) засветки, т. е. первая засветка дополнительная, вторая – основная. Дополнительная засветка должна быть кратковременной при значительной освещенности. В отличие от латенсификации эффект гиперсенсibilизации наиболее значителен для больших выдержек (более 1/10 с).

При длительной засветке даже образовавшийся атом Ag^0 может «распасться» на ион Ag^+ и электрон из-за теплового движения или по другим причинам, так как освещенность мала, а появление следующе-

го электрона в результате поглощения кванта ждать долго, появление Ag_2^0 маловероятно.

В результате предварительной засветки или химической обработки образуются так называемые *субцентры* (двухатомные центры Ag_2^0). Они достаточно устойчивы, но еще не способны катализировать проявления, именно поэтому вуаль не образуется. При этом проходит самая тяжелая стадия зарождения и роста центров скрытого изображения, причем энергия съёмочной засветки на это не расходуется. Энергия же экспозиции лишь продолжает уже начавшийся рост центров скрытого изображения с большой эффективностью. Если говорить о практической гиперсенсibilизации, то необходимо помнить об осторожности при выборе режимов обработки, так как существует опасность роста вуали. Предварительная засветка имеет смысл только для последующих съёмок с большой выдержкой, например, с раскрытием затвора от руки на несколько секунд. Сама же предварительная засветка, требующая малых выдержек и освещенностей, делается с помощью лампы-вспышки.

Даже купание в воде дает выигрыш в светочувствительности до двух раз, но ведет к существенному росту вуали, так как из эмульсии вымывается ее естественный стабилизатор – избыточные ионы Br^- , оставшиеся там с момента приготовления. Кроме того, некоторые гиперсенсibilизаторы из числа растворителей галогенидов серебра (роданиды калия и аммония, хлорид натрия) заметно повышают светочувствительность при больших выдержках, но снижают ее при малых. Такие приемы весьма эффективны в астрономии, но в любительской практике, когда на одной пленке есть кадры, снятые при заметно различных выдержках, такие приемы вряд ли оправданы.

4.6. Эффект Гершеля

Возьмем фотоматериал, проэкспонированный, но еще не проявленный, т. е. содержащий только скрытое изображение, и дополнительно проэкспонировуем его светом из красной или инфракрасной части спектра, который не поглощается ни в галогениде (AgHal), ни в сенсibilизирующем красителе.

После проявления в областях, подвергнутых этому дополнительному воздействию, почернение может оказаться меньшим, чем на участках, ему не подвергавшихся. Это и есть *эффект Гершеля*.

Действие длинноволнового излучения сказывается только на экспонированном материале, значит дополнительная засветка воздействует на скрытое изображение. В крупных кристаллах AgIaI , содержащих фотолитическое серебро скрытого изображения, обнаружено появление фототока под действием красного или инфракрасного излучения, а при отсутствии серебра фототок не возникает. Значит, эффект Гершеля есть не что иное как фотоэффект с центров скрытого изображения. Один из атомов центра теряет электрон, после чего образовавшийся ион Ag^+ уходит, так как он больше не связан с нейтральным центром. Серебро присутствует не в виде металла, а в виде кластеров. Поэтому красная граница фотоэффекта не 2 мкм, как у металлического серебра в вакууме, а 1,2 мкм в AgBr и 0,8 мкм в AgCl .

В результате в любых эмульсионных кристаллах присутствует эффект Гершеля как фотоэлектрическое разрушение центров скрытого изображения. Оно идет атом за атомом, в точности обратного образования скрытого изображения.

Обычно для заметного разрушения скрытого изображения вторая экспозиция (красная или инфракрасная) должна превосходить первую в миллионы раз по числу падающих квантов. В принципе, фотолюбитель в своей темной комнате полностью защищен от заметных последствий эффекта Гершеля. Но ведь есть еще один источник «рассасывающего» излучения – нагревательные приборы. Они дают интенсивные потоки рассеянного теплового излучения, в том числе и с длинами волн, способными вызвать эффект Гершеля.

Поэтому непроявленные пленки и отпечатки не должны долго (несколько часов) оставаться в фотокомнате, если в ней имеются нагревательные приборы. Черная бумага и другая светонепроницаемая упаковка защитой от теплового излучения не служит.

4.7. Регрессия

Регрессия заключается в постепенном разрушении скрытого изображения за время между экспонированием и проявлением. Величина регрессии у любительских пленок очень мала при обычных условиях (температура, влажность и т. д.). Этот факт известен всем, кто надолго (на несколько недель) откладывал проявление отснятых пленок.

Однако часто регрессией пренебречь нельзя, достаточно хранить пленку в жарком помещении. Эффект еще более усиливается, если высока влажность или в воздухе присутствуют химически агрессивные

примеси, воздействующие на скрытое изображение. К ним относятся сероводород, аммиак, пары щелочей, перекиси, сернистый газ, влага, кислород, выхлопные газы и др.

Даже после недолгого хранения в такой атмосфере изображение становится вялым, как после сильной недодержки при съемке. Данное явление не зря следует за эффектом Гершеля. Это по сути одно и то же, если принимать во внимание разрушение изображения только за счет тепловой энергии окружающей среды. Скорость такой тепловой регрессии зависит от температуры хранения и сильно возрастает с ее повышением. Присутствие агрессивных веществ вносит в тепловой механизм свои существенные дополнения.

Регрессия – процесс, в точности обратный образованию скрытого изображения. Ее можно почти полностью исключить выбором правильных условий хранения (пониженная температура (0–12° С), умеренная влажность и отсутствие химически активных примесей в атмосфере). Для этой цели годится холодильник, но влажная атмосфера и наличие пищевых продуктов требует герметичной упаковки. Соблюдение этих условий имеет существенное значение при сроках хранения не менее 2–3 месяцев, причем для цветных материалов это важнее, чем для черно-белых.

4.8. Температурные эффекты

Температурные эффекты – это целая группа явлений, для которых наблюдается зависимость сенситометрических показателей фотоматериалов от температуры при съемке. Наиболее важна из них зависимость светочувствительности от температуры. В условиях нашего климата диапазон температур широк – от +40 °С до – 40 °С.

Как фотоматериал реагирует на такие перепады, становится ясно из рассмотрения семейства изоопак одного и того же материала при различных температурах во время съемки (рис. 4.5). Нижний график соответствует –20 °С, средний +20 °С, а верхний +40 °С. Одного взгляда достаточно, чтобы понять: зависимость светочувствительности от температуры неодинакова для разных выдержек при съемке. При коротких выдержках S тем меньше, чем ниже температура. При длительных выдержках S возрастает с понижением температуры. В диапазоне же наиболее часто встречающихся выдержек зависимость более сложная (например, сначала растет, потом падает, или наоборот).

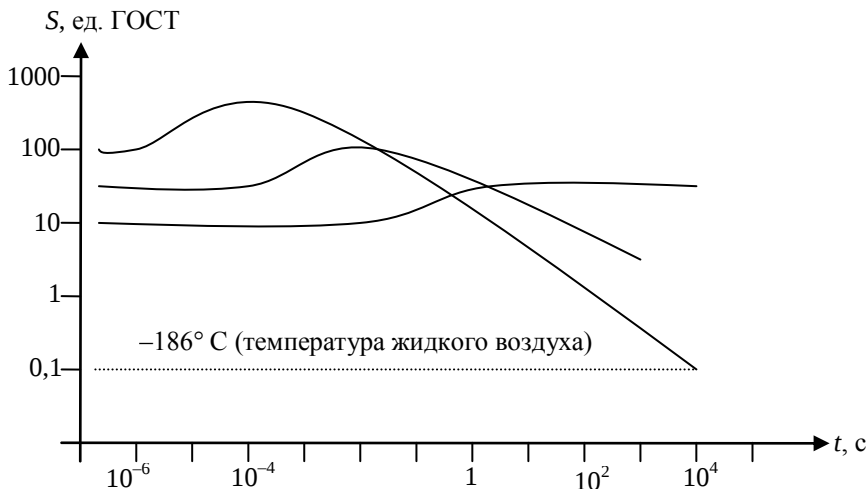


Рис. 4.5

Попробуем разобраться более детально в поведении изоопак. Для этого необходимо углубиться в процесс образования скрытого изображения.

Итак, при поглощении кванта света микрокристаллом образуется свободный электрон, который перемещается в пределах кристалла, и на его бывшем месте – дырка. Электрон перемещается до тех пор, пока не попадет в так называемую «потенциальную яму». Это такое состояние электрона, когда в силу взаимодействия с окружающими зарядами он не может продолжать движение (не может сам «выпрыгнуть» из ямы). В тот момент, пока он находится в яме, к нему может подойти подвижный ион Ag^+ и произойдет его нейтрализация электроном. Электрон нейтрализуется почти преимущественно катионом, а не положительной дыркой благодаря повышенной подвижности катиона. Время нейтрализации иона Ag^+ определяется величиной ионной проводимости. Она же в свою очередь зависит от числа подвижных ионов Ag^+ , покинувших свои нормальные места в узлах за счет тепловой энергии окружающей решетки. С повышением температуры растет тепловая энергия, увеличивается число подвижных ионов Ag^+ и ускоряется процесс нейтрализации электронов ионами Ag^+ . Этому процессу соответствует горизонтальный участок изоопак в области малых

выдержек (область взаимозаменяемости), поэтому с ростом температуры граница этого участка сдвигается в область коротких выдержек.

При температуре жидкого воздуха ионная проводимость практически «заторможена», ионы Ag^+ почти неподвижны, время нейтрализации огромно и вся изопака – горизонтальный участок, т. е. эффект НВЗ отсутствует. Но это сопровождается сильным падением светочувствительности, так как ионная проводимость почти отсутствует.

По мере роста выдержки (до максимума изопаки) наблюдается несвоевременная нейтрализация закрепившихся электронов ионами Ag^+ , так как темп поглощения квантов слишком высок. Значит, с ростом температуры растет ионная проводимость, что сказывается на нейтрализации. В результате с ростом температуры растет светочувствительность уже при более коротких выдержках. Спад изопаки при больших выдержках тоже определяется сообщаемой тепловой энергией, которая вызывает «распад» одиночных ионов серебра. Это и есть причина НВЗ.

Казалось бы, в диапазоне выдержек, наиболее часто используемых в обычной практике, роль температурных эффектов невелика. Но ведь короткие выдержки при большой освещенности часто сопровождаются как большой температурой (яркое солнце в жарком регионе летом), так и низкой (сильно отражающий снеговой фон зимой). В обоих случаях влияние температуры на светочувствительность приводит к заметным отклонениям (в несколько раз) от экспонетрического расчета с использованием номинального значения светочувствительности.

Дополнительная ошибка связана с тем, что при изменении температуры изменение светочувствительности в разных областях спектра разное. Так как галогенид серебра поглощает в сине-фиолетовой области, там изменение светочувствительности меньше, чем в длинноволновой области (желтая, красная и т. д.), где поглощает краситель-сенситизатор.

В качестве примера приведем следующую ситуацию: зимой на морозе светочувствительность негативной черно-белой пленки (скажем, «Фото-250») при съемке без светофильтра в 2–3 раза меньше, чем в теплой комнате. Съемка с желтым или оранжевым светофильтром, исключая сине-фиолетовую часть спектра, приводит к снижению светочувствительности уже в 5–6 раз в тех же условиях. То есть экспонетрический расчет содержит для оранжево-красной части спектра заведомую ошибку в 1,5–2 раза по отношению к съемке без светофильтра.

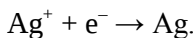
Контрольные вопросы

1. Что общего во всех фотоэффектах?
2. Как ослабить или устранить соляризацию заведомо переэкспонированного фотоматериала?
3. Два образца материала получили одинаковую экспозицию. Для какого из них освещенность при съемке была меньше, если образец № 1 проявлялся 20 мин (до достижения оптимальной плотности), а № 2 – 5 мин?
4. Зависит ли светочувствительность от времени проявления? Если да, то как именно; если нет, то почему?
5. В чем сходство и различие процессов латенсификации и гиперсенсibilизации?
6. Чем объясняется ослабление изображения на экспонированном, но своевременно не проявленном фотоматериале?
7. Различается ли светочувствительность одного и того же материала в разных температурных условиях? Зависит ли данный эффект от времени экспозиции? Если зависит, то каким образом?

Глава 5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЧЕРНО-БЕЛОМ ПРОЯВЛЕНИИ

Видимое фотоизображение образуется в результате усиления скрытого изображения в миллионы и миллиарды раз в процессе проявления фотоматериала. *Проявление* – это восстановление ионов серебра до атомов металла (Ag). В основе проявления лежит электрохимическая реакция:



Но не любой восстановитель может быть проявляющим веществом. Сильный восстановитель восстановит все ионы серебра как в экспонированных кристаллах AgHal, так и в неэкспонированных. Результатом будет равномерное почернение по всей поверхности материала. Слабый восстановитель вообще не вызовет видимых изменений в светочувствительном слое. Поэтому в качестве проявителя может выступать только такой восстановитель, который восстанавливает экспонированные кристаллы намного быстрее, чем неэкспонированные. Для оценки этих способностей проявителя служит *степень избирательного действия* U , т. е. величина отношения скоростей проявления изображения и вуали

$$U = K \frac{V_u}{V_b},$$

где K – коэффициент пропорциональности (обычно 100);

V_u и V_b – скорости проявления изображения и вуали.

Наибольшая степень избирательного действия – у парааминофенола.

С ростом температуры избирательная способность падает, введение же в проявитель противовуалирующих веществ повышает избирательную способность.

Существуют два типа проявления – физическое и химическое.

При *физическом проявлении* серебро восстанавливается из ионов серебра, находящихся в растворе. Возможны два варианта физического проявления – до фиксирования и после фиксирования.

При физическом проявлении до фиксирования экспонированный материал проявляется без предварительного растворения AgHal , после фиксирования перед проявлением AgHal растворяют и удаляют, а в светочувствительном слое остаются только серебряные центры скрытого изображения. При этом серебро для построения изображения поступает не из кристаллов AgHal , а из раствора проявителя.

Физический проявитель содержит восстановитель (метол, парафенилондиамин), растворимую соль серебра (AgNO_3), кислоту (уксусную, лимонную) или комплексообразующее вещество (сульфит, тиосульфат, роданид). Проявитель нестабилен, с течением времени из раствора выделяется металлическое серебро.

В процессе физического проявления видимое изображение образуется за счет откладывающегося на центрах скрытого изображения серебра из раствора. Почернение создается мелкими частицами серебра, поэтому изображение мелкозернисто.

Недостатки физического проявления – низкая светочувствительность (для одинаковых плотностей экспозиция при физическом проявлении примерно в пять раз больше, чем при химическом проявлении), нестабильность проявляющих растворов и большая продолжительность проявления. Кроме того, фиксирование необходимо вести очень осторожно (в простых или щелочных фиксажах), так как кислый фиксаж растворяет мелкозернистое серебро изображения.

При *химическом проявлении* восстановление ионов серебра происходит не из раствора проявителя, а из той же решетки микрокристалла AgHal светочувствительного слоя. Химическое проявление ведется в проявляющем растворе, в который входят проявляющие, ускоряющие, противовуалирующие, сохраняющие вещества и вода. В зависимости от природы проявляющего вещества проявляющие растворы делят на неорганические и органические.

Действие неорганических проявителей основано на способности ионов некоторых металлов (Fe^{2+} , Ti^{3+} , V^{2+}) и неорганических соединений (гидразин, гидросиламин, гидросульфит и др.) избирательно вос-

становливать ионы серебра. Но в практике эти проявители используются редко. Более широко известны органические проявляющие вещества, относящиеся к пара- или ортооксиаминопроизводным бензола. Между химическим строением и проявляющими свойствами была установлена связь. Ее заметили еще в конце XIX века братья А. и Л. Люмьер и М. Андресен, сформулировавшие десять следующих правил отбора.

1. Органическое соединение ароматического ряда обладает проявляющей способностью, если оно содержит две окси-(-OH), или две амино-(-NH₂) группы, или одну окси- и одну аминогруппы.

2. У производных бензола эти группы должны находиться в орто- или параположении относительно друг друга.

3. Соединения с указанными группами в параположении проявляют более активно, чем ортопроизводные.

4. Замещение водорода аминогруппы алкильными группами увеличивает проявляющую способность вещества.

5. Замещение водорода бензольного ядра бромом или хлором увеличивает проявляющую способность вещества.

6. Замена водорода бензольного ядра кислотной группой (-COOH или -HSO₃) понижает проявляющую способность вещества.

7. Соединения с двумя оксигруппами проявляют только в щелочной среде. Соединения с одной окси- и одной аминогруппой проявляют и без щелочи, но медленно.

8. Соединения с тремя активными группами, расположенными несимметрично, проявляются энергичней веществ с двумя группами.

9. Увеличение числа аминогрупп увеличивает проявляющую способность.

10. Проявляющая способность увеличивается при введении метильной группы в бензольное ядро (пример – фенидон).

В общем случае соединение может быть проявляющим веществом, если оно имеет формулу:

$$a - (c = c)_n - a^1,$$

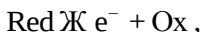
где a и a^1 – активные группы радикалов (-OH, -NH₂, -NHR, -NR₃); $n = 0$ или целое число.

Если $n = 0$ – это неметаллическое проявляющее вещество; $n = 1$ – пирокатехин, ортоаминофенол, ортофенилендиамин, аскорбиновая кислота и другие; $n = 2$ – гидрохинон, парааминофенол, парафенилендиамин.

Непосредственное влияние на экспонируемый микрокристалл оказывает не само проявляющее вещество, а его так называемая активная форма. В большинстве случаев это ион. Так, в гидрохиноновых проявителях проявляющей способностью обладает не сам гидрохинон, а анион, образовавшийся при диссоциации гидрохинона в щелочной среде.

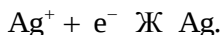
Активная форма диффундирует к центру скрытого изображения и адсорбируется на его поверхности. На поверхности же неэкспонированного микрокристалла имеется двойной электрический слой (отрицательные заряды ионов галогенида, например Br^- , и положительные заряды ионов, например K^+). Этот слой препятствует воздействию проявляющего вещества.

Адсорбированное проявляющее вещество передает электроны частице серебра центра скрытого изображения, а само окисляется:



где Red – проявляющее вещество, Ox – его окисленная форма.

Получив отрицательный заряд, частица скрытого изображения притягивает ион серебра Ag^+ из межузельного пространства и нейтрализует его:



За счет образовавшихся атомов происходит рост частицы серебра. При этом разрушается защитный электрический слой, увеличивается зона воздействия проявителя, и теперь уже электроны в частице металлического серебра, обладающие высокой подвижностью, проникают к ионам Ag^+ из кристаллической решетки, восстанавливая их до металлического состояния. Реакция идет со все возрастающей скоростью, пока весь микрокристалл не восстановится до металлического серебра.

Кроме собственно проявляющего вещества в состав проявителя входит еще целый ряд компонентов, играющих ту или иную роль. Останемся на них.

1. *Сохраняющие вещества.* Все органические проявляющие вещества – сильные восстановители и легко окисляются не только в процессе проявления, но и кислородом воздуха. Для предохранения проявителя от окисления кислородом и уменьшения содержания окисленной формы проявляющего вещества в проявитель вводятся сохраняющие вещества. Наиболее широко в этом качестве используют-

ся сульфит натрия (Na_2SO_3). Кроме уже упомянутых задач он выполняет и другие: восстанавливает уже окисленные формы гидрохинона в сульфопроизводные гидрохинона, также обладающие проявляющей способностью; препятствует окрашиванию желатины фотослоя продуктами окисления, поддерживает в проявителе слабощелочную реакцию, а при больших концентрациях растворяет бромистое серебро.

Без сохраняющего вещества щелочные проявляющие растворы быстро окисляются, окрашиваются продуктами окисления и теряют свои свойства.

Реже в качестве сохраняющих веществ используются метабисульфиты щелочных металлов, аскорбиновая кислота, гидроксилламин.

2. *Ускоряющие вещества.* Активная форма проявляющего вещества – ион – образуется в результате диссоциации молекулы в щелочной среде. Увеличение щелочности проявителя приводит к росту активной формы проявляющего вещества. Поэтому увеличение pH проявляющего раствора вызывает рост скорости проявления. Щелочь необходима и для нейтрализации галогеноводородной кислоты, образующейся в процессе проявления.

В качестве ускорителей процесса проявления используются углекислый калий (поташ) K_2CO_3 , углекислый натрий (сода) Na_2CO_3 , тетраборат натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, трехзамещенный фосфорнокислый натрий Na_3PO_4 , органические основания (триэтанолламин и др.), едкий натр NaOH , едкий калий KOH и др.

Величина pH колеблется от 8,0–9,0 (медленно работающие проявители) до 12,0–13,0 в энергичных проявителях. Наилучшим образом сохраняют свои свойства в течение длительного времени проявители с углекислыми щелочами (Na_2CO_3 и K_2CO_3) с pH = 10–11.

Проявители с едкими щелочами истощаются значительно быстрее.

3. *Противовуалирующие вещества.* Они вводятся в раствор для предотвращения роста вуали в процессе проявления. Действие их основано на торможении проявления на начальных стадиях процесса, когда образуются труднорастворимые соединения с ионами серебра. Это резко замедляет их восстановление проявителем и увеличивает его избирательное действие. Особенно сильно заметно влияние замедления проявления вуали в малоэкспонированных участках фотослоя.

В качестве противовуалирующих веществ чаще всего применяют: бромистый калий, йодистый калий, органические соединения – бензотриазол, 5-метилбензотриазол, 6-нитробензимидазол и 1-фенил-5-меркаптотетразол. Действие органических веществ сильнее, а самые сильные противовуаленты – бензотриазол и фенилмеркаптотетразол,

поэтому именно они используются для проявления при повышенных температурах.

Количество вещества в проявляющем растворе определяется рН раствора и тем больше, чем выше рН. Концентрация органических веществ (сотые или десятые доли грамма в 1л) много меньше, чем в случае КВг, а проявитель работает более контрастно, и время проявления в нем увеличивается.

В процессе проявления скорость протекания реакции проявления изменяется. Характер этой зависимости лучше всего виден на графике зависимости оптической плотности (D) от времени (продолжительности) проявления (t) (рис. 5.1). На этом графике сразу видно, что рост оптической плотности начинается не сразу, а через некоторый промежуток времени после погружения фотоматериала в проявитель. Этот промежуток до появления первых следов изображения называется *индукционным периодом проявления* (t_0). После индукционного периода следует период резкого роста оптической плотности вплоть до значения $D_{\max}$. Этот график носит название *кинетической кривой*. Определив по данной кривой тангенс угла наклона в каждой точке t_i , можно построить кривую зависимости скорости проявления изображения V от времени проявления (рис. 5.2).

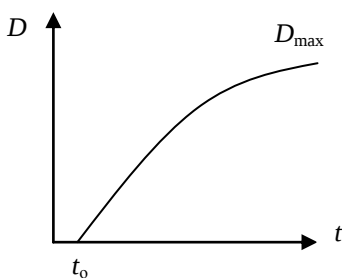


Рис. 5.1

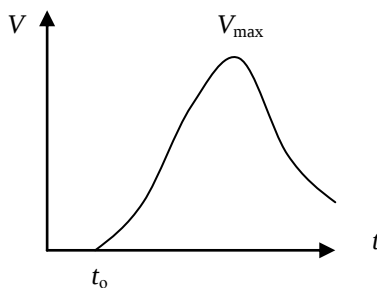


Рис. 5.2

Индукционный период на ней характеризуется нулевой скоростью. Продолжительность индукционного периода зависит от строения светочувствительного слоя, природы проявляющего вещества и состава проявляющего раствора, а также от заряда аниона активной формы проявляющего вещества (чем выше заряд, тем больше индукционный период).

Время проявления влияет на светочувствительность (S), коэффициент контрастности (γ) и оптическую плотность вуали (D_0), причем последняя постоянно возрастает, и при длительном проявлении оптическая плотность вуали и плотность деталей изображения, получивших малую экспозицию, сравниваются (рис. 5.3.). Детали изображения уже не различаются на фоне вуали, что равносильно потере светочувствительности и контрастности.

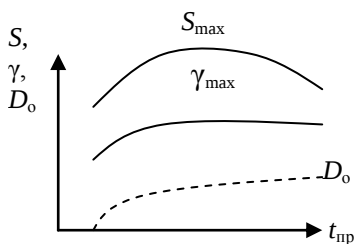


Рис. 5.3

Скорость проявления зависит и от температуры растворов. Зависимости сходны с предыдущими, отличие лишь в том, что при низких температурах оптическая плотность вуали растет медленно, при высоких — резко нарастает. Мерой зависимости результатов проявления от температуры служит *температурный коэффициент проявления* (K_T) — отношение скоростей проявления при температурах, различающихся на 10°C :

$$K_T = \frac{t_T}{t_{T+10}},$$

где t_T — время проявления при температуре T .

Степень проявленности должна быть одинакова в обоих случаях ($\gamma = \text{const}$).

K_T изменяется от 1,5 до 3,0, а при повышении температуры K_T уменьшается. Знание K_T позволяет корректировать время проявления при изменении температуры проявляющих растворов.

Значительное влияние на кинетику проявления оказывает *степень перемешивания и состав проявляющих растворов*. Это хорошо иллюстрируют выравнивающее и «голодное» проявление.

Выравнивающее проявление характеризуется относительно равномерным проявлением сильно- и слабо экспонированных участков светочувствительного слоя. При обработке в таком проявителе в первую очередь начинают проявляться сильно экспонированные участки, при этом концентрация активной формы проявляющего вещества в них резко падает, поскольку проявляющее вещество расходуется на восстановление AgHal . Кроме того, падает и pH раствора из-за выделения и накопления галогеноводородной кислоты, которая уже не успевает нейтрализоваться.

Процесс проявления в сильно экспонированных участках замедляется, а в малоэкспонированных он и так идет достаточно медленно, практически не изменяя pH. В результате оптические плотности разноэкспонированных участков выравниваются и достигается высокая светочувствительность при низких значениях контрастности, а также увеличивается полезный интервал экспозиций.

«Голодное» проявление также вызывается недостаточностью (голодом) проявляющего вещества в светочувствительном слое для полного проявления сильно экспонированных участков. Это проявление осуществляется разными способами: чередующимися стадиями проявления и промывки, двухванным проявлением (сначала в растворе проявляющих веществ, затем в растворе щелочи), нанесением тонкого слоя проявителя на фотослой, прикатыванием пропитанного в проявителе светочувствительного слоя к инертной поверхности.

Контрольные вопросы

1. В чем разница физического и химического проявления?
2. Что входит в состав проявляющего раствора?
3. В чем выражается эффект выравнивающего и «голодного» проявления?

Глава 6

ТИПЫ ПРОЯВИТЕЛЕЙ

В практической фотографии используется большой ассортимент проявляющих растворов для обработки фотоматериалов. Проявители различают по двум признакам:

- по их влиянию на фотографические свойства изображения – выравнивающие, мелкозернистые, универсальные, контрастные и высококонтрастные;
- по скорости проявления – медленные, нормальные, быстрые и сверхбыстрые.

Выравнивающие мелкозернистые проявители применяют для получения малоконтрастного, мелкозернистого негативного изображения с хорошей проработкой деталей в тенях и высокой светочувствительностью. Эти проявители рекомендуются для обработки изображений объектов с большим интервалом яркости. Для проработки деталей в тенях необходимо, чтобы проявление слабо экспонированных участков шло эффективно, а на сильно экспонированных участках тормозилось. С этой целью щелочи необходимо иметь столько, чтобы ее хватало для интенсивного проявления в малоэкспонированных участках, а в области больших экспозиций ее должно хватать для нейтрализации значительных количеств кислоты, что неизбежно затормозит проявление. Щелочность выравнивающих проявителей низка ($\text{pH} = 8,0\text{--}9,0$). Для получения низких значений pH используют буру в концентрации $2,0\text{--}20,0$ г/л либо соду в концентрации $1,0\text{--}10$ г/л, а также существуют проявители, не содержащие щелочь.

Выравнивающие проявители обладают большой степенью избирательного действия и характеризуются низкой вуалирующей способностью, поэтому противовуалирующие вещества входят в состав этих проявителей в малом количестве или вовсе отсутствуют, как в проявителе Д-23.

Скорость проявления в выравнивающем проявителе относительно низка, чему способствует низкая концентрация проявляющего вещества (0,01–0,05 моль/л). Проявляющие вещества – метол, смесь фенидон-гидрохинон или метолгидрохинон. Выравнивающее проявление способствует уменьшению зернистости: во-первых, вследствие замедления проявления в сильно экспонированных участках и уменьшения оптической плотности; во-вторых, из-за высокого содержания сульфита натрия (до 200 г/л). Это больше, чем нужно для предохранения проявляющих веществ от окисления, что приводит к частичному разрушению микрокристаллов AgHal и уменьшению зерен проявляющего серебра.

В особо мелкозернистые проявители вместе с сульфитом большой концентрации вводят и более активный растворитель серебра – тиосульфат или роданид калия.

Следует отметить, что для обеспечения выравнивающего действия следует избегать сильного диффузного обмена между фотослоем и раствором проявителя. Поэтому в процессе проявления не рекомендуется перемешивать или встряхивать проявляющий раствор в бачке или ювенте.

Таким образом, рациональная рецептура выравнивающего проявителя выглядит так:

проявляющее вещество	0,01...0,05 моль
сульфит натрия б/в	0,8...1,0 моль (100–126 г)
тетраборат натрия (бура)	0,01...0,1 моль (2,0–20,0 г)
или углекислый натрий (сода)	0,0...0,1 моль (0–10 г)
бромистый калий	0,0...0,03 моль (0–3,5 г)
вода	до 1 л.

Универсальные проявители (нормальные) используют для проявления негативного и позитивного изображения. Они дают нормальный контраст с хорошей градацией тонов и проработкой деталей в различно экспонированных участках изображения, имеют высокую восстановительно-окислительную способность, стабильны в работе. Их щелочность $\text{pH} = 10,0\text{--}10,5$. По скорости проявления это нормальные проявители (время проявления в них – 4–10 мин при 20 °C). Они дают оптимальные результаты по светочувствительности и контрасту при хорошем качестве изображения и достаточно высокой скорости проявления.

Количество проявляющего вещества рассчитывается по максимальной скорости избирательного проявителя изображения. Эта скорость растет с увеличением концентрации проявляющего вещества до значения, называемого *порогом концентрации*, по превышении которого скорость проявления изображения практически неизменна, а скорость роста вуали резко возрастает. Порог концентрации зависит от pH и при значениях pH = 10,0...10,5 он равен $\approx 0,05$ моль/л.

С учетом истощения проявителя в процессе работы проявляющего вещества берут несколько больше.

В качестве проявляющих веществ в универсальном проявителе используют смесь гидрохинона с метолом или фенидоном. Такие смешанные проявители обладают *эффектом супераддитивности*, т. е. скорость проявления смеси выше, чем сумма скоростей проявления каждого из проявляющих веществ.

Средняя щелочность и высокая буферная емкость достигаются использованием в качестве щелочи соды (20–30 г/л) или поташа (25–40 г/л).

Количество сохраняющего вещества должно в два раза превышать количество проявляющего вещества, а с учетом окисления проявителя кислородом воздуха сульфита приходится брать почти в три раза больше, чем проявляющего вещества.

В качестве противувалирующего вещества в универсальных проявителях используют бромистый калий в концентрации 1–5 г/л, если же материал имеет высокую вуалирующую способность (истекший срок хранения), то его концентрация увеличивается или в проявитель вводят органические вещества – бензотриазол, нитробензимидазол.

Рекомендуемый состав универсального проявителя:

проявляющее вещество	0,05...0,1 моль
сульфит натрия б/в	0,2 моль (25 г)
углекислый натрий (сода)	0,2...0,3 моль (20–30 г)
или углекислый калий	0,2...0,3 моль (30–40 г)
вода	до 1 л.

Проявляющее вещество – гидрохинон (0,05 моль/л) + метол (0,01...0,03 моль/л), гидрохинон (0,05 моль/л) + фенидон (0,001...0,003 моль/л).

Контрастные и высококонтрастные проявители рекомендуются для печати с очень вялых негативов (недостаточно контрастное освещение или малоконтрастный материал), а также для получения контрастного штрихового изображения (чертеж, текст и т. д.).

Принцип работы их заключается в том, что скорость проявления на малоэкспонированных участках замедляется, а на сильно экспонированных возрастает. При этом, естественно, часть деталей объекта съемки теряется. Это определяет высокий контраст и низкую светочувствительность.

Контрастные проявители – активные, с высокой кислотновосстановительной способностью и большим значением pH (10,5...11,5). Продолжительность проявления позитивных материалов – 1,5–4 мин.

В контрастные проявители входят проявляющие вещества с большим индукционным периодом и значительной чувствительностью к действию бромидов. В первую очередь, это гидрохинон – основное проявляющее вещество в контрастных проявителях. Он характерен тем, что при проявлении возникает окисленная форма проявляющего вещества (хинон), катализирующая дальнейшее восстановление AgHal . Для увеличения скорости проявления и светочувствительности иногда вводят метол, но в гораздо меньшей концентрации.

Концентрация проявляющего вещества в высококонтрастных проявителях – 0,1...0,3 моль/л. Высокая щелочность создается введением 0,3...1 моль углекислой или едкой щелочи.

Количество сульфита натрия незначительно и в точности соответствует его расходу в процессе проявления ($\approx 0,5$ моль/л).

Вуалирующее вещество – бромистый калий в количестве 0,02...0,05 моль/л (в зависимости от избирательной способности проявителя и вуалирующей способности фотоматериала).

Все рассмотренные проявители характеризуются разной скоростью: от медленных выравнивающих до относительно быстрых контрастных. Особого внимания заслуживают *быстрые проявители*. Они применяются для быстрого (оперативного) получения фотоизображения в специальных случаях – в фотографии, медицине, при регистрации быстroteкущих процессов. Полученные с их помощью изображения по фотохарактеристикам и качеству не уступают полученным в универсальных проявителях. Быстрое проявление осуществляется за счет рецептуры проявителя и температуры.

Быстрые проявители – концентрированные (с большим количеством проявляющих веществ), сильнощелочные (с pH = 11,5...13). Для предотвращения большой плотности вуали в них вводят активные противовуалирующие вещества (органические).

Проявляющие вещества – смеси метола или фенидона с гидрохиноном. Продолжительность проявления при температуре 20–45° со-

ставляет 10–120 с. Но когда и этого много, применяют сверхбыстрые проявители при высоких температурах (60–80)°С с временем проявления не более нескольких секунд (рН = 12–14).

Для проявления при таких температурах требуется задубливать фотоматериалы (повышать их механическую устойчивость) предварительно или в процессе проявления, вводя в проявитель дубитель (например, формальдегид).

Контрольные вопросы

1. Что такое процесс проявления? Какие типы проявления известны?
2. Основные компоненты проявителя и их назначение.
3. Какое влияние на процесс проявления оказывает температура?
4. Какие типы проявителей существуют?

Глава 7

ПРОЦЕССЫ, СЛЕДУЮЩИЕ ЗА ПРОЯВЛЕНИЕМ

Операции, следующие за проявлением, в разной степени влияют на качество изображения. Определенные процессы (фиксирование, промывка) обязательны. Другие (усиление, ослабление и т. п.) применяются лишь в специальных случаях, например при исправлении изображения.

7.1. Остановка проявления

Обычно после проявления материал споласкивают в воде или обрабатывают в стоп-ванне. Ополаскивание в воде предотвращает попадание щелочного проявляющего раствора в фиксирующий раствор. Стоп-ванна, помимо этого, останавливает процесс проявления на требуемой стадии. Этот результат достигается снижением pH оставшегося в эмульсии проявляющего раствора, что резко уменьшает скорость проявления. Поэтому необходимый компонент стоп-ванны – кислота (лимонная, уксусная, разбавленная серная) или кислые соли ацетата натрия и бисульфита натрия. Если проявитель имел высокую щелочность, то и стоп-ванна нужна с более кислыми свойствами.

В том случае, если требуется уменьшить набухание эмульсионного слоя, в стоп-ванну вводят сульфат натрия в количестве около 5 г/л.

Продолжительность обработки в стоп-ванне – 5–10 с.

7.2. Фиксирование

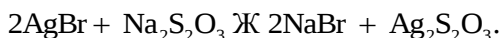
В проявленном светочувствительном слое кроме металлического серебра, образующего фотоизображение, содержится остаточный галогенид серебра. Чтобы изображение было качественным и устойчивым, этот невосстановленный галогенид надо удалить, для чего его перево-

дят в растворимое светоустойчивое соединение, вымываемое из слоя при промывке.

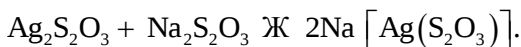
Фиксирование – это процесс превращения галогенида серебра AgHal в водорастворимое светоустойчивое соединение. Галогенид серебра можно растворять в разных веществах, но наибольшее применение нашли тиосульфаты, в частности, тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Процесс фиксирования включает в несколько стадий. Упрощенно эти стадии можно представить в следующей последовательности.

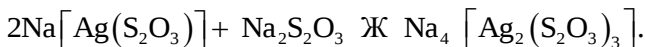
1. Тиосульфат Na адсорбируется на поверхности микрокристалла AgHal , вступая с ним в реакцию с образованием нерастворимого тиосульфата серебра:



2. Тиосульфат Ag взаимодействует с тиосульфатом натрия с образованием плохо растворимого адсорбирующего комплекса:



3. Адсорбирующий комплекс реагирует вновь с тиосульфатом натрия с образованием водорастворимого прочного комплексного соединения:



При большом избытке тиосульфата возможны и другие легкорастворимые комплексы: $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $\text{Na}_5[(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$.

4. Удаление путем диффузии водорастворимых прочных комплексных соединений серебра из эмульсионного слоя.

Первые две стадии определяют время осветления, когда фотослой делается прозрачным, но это еще не окончание процесса, так как не полностью закончен процесс образования прочных водорастворимых комплексов. Поэтому время фиксирования должно превосходить время осветления по меньшей мере втрое.

При недостатке тиосульфата натрия в результате растворения галогенида серебра образуется только тиосульфат серебра (1-я стадия), который крайне непрочен и легко разлагается на H_2SO_4 и сернистое серебро (Ag_2S).

Именно образование Ag_2S и есть причина появления желтых пятен на фотоматериалах, отфиксированных в истощенном фиксаже, поэто-

му заканчивать фиксирование всегда необходимо в свежем фиксаже. Образование сернистого серебра возможно и при фиксировании в растворах с высоким значением pH (8,0–12,5).

В то же время при низких значениях $\text{pH} \leq 4,0$ (кислые фиксажи) тиосульфат натрия в присутствии окислителей взаимодействует с металлическим серебром, поэтому при длительном фиксировании в кислых фиксажах уменьшается плотность изображения. Для предотвращения растворения серебра в кислые фиксажи вводят восстановители (сульфит, бисульфит, аскорбиновую кислоту).

Факторы, влияющие на скорость фиксирования

1. *Концентрация тиосульфата натрия.* Она должна быть достаточно высока, чтобы образовывать прочные водорастворимые комплексы. Достаточная скорость и эффективность фиксирования достигается при концентрациях: для позитивного процесса – до 25 %, для негативного – до 35 %. Но при повышении концентрации тиосульфата натрия сверх меры уменьшается набухаемость желатины, диффузия в ней тиосульфата замедляется и скорость фиксирования падает.

2. *Вещества, ускоряющие фиксирование.* Это вещества, диссоциирующие с образованием иона аммония NH_4^+ , например хлорид аммония в виде добавки 50 г/л в 25 %-ный раствор тиосульфата натрия. Роданид аммония ускоряет фиксирование в 3–5 раз, но разрушает желатину. Хороший результат дает тиосульфат аммония в качестве комплексообразующего вещества.

3. *Условия фиксирования.* Это те факторы, которые влияют на диффузию. Так, ощутимо ускоряет фиксирование перемешивание фиксирующего раствора (вращением «улитки» или покачиванием кюветы). Кроме того, эмульсионный слой рекомендуется располагать при фиксировании в ванне снизу на некотором удалении от дна. Предполагается, что при этом комплексные соединения серебра с большей плотностью скорее диффундируют вниз, в раствор.

7.3. Классификация фиксажей

Простые фиксажи. Это водные растворы тиосульфата натрия в концентрации 20–25 % для позитивных материалов, 30–35 % для негативных. Достоинство их – простота приготовления, недостаток – сравнительно высокая щелочность ($\text{pH} = 8$). При попадании энергичного проявителя в фиксирующий раствор накопившиеся в нем соединения серебра могут восстанавливаться. Возникающее при этом металлическое серебро образует так называемую дихроичную вуаль, либо выпада-

ет в осадок. Оставшиеся в эмульсионном слое проявляющие вещества окисляются и окрашивают желатину. Такие фиксажи плохо сохраняются и требуют перед фиксированием тщательной промывки материала и стоп-ванны.

1. *Кислые фиксажи*. Это раствор тиосульфата натрия с добавлением веществ (кислот или кислых солей), снижающих его pH. Они позволяют избежать образования дихроичной вуали и не требуют стоп-ванны.

Кислый фиксаж должен обеспечивать прекращение проявления. Его кислотность должна быть достаточно высока: $\text{pH} \leq 6$ для метол- и фенидонгидрохионовых проявителей и $\text{pH} \leq 3,5$ для амидоловых проявителей. При этом в нем не должна происходить *сульфуризация* – образование в фиксаже осадка или взвеси серы. Данный процесс характерен для использования сильных кислот, поэтому для предотвращения сульфуризации используют слабые кислоты (уксусная, борная, лимонная, винная) или разбавленные растворы сильных кислот. Для создания низких значений pH в фиксирующие растворы можно также добавлять кислые соли – бисульфиты, метабисульфиты и пр.

При длительном фиксировании мелкозернистых материалов также наблюдается ослабление изображения.

2. *Кислые дубящие фиксажи*. В тех случаях, когда необходимо повысить прочность эмульсионного слоя и устранить возможность его повреждения или уменьшить его набухание для ускорения сушки применяют дубящие фиксажи. Это те же кислые фиксирующие растворы, в которые добавлено дубящее вещество. В качестве последнего используют формалин (37–40 %-ный водный раствор формальдегида HCNO), алюмокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)$ или хромокалиевые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \times 24\text{H}_2\text{O}$.

Содержание квасцов 3–5 %. Хромокалиевые квасцы оказывают более сильное дубящее действие, но сильнее зависят от pH раствора и быстро снижают активность, если $\text{pH} > 3,0\text{--}3,8$. В то же время алюмокалиевые квасцы в сочетании с уксусной кислотой дают стабильное и эффективное дубление.

3. *Быстрые фиксажи* служат для ускорения фиксирования. Их действие основано на использовании очень высоких концентраций комплексообразующих веществ или на введении веществ, ускоряющих процесс фиксирования. Обычно тиосульфат натрия уже не пригоден для этих целей, и в качестве фиксирующего вещества применяют тиосульфат аммония и роданиды. Последние «раздубливают» желатину и поэтому используются только на сильно задубленных материалах.

Для увеличения скорости фиксирования без ухудшения физико-механических свойств фотослоя рекомендуется использовать тиосульфатные фиксажи с добавкой роданидов аммония или калия в концентрации 30–100 г/л.

Быстро работающие растворы часто применяют и при повышенных температурах, за счет чего (скажем, при температуре $\sim 70^\circ\text{C}$) время осветления может составить $\sim 1\text{с}$.

7.4. Промывка

Промывка – это последняя стадия процесса химико-фотографической обработки фотоматериала. Основная цель промывки – удаление из фотослоя и подложки тиосульфата натрия и комплексных соединений серебра. Если не удалить эти комплексы, то при хранении в фотослое начинаются процессы разложения комплексных солей, что приводит к ухудшению качества изображения: изменяется цвет, плотность, появляются пятна. Все эти дефекты в совокупности носят название «выцветание изображения».

Продолжительность промывки зависит от количества тиосульфата Na, который может остаться в фотоматериале без ухудшения его качества при хранении. Допустимое количество тиосульфата в печатных материалах: при обычном хранении – до $0,003\text{ мг/см}^2$, при архивном хранении – до $0,001\text{ мг/см}^2$.

На скорость и длительность промывки влияют разные факторы.

1. Скорость диффузии соединений из эмульсионного слоя в раствор зависит от разницы концентраций вещества в слое и растворе. Чем больше эта разность, тем выше скорость диффузии (т. е. промывки). При промывке в емкости с определенным объемом воды вначале диффузия тиосульфата и комплексных соединений серебра идет интенсивно, затем по мере накопления этих соединений в растворе и выравнивании концентраций скорость диффузии падает. Поэтому для поддержания высокой скорости диффузии и ускорения промывки необходимо несколько раз менять воду в емкости, в которой ведется ее промывка, или вести промывку в проточной воде. В последнем случае концентрация веществ в воде практически равна нулю и промывка идет интенсивно.

2. В отфиксированном слое, особенно если фиксаж был истощен, находятся не только тиосульфат и легкорастворимые комплексы, но и плохо растворимые непрочные комплексные соединения серебра, уда-

лить которые практически невозможно. Чтобы исключить такую ситуацию, следует заканчивать фиксирование в свежем или малоистощенном растворе.

3. Фотобумаги промываются медленнее, чем материалы на пленочной основе или стекле. Это связано с удержанием частиц тиосульфата из-за его адсорбции на волокнах целлюлозы. Поэтому промывка фотобумаг должна продолжаться не менее 20 минут, а иногда доходит до одного часа и более.

4. На скорость промывки влияет присутствие некоторых солей и pH раствора. Так, промывка морской водой идет в несколько раз быстрее, чем пресной. Вообще же увеличение pH промывающего раствора до 11 единиц значительно ускоряет промывку. Ускорению промывки способствуют растворы сульфата калия, сульфита и сульфата натрия, сульфата магния, бикарбоната натрия и др. Эти вещества выступают в роли катализаторов процесса диффузии. Один из наиболее эффективных ускорителей – сульфит натрия, причем достаточно применять его лишь в начальной стадии промывки. Так, если отфиксированный фотоматериал промыть две минуты в 2 %-ном растворе сульфита Na, а потом всего одну минуту в воде, то тиосульфата в эмульсионном слое останется почти в десять раз меньше, чем при обычной промывке в воде в течение одного часа.

5. Большое влияние на скорость процесса промывки оказывает температура. Повышение температуры ускоряет диффузию и усиливает набухание, что тоже способствует переходу солей в промывную воду. Это заметно проявляется при 14–15 °С, но при температуре > 20–22 °С набухание столь значительно, что сказывается на удлинении диффузионного пути и на скорости диффузии, которая падает. Оптимальная температура промывки ~ 14–20 °С.

Особо следует отметить процесс *стабилизации изображения*. Эта операция есть не что иное, как объединение фиксирования и окончательной промывки. Применяется она как средство ускорения и упрощения обработки фотоматериала, а также при недостаточном количестве воды.

При стабилизации после проявления невосстановленные галогениды серебра вместо фиксирования переводятся в бесцветные прозрачные растворимые или нерастворимые комплексные соли. В этом случае промывка либо не требуется вообще, либо заменяется кратковременным споласкиванием перед сушкой. Но при такой обработке в фотослое остаются компоненты обрабатывающих растворов и

комплексные соли серебра, на которые могут воздействовать различные компоненты атмосферы. Это ухудшает сохранность изображения.

Иногда на это не обращают внимания, особенно когда нет воды или требуется простой и быстрый способ обработки проявленного изображения. Справедливости ради стоит отметить, что даже такое изображение при нормальных условиях ($T < 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, влажность – не выше 65 %) может храниться годами.

В качестве стабилизирующих веществ применяют тиосульфаты, роданиды, тиомочевину и еще целый ряд соединений. Стабилизация в растворе тиосульфата подобна фиксации с точки зрения химии. Тиомочевина может образовывать сернистые соединения, что снижает ее применение.

Если стабилизированное изображение должно храниться длительно, то его в любое удобное время можно отфиксировать в кислом фиксаже и промыть.

7.5. Сушка

Сушка – это процесс испарения воды из фотослоя после промывки. В обычных условиях ($T = 18\text{--}25^{\circ}$) сушка длится несколько часов, причем сушка фотобумаг длится дольше из-за удержания влаги подложкой. Отпечатки на полиэтиленированной (ламинированной) бумаге сохнут быстрее, так как основа водонепроницаема.

Сушка ускоряется использованием вентилятора, дающего поток воздуха. Кроме этого, сушку ускоряет повышение температуры, но при этом появляется опасность деформирования эмульсионного слоя. Он деформируется при $T > 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, если материал не задублен.

Наиболее оперативна сушка отпечатков на электроглянцевателях, когда одновременно возможно и наведение глянца. Длительность данной процедуры – около 15 мин. Особенно удобны аппараты, подобные АПСО барабанного типа с регулируемой скоростью вращения и температурой барабана.

Сушка завершает обычный процесс обработки фотоматериала, но в ряде случаев при экспонировании или проявлении негативных материалов допускаются ошибки. В результате изображение может иметь очень слабые или слишком большие оптические плотности. Такие недостатки можно исправить усилением или ослаблением фотоизображения.

Контрольные вопросы

1. Каково назначение стоп-ванны?
2. Что называют процессом фиксирования?
3. Какие известны типы фиксажей?
4. В чем суть стабилизации проявленного изображения и какие вещества применяют в качестве стабилизирующих?
5. От чего зависит продолжительность промывки?

Глава 8

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ ОБРАБОТКИ

Данные процессы не входят в число обязательных и применяются для исправления недостатков готового изображения или для придания ему дополнительной выразительности. К ним относятся усиление и ослабление изображения, а также его тонирование.

8.1. Усиление фотоизображения

Усиление заключается в увеличении оптической плотности фотоизображений. Оно достигается отложением на серебряном почернении нерастворимых и непрозрачных соединений. Обычно усилению подвергаются негативные изображения.

Различают усиление трех видов.

Пропорциональное. Оптические плотности исходного изображения увеличиваются в одно и то же число раз (кроме самых малых плотностей, которые не усиливаются). В этом случае повышаются оптическая плотность и контраст (рис. 8.1, а).

Сверхпропорциональное. Оптическая плотность резко возрастает в области больших экспозиций и гораздо слабее в области малых экспозиций (рис. 8.1, в),

Субпропорциональное. Малые оптические плотности увеличиваются непропорционально больше средних и больших (рис. 8.1, б). При этом коэффициент контрастности обычно падает.

Перед дополнительной обработкой фотоматериал должен быть отфиксирован и промыт. Можно обрабатывать и уже высушенный материал, но его необходимо предварительно размочить. Негатив не должен содержать цветной вуали и налета солей. Если плотность вуали значительна, то необходимо предварительно удалить вуаль ослабителем (поверхностным), иначе она усиливается вместе с изображением.

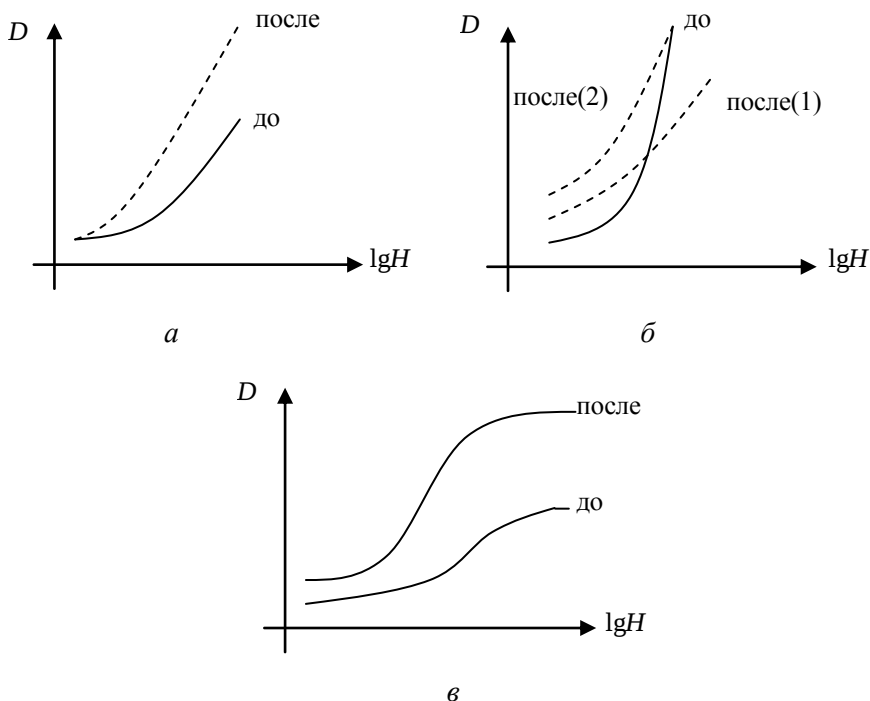


Рис. 8.1

Для проведения дополнительной обработки годится рассеянное искусственное освещение или дневной свет.

Характер усиления зависит от состава усиливающего раствора.

Для пропорционального усиления рекомендуются хромовые усилители. Сверхпропорциональное усиление обеспечивает хинон-тиосульфатный и кобальтовый (при длительной обработке) усилители. Субпропорциональное усиление дает хинон-иодидный и кобальтовый (при малом времени обработки) усилители.

Обработка *хромовым усилителем* включает две стадии. На первой стадии фотослой отбеливается в растворе, содержащем биохромат калия (калий двуххромовокислый) $K_2Cr_2O_7$ и соляную кислоту в течение 1–5 минут. При этом металлическое серебро превращается в хлорид серебра ($AgCl$) и образуются нерастворимые окислы типа Cr_2O_3 – CrO_3 , которые увеличивают оптическую плотность. На второй стадии негатив, предварительно промытый, проявляется в любом энергичном проявителе

с малым содержанием сульфита, причем необходимо помнить, что большое количество сульфита растворяет галогенид серебра и ослабляет изображение. За счет сложения оптической плотности проявленного серебра и оптической плотности окислов хрома изображение усиливается. Степень усиления регулируется временем проявления, причем при необходимости весь процесс можно повторить.

Похожие процессы с предварительным отбеливанием осуществляются в медном и свинцовом усилителе.

Хинон-иодидный усилитель повышает очень малые оптические плотности и общую светочувствительность. Усиление достигается за счет образования окрашенных продуктов конденсации хинона в присутствии серебряного почернения. Состав усилителя выглядит так:

<u>раствор А:</u>	хинон	5 г	<u>раствор Б:</u>	иодид калия	50 г
	вода	1 л		вода	1 л.

Рабочий раствор готовится из одной части А и одной части Б. Степень усиления контролируется визуально. При усилении слой сильно задубливается.

Хинон-тиосульфатный усилитель дает наибольшее усиление изображения, причем усиление тем сильнее, чем крупнее «зерно» изображения. Возможно усиление оптической плотности до десяти раз. В результате воздействия усилителя образуются продукты коричневатой окраски с высокой эффективной плотностью при печати. Состав достаточно сложен (3 раствора смешиваются в рабочий раствор).

Особенность *кобальтового усилителя* – его универсальность. Усиленным изображением – коричневого или черно-красного цвета (ферроцианид кобальта), в зависимости от длительности усиления, можно добиться разных результатов. Так, при времени усиления до 20 минут усиливаются в первую очередь малые оптические плотности и повышается светочувствительность. При длительной обработке (40–60 минут) интенсивно усиливаются большие оптические плотности и резко возрастает коэффициент контраста.

8.2. Ослабление изображения

Цель ослабления – уменьшение оптической плотности переэкспонированного или перепроявленного изображения в результате удаления части металлического серебра. В зависимости от характера ослабления больших и малых плотностей существуют следующие типы ослабления.

Пропорциональное. Все оптические плотности исходного изображения, кроме самых малых, ослабляются примерно в одинаковое число раз. Самые малые плотности уменьшаются непропорционально меньше остальных, т.е. падает контрастность (рис. 8.2, а).

Аналогичная картина наблюдается и в случае *сверхпропорционального ослабления*, но большие плотности уменьшаются непропорционально больше средних и малых. И вновь контраст падает (рис. 8.2, в).

Субтрактивное (поверхностное). Все оптические плотности изменяются примерно на одну величину. Заметно уменьшается или исчезает вуаль, коэффициент контрастности почти не меняется (рис. 8.2, б).

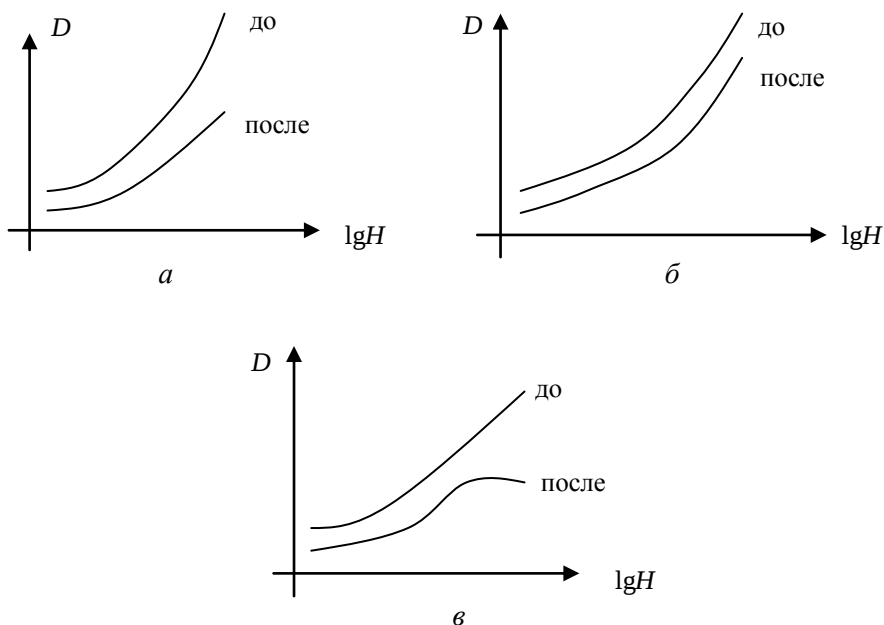


Рис. 8.2

Субпропорциональное. Малые плотности уменьшаются сильнее больших. Контраст изображения растет.

Ослабитель выбирается в зависимости от характера подлежащего ослаблению изображения. Субтрактивное ослабление характерно для хромового, перманганатного и фермеровского ослабителей. Пропорциональное ослабление дает фермеровский ослабитель и ослабитель с

повторным усилителем. Суперпропорциональное – персульфатные и хиноновые ослабители. Рассмотрим состав основных из них.

Наиболее известен *ослабитель Фармера*. В его составе – ферроцианид калия (ККС) и тиосульфат натрия:

раствор А: ферроцианид калия – 10 г
вода – 1 л

раствор Б: тиосульфат натрия – 100 г
вода – 1 л.

Рабочий раствор состоит из одной части раствора А и одной части раствора Б. Степень ослабления контролируется визуально. Повышая концентрацию тиосульфата (рабочий раствор = 1 часть А + 2 части Б), можно усилить степень ослабления.

Недостаток – плохая сохраняемость раствора.

Перманганатный ослабитель может быть реализован в двух вариантах: простом, однорастворном (KMnO_4 – 2г, вода 1 л) и двухрастворном:

раствор А: перманганат калия – 5 г
вода – 0,5 л

раствор Б: серная кислота – 100 мл
вода – 0,5 л.

Рабочий раствор готовится из одной части раствора А и 10...50 г раствора Б.

Хромовый ослабитель схож и по составу, и по действию с предыдущим:

раствор А: бихромат калия – 1 г,
вода – 1 л

раствор Б: серная кислота – 20 мл
вода – 1 л.

Рабочий раствор состоит из 200 мл раствора Б и 5...20 мл раствора А (в зависимости от плотности негатива).

При *ослаблении с повторным проявлением* сначала все серебро изображения окисляется (отбеливается) в следующем растворе:

ферроцианид калия	– 35 г
бромистый калий	– 10 г
аммиак (28 %-ный)	– 3,5 мл
вода	– до 1 л.

После этого производят неполное проявление серебряной соли до желаемой степени почернения.

Следует отдельно заметить, что усилению или ослаблению может подвергаться не весь фотоматериал, а отдельные его элементы (местная ретушь). В этом случае для обработки размоченного материала используется кисточка или ватный тампон.

8.3. Тонирование

Тонирование (вирирование) – это процесс окрашивания фотоизображения в результате превращения серебра изображения в какое-либо окрашенное соединение или замены его другим металлом или красителем. Процессы тонирования делят на *прямые*, когда окрашивание ведут в одну стадию, и *косвенные*, когда окрашиванию предшествует отбеливание серебра изображения переводом в галогенид серебра, который уже превращают в окрашенное соединение.

Говоря о тонировании, мы подразумеваем, что цель этого процесса – определенный художественный эффект, а не изменение сенситометрических показателей (оптической плотности, контрастности). Наиболее широко используется *тонирование соединениями серы* (сульфидное тонирование) или *сетия*. В этом случае окраска изображения может быть от пурпурно-коричневого до желто-коричневого оттенка. Изображение состоит из сернистого серебра (Ag_2S), а цвет определяется размером «зерен».

Обычно тонирование включает две стадии. На первой изображение отбеливается в растворе:

ферроцианид калия	– 30 г
бромид калия	– 15 г
вода	– до 1 л.

В результате отбеливания образуется AgBr . После ополаскивания фотоматериал помещается в тонирующий раствор:

сульфид натрия (Na_2S)	
или сульфид аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$)	– 10 г
вода	– до 1 л.

Может быть и другой раствор.

При *тонировании в растворе с медью* возможно получение цветов от красно-коричневого до карминного.

Состав раствора:

калий лимоннокислый трехзамещенный	– 87,5 г
медь сернокислая кристаллическая	– 7 г
калий железосинеродистый	– 6 г
вода	– до 1 л.

Синий цвет дает следующий раствор:

калий железосинеродистый	– 4 г
железо лимонно-аммиачное зеленое	– 4,5 г
винная кислота	– 1,5 г
вода	– до 1 л.

Тонирование в *зеленый цвет* более сложно и более длительно (2–3 стадии).

Особенность окраски в синий и зеленый цвет – усиление изображения, поэтому предназначенные к тонированию отпечатки должны быть недоэкспонированы.

Кроме того, на фотобумагах «Контабром» и «Иодоконт» изображения различных цветов получают непосредственно в процессе проявки. Тон изображения зависит от степени разбавления проявляющего раствора и времени экспонирования:

сульфит натрия	– 75 г,
гидрохинон	– 20 г,
карбонат натрия	– 170 г,
бромид калия	– 2 г,
вода	– до 1 л.

Тонирование органическими красителями. Серебряное изображение сначала окисляют (например, в растворе феррицианида К), затем обрабатывают в 0,1 %-ном растворе красителя. В качестве последнего выступают родамин, малахитовый или бриллиантовый зеленый, метиленовый синий, кристаллический фиолетовый. Время тонирования определяется визуально (от 10 минут до нескольких часов). По окончании требуется тщательная промывка для удаления избытка красителя.

Контрольные вопросы

1. В чем суть усиления фотоизображения? Какие способы усиления вам известны?
2. Каково назначение пропорционального ослабления, какими средствами оно осуществляется?
3. Что такое тонирование? Назовите основные вещества, используемые при тонировании.

Глава 9

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОИЗОБРАЖЕНИЯ

Обычный фотографический процесс не всегда удовлетворяет потребителей по тем или иным критериям. В частности, он достаточно длителен и дорог, особенно если речь идет о позитивном процессе, требующем вместе с получением негатива как минимум удвоения затрат серебра. Для борьбы с этими недостатками разработаны однованный процесс и обращение изображения.

9.1. Однованный фотопроецесс

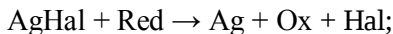
Для сокращения продолжительности и упрощения процесса обработки три операции (проявление, остановка проявления и фиксирование) совмещаются в одну. Тем самым получается одностадийный процесс – одновременное проявление и фиксирование.

Достоинствами этого процесса можно считать малую зависимость фотографических свойств от температуры и интенсивности перемешивания раствора, а также автоматическое окончание процесса проявления, т. е. невозможность перепроявления. Это позволяет создать компактную и высокопроизводительную аппаратуру для обработки кинофотоматериалов.

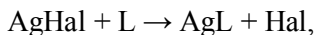
Но вместе с тем необходимо отметить существенные *недостатки*: снижение светочувствительности и контраста изображения, повышение плотности вуали и низкую устойчивость однованных растворов в процессе работы из-за выпадения осадка металлического серебра.

Процесс характерен тем, что одновременно происходят три основные реакции:

1) проявление экспонированного галогенида серебра:

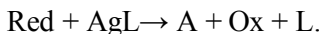


2) растворение галогенида серебра с образованием комплексных соединений серебра:



где L – комплексообразующее вещество, AgL – комплексное соединение с Ag;

3) восстановление комплексных соединений серебра:



Последний процесс идет как в фотослое, так и в растворе.

Особенность однованного процесса – в конкуренции процессов химического проявления и растворения галоидов серебра (1 и 2). Если растворение опережает проявление, то происходит уменьшение оптической плотности, светочувствительности и контраста. Чтобы исключить такую возможность, приходится использовать высокоактивное проявление – вещества и их смеси, которые быстро начинают процесс проявления и заканчивают его. Наиболее эффективна смесь фенидона и гидрохинона.

Третья реакция – восстановление комплексных соединений серебра, тоже играет важную роль. Действительно, если восстановление серебра происходит на «зернах» фотослоя (осаждение серебра), то это фактически физическое проявление. Высаживаясь на серебряных «зернах» изображения, это серебро влияет на степень почернения, т. е. на оптическую плотность. Если же комплексные соединения серебра восстанавливаются в фотослое некаталитически (в отсутствие скрытого изображения), то на неэкспонированных участках появляется «дихроичная» вуаль. Для предотвращения ее появления используются такие количества комплексообразующих веществ, которые достаточны для обеспечения образования стабильных комплексов, не восстанавливаемых проявителем. Обычно это тиосульфат натрия в концентрации 100–200 г/л, но можно применять также иодид калия и др.

Помимо этого, серебро может восстанавливаться и из комплексных соединений в растворе, осаждаясь на дно и стенки сосуда, что тоже относится к недостаткам процесса.

В то же время результаты, достигаемые в однованном процессе, сопоставимы с традиционным процессом, в том числе и по резкости изображения.

Для примера приведем рецепт однованного раствора для фото-пленки «Фото-64»:

фенидон	0,4 г
гидрохинон	6,0 г
сульфит натрия б/в	30 г
едкий натр	6,0 г
тиосульфат натрия	130 г
формальдегид (40 %-ный)	2,0 мл
вода	до 1 л.

Продолжительность обработки 3,5–4 мин при 24 °С.

9.2. Обращение изображения

Обращение изображения – это процесс получения позитивного (обращенного) изображения в фотоматериале, на который производилась съемка.

Преимущества метода: применение одного и того же фотоматериала для съемки и получения позитивного изображения, когда не нужна копировальная техника; большая скорость получения обращенного изображения и его высокое качество.

Недостатки: меньший полезный интервал экспозиций, относительная сложность химико-фотографической обработки и получение позитивного изображения в одном экземпляре.

Обращенное (позитивное) изображение можно получить на любом галогенидосеребряном материале, но для качественного изображения необходимы специальные фотоматериалы. Рассмотрим процесс получения позитивного изображения способом обращения.

Экспонируемый фотоматериал проявляется в активном глубинном проявителе, в результате в светочувствительном слое образуется негативное изображение. После кратковременной промывки фотоматериала полученное негативное серебряное изображение отбеливается в кислом растворе бихромата калия. Образовавшиеся соли серебра и хрома растворяются при обработке в осветляющем растворе сульфита натрия и вымываются при последующей промывке.

Таким образом, в результате первого проявления, отбеливания и осветления в светочувствительном слое образуется в скрытом виде позитивное изображение объекта съемки, состоящее из оставшегося галогенида серебра. Для получения серебряного позитивного изображения фотоматериал подвергают полной засветке. Далее следует проявление в активном проявителе, ополаскивание, фиксирование, промывка и сушка.

Часто в целях ускорения и упрощения процесса обращения засветку, второе проявление, промывку и фиксирование заменяют одной операцией – чернением светочувствительного слоя в щелочном растворе тиомочевины, двухвалентного олова, гидросульфата или другого активного восстановителя.

Схема получения позитивного изображения представлена на рис. 9.1.

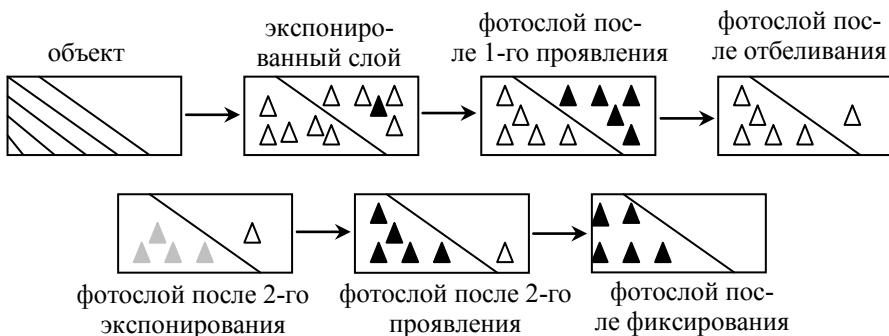


Рис. 9.1

До стадии осветления обработку ведут в темноте, начиная с осветления – при неярком освещении.

Контрольные вопросы

1. Как в однованном процессе обеспечивается удовлетворительное качество изображения?
2. В чем состоят особенности фото процессов с обращением черно-белого изображения?
3. На какой стадии обработки следует отбеливать негативное изображение?

Глава 10

ОБРАБОТКА ЦВЕТНЫХ ФОТОМАТЕРИАЛОВ

10.1. Механизм образования цветного изображения

Получение цветных фотоизображений основано на трехцветной теории зрения. Следуя ей, светоощущающий аппарат глаза состоит из трех типов элементов, имеющих разную цветочувствительность. Элементы одного типа чувствительны главным образом к синим лучам спектра, второго – к зеленым, третьего – к красным. То есть красные лучи возбуждают красночувствительные элементы, создавая ощущение красного цвета и т. д. Смесь лучей различных цветов способна возбуждать в равной степени все светочувствительные элементы глаза и вызывать у нас ощущение белого цвета. В результате различных комбинаций степени возбуждения трех типов светочувствительных элементов глаза возникает ощущение всех существующих цветов и оттенков.

Получение цветного изображения предполагает вначале разделение оптического изображения на три составляющие, соответствующие по спектру зонам чувствительности трех приемников световой энергии. Этот процесс называют *цветodelением*. После него следует градационный процесс, в ходе которого регистрируются оптические плотности каждого из цветodelенных изображений. Завершается все это процессом синтеза цвета, когда оптические плотности цветodelенных изображений управляют интенсивностью света в трех цветовых зонах. В каждой цветовой зоне (области спектра) формируется свое изображение, а их совмещение обеспечивает цветное воспроизведение объекта съемки.

В цветных материалах имеется три светочувствительных слоя, каждый из которых чувствителен к свету одного из первичных цветов. Кроме того, у современных материалов слои состоят из двух-трех полуслоев.

Известно, что излучение оказывает воздействие только на вещество, которое это излучение поглощает. Если лучи отражаются веществом или проходят через него, то заметного действия они не оказывают.

Галогениды серебра поглощают синее и более коротковолновые излучения. Зеленые и красные лучи не поглощаются микрокристаллами галогенидов серебра, не воздействуют на них и не вызывают образования центров скрытого изображения. Для того чтобы фотослой получил чувствительность в зеленой, красной или в любой другой области спектра, в него необходимо ввести соединения, которые поглощают свет этого спектрального состава и пропускают или отражают остальной. Такие вещества называются *оптическими сенсibilизаторами*. Обычно в этом качестве выступают красители.

Но оптическим сенсibilизатором может быть не любой краситель, а лишь обладающий особыми свойствами.

1. Этот сенсibilизатор должен не только поглощать энергию, но и быть способен к передаче энергии поглощенных квантов света микрокристаллу галогенида серебра, что довольно трудно выполнимо.

2. Он должен адсорбироваться на микрокристаллах, так как взаимодействие возможно только при непосредственном контакте. Кроме того, красители-сенсibilизаторы должны быть растворимы, фотоинертны и т. д.

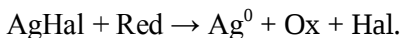
Сенсibilизатор не снижает собственную чувствительность галогенида серебра, поэтому сенсibilизированный фотослой чувствителен и к излучению, поглощаемому сенсibilизатором (красному или зеленому), и к синему излучению.

Чтобы исключить воздействие синих лучей на зелено- и красночувствительные слои, над ними наносят желтый фильтровый слой. Он задерживает синие лучи, а остальные пропускает. Именно поэтому синечувствительный слой расположен поверх зелено- и красночувствительных слоев.

Такой механизм позволяет сформировать скрытое цветоделенное изображение. Но это все равно черно-белое изображение. Чтобы получить окраску, в эмульсию для каждого светочувствительного слоя вводят *цветообразующие компоненты*, речь о которых пойдет далее. Цвет красителя, образующегося из компоненты, является дополнительным к тому цвету, к которому чувствителен слой.

Процесс цветного проявления состоит из двух стадий.

Первая из них – реакция проявителя с засвеченным галогенидом серебра; при этом образуется металлическое серебро и окисленная форма проявителя:



Данная стадия аналогична черно-белому проявлению. Отличие лишь в том, что применяются цветные проявляющие вещества.

Вторая стадия – взаимодействие окисленной формы проявителя и цветообразующей компоненты с образованием красителя:



Цветообразующие компоненты при этом либо находятся в растворе проявителя (диффундирующие компоненты), либо введены в светочувствительный слой (закрепленные компоненты).

Скорость реакции проявления на разных участках фотослоя пропорциональна действию света на эти участки. Чем больше света упало на данный участок, тем больше там окисленной формы проявителя и образовавшегося красителя. То есть количество образующегося в слое красителя пропорционально действию света.

При экспонировании цветного материала во всех слоях возникает скрытое изображение той части объекта съемки, которая отражает или излучает свет определенного спектрального состава. Цветное проявление приводит к образованию цветоделенного изображения в каждом из эмульсионных слоев: в синечувствительном слое изображение окрашено в желтый цвет, в зеленочувствительном – в пурпурный, в красночувствительном – в голубой. Так получается цветное негативное изображение объекта в «дополнительных» цветах. При печати, которая представляет собой «съемку» негатива на позитивный фотоматериал, образуется негатив негатива, т. е. позитивное изображение предмета в его натуральных цветах.

Следует отметить, что сразу после проявления изображение состоит из красителей и восстановленного серебра, которое ухудшает качество цветопередачи. Чтобы устранить этот недостаток, приходится удалять серебро, при этом одновременно обесцвечивать желтый фильтровый слой и вспомогательные слои (противореолозные и др.)

В конце концов, оптические плотности цветного изображения создаются только красителями, а серебро полностью удаляется из фотослоя, что позволяет его экономить.

10.2. Цветообразующие компоненты

Цветообразующие компоненты – это вещества, которые образуют красители в результате реакций с окисленной формой цветного прояв-

ляющего вещества. К этим веществам предъявляются специфические требования.

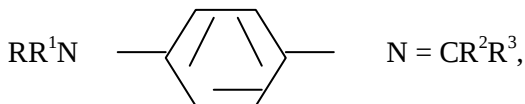
– Компоненты должны давать голубые, пурпурные и желтые красители со строго заданными по спектральному составу и насыщенности свойствами. Каждый краситель должен полностью задерживать лучи света одного из трех первичных цветов и пропускать лучи двух других цветов. Насыщенность должна быть как можно выше, так как при синтезе цветовой охват шире.

– Цветообразующие компоненты должны быть бесцветны (для позитивных и обрабатываемых материалов), не диффундировать из слоя в слой, обеспечивать высокую скорость реакции с окисленной формой проявляющего вещества.

– Краситель должен быть прочным, т. е. не разрушаться под действием влаги, кислорода воздуха, ультрафиолетового видимого света и т. п.

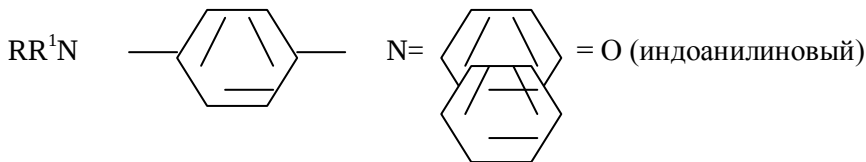
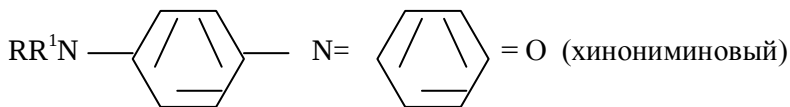
Существуют и другие требования, в соответствии с которыми подбирают соединения. Большинство цветообразующих компонентов относится к двум группам соединений.

1. Азотетинные красители, содержащие активную метиленовую группу:



где R – радикал. В зависимости от химического строения радикалов R² и R³ они дают красители желтого или пурпурного цветов.

2. Фенолы и нафталины, содержащие активную метиленовую группу HC в закрытой цепи. Они образуют красители голубого цвета:



Если компонента вводится в проявляющий раствор, то это диффундирующая компонента. Но чаще используются компоненты закрепленные, существующие в двух видах.

Недиффундирующие гидрофильные компоненты, образующиеся после присоединения к вышеприведенным продуктам длинных цепей алифатических остатков (13–18 атомов углерода), что делает их мало-подвижными. Они способны растворяться в воде, облегчая приготовление эмульсии. Но введение этих компонент в молекулу снижает колористические свойства, насыщенность цвета и светостойкость красителей.

Защищаемые (гидрофобные) компоненты свободны от этих недостатков. В отличие от гидрофильных компонент они не имеют усложняющих остатков, что дает более чистые и насыщенные цвета и большую светостойкость. Но эти компоненты нерастворимы в воде, и для введения в эмульсию их приходится растворять в органических растворителях.

Особый класс составляют *маскирующие компоненты*. Они могут быть как недиффундирующими, так и защищаемыми. Их основная черта – наличие окраски, из-за чего они могут применяться только в негативных цветных пленках. Маскирующие компоненты позволяют существенно улучшить цветопередачу в негативно-позитивном цветном процессе. Остановимся более подробно на этом эффекте.

Маскированием (точнее *автоматическим внутренним маскированием*) в фотографической практике называют способ исправления ненатуральной цветопередачи, возникающей при печати из-за паразитных поглощений красителями негативной цветной пленки. Дело в том, что каждый краситель кроме полезного поглощения в основной зоне имеет дополнительное поглощение в других, что дает основание рассматривать его как смесь красителей. Например, пурпурный краситель кроме зеленых лучей поглощает и синие, т. е. это как бы смесь чисто пурпурного красителя, поглощающего только зеленый свет, и чисто желтого, поглощающего только синий. Значит, одновременно с образованием пурпурного красителя на тех же участках негатива образуется и искажающий цветопередачу желтый. Если бы количество образующегося паразитного красителя и его оптическая плотность были одинаковы по всему негативу, его вредное действие можно было бы устранить при печати введением корректирующих светофильтров. Но в немаскированном цветном негативе оптическая плотность побочного красителя распределена пропорционально плотности основного красителя.

Поэтому основная идея маскирования состоит в получении одинаковой оптической плотности побочного вредного поглощения по всей

площади негативного изображения. Достигается это введением специальных маскирующих компонентов. Они, в отличие от обычных бесцветных, имеют окраску того же цвета и той же интенсивности, которую дает побочное поглощение красителя, образующегося из этой компоненты. В частности, в приведенном выше примере цвет пурпурной компоненты должен быть желтым.

Для того чтобы компонента была окрашена, достаточно один из атомов водорода метиленовой группы в ее молекуле заменить на азогруппу, тем самым превращая компоненту в азокраситель. При цветном проявлении азогруппа отщепится и краситель, полученный в результате цветного проявления, не будет отличаться от полученного из компоненты без азогруппы.

В результате цветного проявления (реакции компоненты с окисленной формой проявителя) получается краситель, при этом оптическая плотность, создаваемая окраской компоненты, уменьшается пропорционально ее количеству, вступившему в реакцию. Одновременно во столько же раз возрастает оптическая плотность, созданная образовавшимся из этой компоненты красителем. Суммарная же оптическая плотность побочного поглощения остается постоянной по всему кадру, независимо от того, какое количество красителя образовалось на отдельных участках.

Естественно, при печати на всем позитивном изображении дополнительная равномерная окраска вызовет преобладающий или недостающий оттенок (цветовой тон). Устраняя этот оттенок, мы исправляем искажения цветопередачи. Обычно для компенсации окраски при печати на обычную цветную фотобумагу требуются дополнительные голубые и пурпурные корректирующие светофильтры большой плотности. Но выпускают и специальные позитивные пленки и цветные фотобумаги, предназначенные для печати с маскирующих негативов, причем за счет подбора баланса чувствительности дополнительных фильтров не требуется.

В последние годы в цветных фотоматериалах широко используется два вида компонент нового типа — так называемые *dir*- и *dar*-компоненты. Образующиеся из них красители почти не отличаются от обычных, а особенность этих компонент — влияние на ход реакции цветного проявления.

При реакции *dir*-компоненты с окисленной формой цветного проявляющего вещества кроме красителей образуются соединения, обла-

дающие свойствами *ингибиторов* (тормозителей) проявления. В результате на сильно экспонированных участках, где образуется больше красителя, т. е. больше ингибиторов, скорость проявления уменьшается в большей степени, чем на слабо экспонированных. Так осуществляется *выравнивающий эффект*, улучшающий качество изображения. Поэтому *dig*-компоненты вводят в негативные пленки.

В позитивных фотоматериалах (фотобумаги, позитивные пленки) используются *dag*-компоненты. Их действие противоположно. В ходе реакции цветного проявления образуются активаторы (ускорители) проявления. При этом на сильно экспонированных участках скорость проявления растет в большей степени, чем на слабо экспонированных. Это повышает контраст и насыщенность цветов позитивного изображения.

10.3. Технология обработки цветных материалов

Цель химико-фотографической обработки фотоматериала – превращение скрытого изображения в видимое (проявление) и его стабилизация (закрепление). Стабилизация осуществляется посредством отбеливания, фиксирования и промывки. Все процессы обработки цветных фотоматериалов делят на основные, вспомогательные, дополнительные.

Основные процессы:

- цветное проявление, т. е. образование изображения, состоящего из металлического серебра и красителей;
- отбеливание, т. е. перевод металлического серебра в соли серебра;
- фиксирование и окончательная промывка, т. е. превращение галогенида серебра эмульсии и образовавшихся при отбеливании солей серебра в растворимые соли, и удаление из слоев.

Вспомогательные процессы способствуют более качественному и экономичному проведению основных процессов обработки, устранению некоторых дефектов изображения или придают фотоматериалу определенные физико-механические свойства. Это допроявление, остановка проявления, промежуточные промывки, дублирование, стабилизация и др.

Дополнительные процессы служат улучшению качества и повышению уровня эстетического восприятия изображения. Обычно это усиление, ослабление, ретушь и т. д. Но реализация их более трудоемка, чем в случае черно-белой фотографии.

Схема процессов химико-фотографической обработки цветных фотоматериалов зависит от назначения и химического состава слоев. Так, после проявления может применяться допроявление (а может и не применяться) и т. д.

Остановимся на основных процессах обработки, начиная с проявления.

Проявление

Особенность цветного проявления – наличие второй стадии, когда окисленная форма проявляющего вещества реагирует с цветообразующей компонентой. Это обуславливает различие в химическом составе проявителя, хотя в него все так же входят проявляющие вещества, ускоряющие, сохраняющие и т. д.

Проявляющее вещество для цветного проявителя должно кроме всего прочего обеспечить скорость реакции образования красителя не меньше скорости черно-белого проявления. В качестве проявляющего вещества для проявления отечественных цветных материалов с не-дифундирующими цветообразующими компонентами применяются ЦПВ-1 и ЦПВ-2.

ЦПВ-1 (диэтилпарафенилендиамин) более активен, обеспечивает высокий выход красителя и хорошую насыщенность цветов, но обладает высокой токсичностью, поэтому используется для проявления кинофотоплёнок – негативных, позитивных и обрабатываемых.

ЦПВ-2 (этилгидроксиэтилпарафенилендиамин) – менее энергичен, но и менее токсичен, поэтому применяется для проявления бумаг, когда более возможен контакт. Дает меньшую оптическую плотность вуали.

Оба проявляющих вещества взаимозаменяемы.

АС-60 дает лучшее по сравнению с предыдущими веществами качество изображения. Используется для обработки фотобумаг, в первую очередь импортных. Малотоксичен, активен.

Близки по свойствам малотоксичные, активные вещества *СД-2* и *СД-3*.

Ускоряющее вещество – поташ (ускоряет обе стадии) или сода, так как едкие щелочи вызывают значительный рост вуали.

Сохраняющее вещество – сульфит натрия в количестве не более 1–4 г/л для исключения конкуренции с цветообразующей компонентой или гидроксиламин (1–25 г/л). Противовуалирующее вещество – бромистый калий, а иногда органические вещества.

Вспомогательные вещества – водоумягчитель (трилон Б) и поверхностно-активные вещества (смачиватели) СВ-133, ПАВ 1019, ОП-7 и др.

Приготовленный проявляющий раствор можно использовать не ранее, чем через сутки, когда в растворе образуется необходимое количество окисленной формы проявителя. Того же эффекта добиваются, обрабатывая в свежеприготовленном растворе кусок черно-белого засвеченного фотоматериала. Кинетика цветного проявления определяется теми же факторами, что и черно-белого.

Допроявление

Чтобы обеспечить высокий выход красителя и насыщенность цветов, цветной проявитель должен работать активно и контрастно. Но для хорошей проработки деталей в малоэкспонированных участках негатива нужно, чтобы он обладал и выравнивающим действием. Поэтому после активного, контрастного проявления проводят специальную операцию – *допроявление*, которая и «выравнивает» цветное изображение. Она может производиться после извлечения из проявителя в воде или специальном растворе, когда проявление продолжается, но в сильно экспонируемых участках проявитель быстро истощается. Удобнее это делать в растворе метабисульфита калия (2–3 г/л).

Остановка проявления

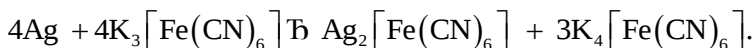
Остановка проявления достигается созданием кислой среды, в которой активная форма проявляющего вещества (основание) превращается в неактивную (соль). Применяя метабисульфит калия или натрия, добиваются не только необходимого уровня кислотности ($\text{pH} = 4\text{--}4,5$), но и образования сульфит-иона, который реагирует с окисленной формой проявляющего вещества и препятствует образованию красителя, а значит, и вуали. Иногда в стоп-ванну вводят фиксирующие и дубящие вещества и тогда получают первый фиксирующий раствор, фиксирующую или дубяще-фиксирующую стоп-ванну.

Отбеливание

Цветное изображение на многослойных фотоматериалах строится из красителей. В процессе проявления образуется металлическое серебро, оно же может содержаться в противоореальном и желтом фильтровом слое. Все это серебро должно быть удалено. В качестве

первой стадии удаления металлическое серебро превращается в растворимые или нерастворимые соли серебра. Они, как правило, светлые, т. е. оптические плотности серебряного изображения исчезают, поэтому операция называется отбеливанием. Растворимые соли серебра удаляются непосредственно во время процесса промывки, а нерастворимые соли переводятся в растворимые во время второй стадии отбеливания (обычно при фиксации). Именно последний случай встречается наиболее часто, т. е. фиксирование все равно необходимо, а растворы для отбеливания в этом случае более стойки во времени и стабильны в работе. Для отбеливания обычно применяется раствор калия железосинеродистого $K_3[Fe(CN)_6]$ в концентрации 30–100 г/л (для маскированных пленок – 30–40 г/л, иначе возможно обесцвечивание окраски).

Отбеливание идет по схеме:



Соль серебра нерастворима и переводится в растворимый комплекс уже при фиксировании.

С целью поддержания оптимального уровня pH (4,5–6,5) в отбеливающие растворы вводят соли фосфорной кислоты (ортофосфат калия и гидроортофосфат натрия), а для связывания иона серебра – бромистый калий или хлористый натрий. Скорость и полнота отбеливания серебра сильно зависят от концентрации железосинеродистого калия, поэтому для стабилизации результатов не следует превышать оговоренную норму обработки.

Фиксирование

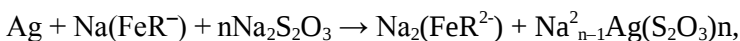
При фиксировании происходит растворение и частичное извлечение нерастворимых солей серебра из фотослоев. В качестве основного компонента фиксирующего раствора вновь выступает тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3$), реже – тиосульфат аммония и тиоцианаты как дополнение к основному веществу. Для повышения температуры плавления и уменьшения набухаемости фотослоев в фиксирующий раствор добавляют дубящие вещества (алюмо- и хромокалиевые квасцы), получая дубяще-фиксирующие растворы.

Так как суммарная толщина слоев цветного материала больше, чем черно-белого материала, то и время фиксирования для них должно быть больше (в 3–4 раза больше времени осветления).

Совмещенное отбеливание–фиксирование

Данная технология применяется чаще, так как она сокращает число операций и время обработки. Простое объединение в одном растворе калия железосинеродистого и тиосульфата натрия дает ослабитель Фармера. Он характерен тем, что вначале дает сильное отбеливающее-фиксирующее действие, но вследствие реакции веществ между собой активность быстро падает. Поэтому при обработке цветных материалов используются отбеливающие-фиксирующие растворы на основе железной соли трилона Б.

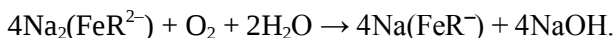
Фиксирующими веществами остаются те же:



где R^- – ион этилендиаминтетрауксусной кислоты,

$\text{Na}(\text{FeR}^-)$ – железная соль трилона Б.

Самое удивительное состоит в том, что образовавшаяся комплексная соль двухвалентного железа под действием кислорода воздуха возвращается к исходному виду:



Это обеспечивает стабильность действия и экономию веществ. Для ускорения процесса добавляют тиомочевину, а уровень кислотности $\text{pH} = 6-7$ (слабокислый или нейтральный).

Дубление

Дубление может проводиться до или после любой операции обработки либо параллельно с ними. Обычно дубление совмещают с фиксированием и остановкой проявления. Перед сушкой при высоких температурах и глянцеваии фотоматериал дубят квасцами или 40 %-ным формалином. Следует помнить, что передубленные фотоматериалы более хрупки, подвержены скручиванию, а бумаги плохо накатываются при глянцеваии.

Промывка

Промывка служит удалению из фотоматериала веществ, мешающих проведению последующих процессов или ухудшающих качество фотоизображения при хранении. В свою очередь, и качество промывной воды сказывается на качестве изображения. Так, наличие в ней

окислителей (хлор, кислород, соли трехвалентного железа) переводит проявляющее вещество, оставшееся в слое (особенно после проявления), в окисленную форму, которая образует с цветными компонентами вуаль промывки.

После отбеливания целесообразно вести промывку в слабощелочной ($\text{pH} = 7-8$) воде.

Окончательная промывка должна эффективно удалять тиосульфат натрия и комплексные соли серебра, так как они способны заметно ухудшить качество изображения, которое дополнительно окрашивается в желтый цвет, при этом образуются желто-бурые пятна, уменьшается насыщенность цветов из-за обесцвечивания красителей. Качество окончательной промывки определяется контрольным раствором: 1 г марганцевокислого калия и 1 г гидроокиси натрия на 1 л воды. Хорошо промытый материал не изменяет окраски контрольного раствора.

Стабилизация цветного изображения

Цель стабилизации – уменьшение выцветания красителей и предотвращение окрашивания светлых участков цветного изображения при хранении, а также повышение их белизны, эластичности и механической прочности.

В состав стабилизирующих растворов вводят отбеливатели, дубители и пластификаторы. Отбеливатели повышают белизну отпечатка, чтобы уменьшить воздействие на краситель световых лучей (особенно ультрафиолетовых, виновных в выцветании). Дубители повышают механическую прочность и уменьшают набухаемость желатины, что препятствует проникновению в слой влаги, которая способствует нежелательному окрашиванию цветного изображения и выцветанию красителей. Пластификаторы повышают эластичность, уменьшают скручиваемость и хрупкость.

10.4. Особенности обработки цветных обращаемых фотоматериалов

Процесс, обеспечивающий получение обращаемого позитивного изображения – один из самых сложных процессов химико-фотографической обработки в практической фотографии. Отклонения от рецептуры растворов и режимов обработки приводят к существенному, часто непредсказуемому ухудшению качества изображения.

Возможность исправления недостатков при этом минимальна. Это требует высокой точности и аккуратности.

При рассмотрении процесса обработки обрабатываемых цветных материалов обратим внимание на отличия процессов для черно-белых и цветных материалов.

Первое (черно-белое) проявление. Именно на этой стадии закладываются основные показатели окончательного изображения. Вновь, как и при обработке черно-белых материалов, для первого проявления используются энергичные проявители с повышенным количеством противобульирующих веществ и с добавлением растворителей серебра. Но в качестве проявляющих веществ годятся лишь такие, окисленная форма которых не вступает в реакцию с цветообразующими компонентами. Чаще всего в этом качестве используются гидрохинон и фенодон.

При обработке многослойного материала в энергичном проявителе верхний слой проявляется сильнее, чем нижние слои. Для равномерного проявления всех слоев в проявителе вводят иодид калия KJ, сильнее замедляющий проявку верхних слоев, в концентрации 0,01...0,02 г/л.

При уменьшении концентрации усиленно проявляется черно-белое негативное изображение верхнего слоя, что уменьшает выход желтого красителя, и позитивное изображение имеет преобладающий сине-голубой тон. Повышение концентрации KJ вызывает преобладание желтого тона в окончательном изображении. Чрезмерное увеличение концентрации дает сильное замедление черно-белого проявления во всех слоях, и позитивное изображение будет повышенной плотности, с плохо различимыми деталями. Это становится понятно, если вспомнить образование позитивного изображения в процессе обращения. Недопроявление в первом проявителе приводит к образованию вуали, потере деталей, повышению плотности позитивного изображения и искажения, цветопередачи. Перепроявление вызывает снижение плотности, насыщенности цветов в позитивном изображении и существенно снижает цветопередачу (степень перепроявки различна для разных слоев).

Остановка первого проявления идет без особенностей. Обе первые операции проводятся в темноте.

Засветка. Лучше всего вести ее диффузно рассеянным светом, равномерно действующим на всю поверхность фотоматериала со стороны эмульсии и основы. Засветка всегда должна пройти полностью — до засвечивания оставшегося галогенида серебра (AgHal) во всех све-

точувствительных слоях. В противном случае позитивное изображение не будет иметь высоких оптических плотностей и насыщенных цветов.

Второе (цветное) проявление. Засвеченный галогенид серебра (AgHal) вступает в реакцию с цветным проявляющим веществом, восстанавливается до металлического серебра, создавая в каждом слое частичное позитивное изображение (серебряное). При реакции вновь образуется окисленная форма цветного проявляющего вещества. Она реагирует с цветообразующими компонентами, а в результате этого в каждом слое образуется частичное позитивное изображение из соответствующих красителей.

Обработка цветных обрабатываемых материалов должна проводится до конца, т. е. до восстановления всего галогенида серебра, поэтому состав проявителя не оказывает существенного воздействия на качество изображения. Можно использовать проявитель, сходный по составу с проявителем для цветных негативных или позитивных пленок, а также и более энергичный.

Перепроявление в цветном проявителе практически не сказывается на качестве изображения. Недопроявление приводит к тому, что позитивное изображение будет вялым, малоконтрастным, с низкими плотностями и малой насыщенностью цветов.

Операции, следующие за вторым проявлением. Промежуточные и окончательные промывки, отбеливание, фиксирование, стабилизация ведутся так же, как и при негативно-позитивном процессе.

10.5. Дефекты цветного изображения

В ряде случаев процесс обработки цветного материала не дает ожидаемых результатов, в том числе из-за появления разного рода дефектов. Остановимся кратко на основных их видах и причинах появления.

1. Нарушение сроков и условий хранения. Дефект – вуаль старения, обычно желтого или грязно-желтого цвета, уменьшить которую можно введением в проявитель бензотриазола (15–25 мг/л). На бумаге уменьшение вуали возможно, если исключить промывку после проявления, достаточно короткого ополаскивания и кислой стоп-ванны.

2. Ошибки при приготовлении проявляющего раствора и нарушения режима проявления.

Вуаль грязно-желтого или серого оттенка появляется при увеличении содержания проявляющего вещества или щелочи, недостаточном количестве бромистого калия, повышенной температуре или чрезмерном времени проявления.

Вуаль пурпурного оттенка – при использовании загрязненных реактивов (особенно поташа), попадании в проявитель следов тиосульфата натрия. Попадание в проявитель растворов, содержащих тиосульфат натрия, дает интенсивную серо-розовую или серо-пурпурную вуаль, резкое снижение насыщенности цветов, контрастности, максимальной плотности, искажение цветопередачи, вплоть до полного исчезновения изображения.

Малая насыщенность цветов, вялое изображение дают низкая температура проявителя, недостаточная концентрация проявляющих веществ или щелочи, избыток сульфита Na, истощение проявителя.

Дефекты проявления исправлению обычно не поддаются.

3. *Недостаточно тщательная промывка* (промежуточная и окончательная) кроме влияния на последующие стадии обработки и ухудшения сохраняемости изображения дает и дефекты. Так, неравномерная вуаль (в виде пятен), обычно пурпурного цвета, возникает, если отпечаток эмульсионной стороной плотно прилегал к другому отпечатку. Розово-сиреневая вуаль – следствие повышенной температуры промывной воды или слишком длительной промывки.

Промывка в воде, содержащей окислители, дает серую, серо-пурпурную или серо-желтую повышенную вуаль. При окончательной промывке те же причины дают вуаль розового или голубого цвета.

4. *В процессе допроявления, остановки проявления и первого фиксирования* вуаль образуется из-за попадания проявителя в обрабатываемые растворы. Так, интенсивная вуаль грязно-желтого или желто-коричневого оттенка возникает при попадании проявителя в отбеливающий или отбеливающе-фиксирующий раствор.

Контрольные вопросы

1. Что такое цветообразующие компоненты?
2. В чем суть процесса автоматического внутреннего маскирования?
3. Каковы основные отличия процессов обработки цветных и черно-белых фотоматериалов?
4. С какой целью проводится отбеливание?
5. Как образуется позитивное цветное изображение в процессе с обращением?

Глава 11

НОВЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦВЕТНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

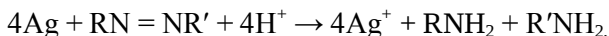
Из относительно новых методов получения цветного изображения практический интерес представляют два – отбеливание красителей серебром и процесс с переносом изображения (диффузионный).

11.1. Отбеливание красителей серебром

Серийный выпуск материалов для отбеливания серебром был налажен в 1963 году фирмой «Циба» для получения цветного позитивного (обращенного) изображения. В каждый светочувствительный слой вводятся красители, а не цветообразующие компоненты. Цвет красителя – дополнительный к излучению, к которому чувствителен слой.

В качестве красителей отбирают вещества, которые в присутствии катализаторов (хинонимины, феназины, нафталины) вступают в реакцию с образующимся при проявлении металлическим серебром, в результате чего обесцвечиваются.

В общем виде реакция, идущая при проявлении, выглядит так:



где $\text{RN} = \text{NR}'$ – краситель;

RNH_2 и $\text{R}'\text{NH}_2$ – бесцветные продукты.

Количество серебра, образующегося при проявлении, и количество обесцвеченного им красителя прямо пропорционально интенсивности светового потока. Значит, количество оставшегося в слое красителя (т. е. оптическая плотность изображения) обратно пропорционально действию света. Таким образом, в результате проявления образуется цветное позитивное (обращенное) изображение объекта съемки.

11.2. Одноступенный фотопроецесс с диффузионным переносом изображения

Данный процесс – это быстрый способ получения позитивного (обращенного) изображения. Весь процесс длится 1,5–2 минуты.

Основные принципы диффузионного переноса изображения известны с 40-х годов, но практический результат только в 60–70-е годы привел к появлению в СССР фотокомплектов «Момент» и в США таких же комплектов «Поляроид» и «Кодак».

Сущность одноступенного процесса заключается в том, что одновременно с формированием негативного изображения в светочувствительном слое из последнего происходит диффузия тех или иных веществ в специальный несветочувствительный слой-приемник. Именно здесь и образуется позитивное изображение.

В качестве примера рассмотрим черно-белый одноступенный процесс. Для его осуществления требуется три основных элемента: светочувствительный галоидосеребряный негативный материал, обрабатывающий раствор с проявляющими и комплексообразующими компонентами (обычно в виде пасты) и материал-приемник с катализаторами физического проявителя (сульфиды тяжелых металлов – кадмия, кобальта, цинка, серебра и др.). После экспонирования светочувствительного материала все три его элемента приводятся в контакт. Так, в комплекте «Момент» раздавливалась капсула с пастой и паста равномерным слоем при прохождении материала через калибрующий узел фотоаппарата распределялась между светочувствительным и приемным слоями.

Компоненты обрабатывающей пасты проникают в светочувствительный слой негативного материала, и в нем начинается процесс проявления. Результат – негативное серебряное изображение.

Одновременно с процессом проявления в галоидосеребряном светочувствительном слое идет процесс растворения непроявленного галогенида серебра (AgHal), за что отвечает тиосульфат натрия. При этом частично растворяются и экспонированные «зерна» галогенида серебра, но проявление идет значительно быстрее, поэтому большая часть экспонированных «зерен» успевает проявиться.

В результате растворения образуются комплексные серебряно-тиосульфатные комплексы $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, которые диффундируют в приемный слой.

Там на частицах катализатора происходит их физическое проявление. В результате образуется почернение в участках приемного слоя, соответствующих неэкспонированным и малоэкспонированным участкам негативного фотоматериала, т. е. в приемном слое получается позитивное изображение объекта съемки.

Продолжительность образования позитивного изображения для различных фотокомплектов в зависимости от температуры от – 10 до 120 секунд.

После окончания обработки готовый позитив отделяют от негатива. Часто, особенно на начальных этапах, процесс заканчивался стабилизацией позитивного изображения, для чего на него наносился стабилизирующий состав, который быстро высыхал, образуя на поверхности глянцевое защитное покрытие. Оно обеспечивает хорошую сохраняемость полученных изображений.

Упаковка фотоматериала – плоские форматные материалы (кассеты, фильпаки) или фотокомплекты рулонного (рулонного) типа.

С 1963 года фирмой «Поляроид» начат выпуск цветного комплекта фотоматериалов. В нем для образования красителя используются вещества, сочетающие свойства красителей и проявляющих веществ – диффундирующие красители-проявители. Обычно это производные гидрохинона, сочетающие две-три метильных или этильных группы с молекулой красителя, окрашивающего соединение в желтый, пурпурный или голубой цвет. Эти вещества вводятся в отдельные слои, расположенные под сине-, зелено- и красночувствительными слоями.

После экспонирования материала производится его обработка в контакте с материалом-приемником в водном обрабатывающем растворе, содержащем загущающее вещество, щелочь, краситель-проявитель, антивуалирующее вещество и др.

В результате проявления галогенид серебра восстанавливается в соответствующем слое и связывается на экспонированных участках этого слоя. На неэкспонированном участке краситель-проявитель, молекула которого подвижна, диффундирует через слои негативного материала и попадает в материал-приемник. Там содержатся вещества, нейтрализующие попадающую из проявляющего раствора щелочь и связывающие (закрепляющие) диффундирующий краситель. В результате в приемном слое оказываются красители в количестве, обратно пропорциональном величине экспозиции. Из них и формируется позитивное изображение. Полученное изображение не требует стабилизации, а для улучшения сохранности изображения в приемный слой вводится кислотный стабилизатор для нейтрализации щелочи.

Последний по времени вариант одноступенного процесса реализован в фотокомплекте SX-70 фирмы «Поляроид» (1972 г). После экспонирования негативный и позитивный материалы не разделяются, используются в виде «сэндвича» и не требуют дополнительной обработки.

Принцип формирования цветного изображения в целом аналогичен вышеприведенному. Вновь цвет образуется в результате диффузии в материал-приемник красителей-проявителей. Полученное позитивное изображение наблюдается сквозь прозрачную основу (подложку). Фотоаппарат при этом должен иметь оборачивающую оптическую систему для получения правильного фотоизображения. После извлечения из аппарата «сэндвича» изображение допроявляется на свету. Допроявление включает диффузию – закрепление в материале-приемнике красителей-проявителей и обесцвечивание индикаторных красителей в обрабатываемом растворе. Процессы занимают около двух минут. Индикаторные красители препятствуют засветке фотоматериала в начальной стадии диффузионной обработки, но обесцвечиваются по мере нейтрализации щелочи. Содержащаяся в обрабатываемом растворе двуокись титана (TiO_2) препятствует засветке фотослоя в процессе обработки и служит отражающим экраном, на фоне которого и наблюдается готовое изображение (позитивное).

Контрольные вопросы

1. Почему при отбеливании красителей серебром образуется позитивное изображение?
2. Какой тип проявления реализован в диффузионном процессе?
3. Почему в процессе SX-70 проявление идет на свету?

Список литературы

1. *Иофис Е.А.* Кинофотопроцессы и материалы. – М.: Искусство, 1980.
2. *Джеймс Т.* Теория фотографического процесса. – Л.: Химия, 1980.
3. *Блюмберг И.Б.* Технология обработки кинофотоматериалов. – М.: Искусство, 1967.
4. *Картужанский А.Л., Красный-Адмони Л.В.* Химия и физика фотографических процессов. – Л.: Химия, 1983.
5. *Кириллов Н.И.* Основы процессов обработки кинофотоматериалов. – М.: Искусство, 1977.
6. *Киселёв А.Я., Виленский Ю.Б.* Физические и химические основы цветной фотографии. – Л.: Химия, 1990.
7. *Киселёв А.Я.* Фотоматериалы: обработка, печать. – Л.: Лениздат, 1986.
8. *Тамицкий Э.Д., Горбатов В.А.* Цветная фотография. – М.: Легкая индустрия, 1979.
9. *Шашлов Б.А.* Теория фотографического процесса. – М.: Книга, 1981.
10. *Вендровский К.В., Вейцман А.И.* Фотографическая структурометрия. – М.: Искусство, 1982.
11. *Волгин А.Г.* Техника цветной фотографии. – М.: Искусство, 1987.
12. *Закс М.И.* Фотоматериалы и их обработка. – М.: Легпромбытиздат, 1983.
13. *Редько А.В.* Основы черно-белых и цветных фотопроцессов. – М.: Искусство, 1990.
14. *Митчел Э.* Фотография. – М.: Мир, 1988.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рецептура основных обрабатывающих растворов

1. *Фабричный метол-гидрохиноновый проявитель для фотопластинок (пленок).*

Проявитель при нормальной продолжительности проявления дает плотные и контрастные негативы. Разбавленный водой в 1,5 раза, он уменьшает контраст изображения (при нормальном времени проявления) и особенно пригоден для проявления портретных снимков.

Этот проявитель рекомендуется для обработки всех сортов негативных и репродукционных фотопластинок (пленок) при съемке любых сюжетов.

Метол	1 г
Сульфит натрия кристаллический	52 г
Гидрохинон	5 г
Углекислый натрий безводный	20 г
Бромистый калий	1 г
Вода	до 1 л

Нормально экспонированный материал проявляется при 20 °С в течение времени, указанного на упаковке. При недодержке уменьшают количество бромистого калия до 0,3–0,5 г на 1 л, вводят в раствор 2 г едкого натра и увеличивают продолжительность проявления в 1,3–1,5 раза. В случае передержки в проявитель вводят удвоенное количество бромистого калия, а продолжительность проявления уменьшают на 1–2 мин по сравнению с указанной на упаковке. Охлаждение раствора до 15 °С значительно понижает вуаль.

В 1 л проявляющего раствора можно обработать не более 36 фотопластинок размером 9×12 см или аналогичное количество фотопленки.

2. *Метол-гидрохиноновый контрастнороботающий проявитель (КЦ-1).*

Проявитель обладает очень хорошими фотографическими свойствами и дает прекрасные негативы со штриховых рисунков, планов и чертежей на репродукционных фотоматериалах и диапозитивных пластинках. Также его рекомендуется использовать для обработки негативных фотопластинок, когда на снимке требуется получить изображение более высокого контраста, чем у фотографируемого сюжета, например при съемке в пасмурную погоду или осенью.

Метол	2 г
Сульфит натрия кристаллический	104 г
Гидрохинон	10 г
Углекислый натрий безводный	40 г
Бромистый калий	4 г
Вода	до 1 л

Продолжительность проявления нормально экспонированной пластинки (плоской позитивной фотопленки) – 6–8 мин при температуре 20 °С. В 150 мл раствора можно проявить 8 фотопластинок (фотопленок) 9×12 см. Для повышения контраста изображения в раствор вводят 5 г едкого натра. Этим проявителем нельзя пользоваться для обработки недо- или переэкспонированного материала.

3. *Мелкозернистый проявитель с бурой (Д-76).*

Проявитель увеличивает светочувствительность фотоматериала и дает при нормальной выдержке малоконтрастные негативы с минимальной вуалью.

Метол	2 г
Гидрохинон	5 г
Сульфит натрия кристаллический	100 г
Бура	2 г
Вода	до 1 л

Продолжительность проявления в свежеприготовленном растворе – 8–15 мин при температуре 18 °С. Продолжительность проявления каждой последующей пленки надо увеличивать на 10 %.

Проявитель сохраняет свои исходные свойства в течение двух месяцев, если хранится в закупоренной склянке и изготовлен на кипяченой воде. Для неиспользованного раствора скорость проявления увеличивается со временем хранения на 20–40 %. В одной порции проявителя рекомендуется проявлять не более двух катушек для малоформатных фотоаппаратов. Добавление подкрепляющего раствора увеличивает его производительность в пять раз.

Подкрепляющий раствор к Д-76

Метол	3 г
Сульфит натрия кристаллический	200 г
Гидрохинон	7,5 г
Бура	20 г
Вода	до 1 л

После проявления каждой катушки добавляют 12–15 мл подкрепляющего раствора.

4. Метол-гидрохиноновый проявитель для фотобумаги

Метол	1 г
Сульфит натрия кристаллический	26 г
Гидрохинон	5 г
Углекислый натрий безводный	20 г
Бромистый калий	1 г
Вода	до 1 л

Продолжительность проявления при 20°C хлоробромосеребряных фотобумаг – 1 мин, а бромосеребряных – 2 мин. По мере истощения проявителя продолжительность проявления увеличивается до 3 мин, проявитель весьма экономичен.

5. Кислый закрепитель с метабисульфитом калия

Тиосульфат натрия кристаллический	300 г
Метабисульфит калия	40 г
Вода	до 1 л

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Физические и химические свойства галогенидов серебра	8
Глава 2. Состав и строение светочувствительного материала.....	13
2.1. Светочувствительный слой	13
2.2. Основа фотоматериала	14
2.3. Вспомогательные слои	15
Глава 3. Основные показатели фотографических материалов	21
3.1. Фотографическая сенситометрия.....	21
Оптическая плотность	21
Характеристическая кривая.....	23
Светочувствительность	24
Контрастность.....	25
Фотографическая ширина.....	27
3.2. Физико-механические свойства	29
3.3. Структурные характеристики	31
Разрешающая способность фотоматериалов	31
Резкость фотоизображения.....	32
Функция передачи модуляции (ФПМ).....	33
Гранулярность	34
Глава 4. Фотографические эффекты и их роль в практической фотографии	37
4.1. Соляризация.....	37

4.2. Эффект Кабанна–Гофмана	38
4.3. Невзаимозаместимость (эффект Шварцшильда)	40
4.4. Латенсификация	41
4.5. Гиперсенсibilизация	42
4.6. Эффект Гершеля	43
4.7. Регрессия	44
4.8. Температурные эффекты	45
Глава 5. Физико-химические процессы при черно-белом проявлении	49
Глава 6. Типы проявителей	57
Глава 7. Процессы, следующие за проявлением	62
7.1. Остановка проявления	62
7.2. Фиксирование	62
7.3. Классификация фиксажей	64
7.4. Промывка	66
7.5. Сушка	68
Глава 8. Дополнительные способы обработки	70
8.1. Усиление фотоизображения	70
8.2. Ослабление изображения	72
8.3. Тонирование	75
Глава 9. Специальные процессы получения фотоизображения	77
9.1. Однованный фотопроцесс	77
9.2. Обращение изображения	79
Глава 10. Обработка цветных фотоматериалов	81
10.1. Механизм образования цветного изображения	81
10.2. Цветообразующие компоненты	83
10.3. Технология обработки цветных материалов	87
Проявление	88
Допроявление	89

Остановка проявления.....	89
Отбеливание.....	89
Фиксирование.....	90
Совмещенное отбеливание—фиксирование.....	91
Дублирование.....	91
Промывка.....	91
Стабилизация цветного изображения	92
10.4. Особенности обработки цветных обращаемых фотоматериалов	92
10.5. Дефекты цветного изображения.....	94
Глава 11. Новые методы получения цветного изображения.....	96
11.1. Отбеливание красителей серебром	96
11.2. Одноступенный фотопроект с диффузионным переносом изображения.....	97
Список литературы	100
Приложение. Рецептура основных обрабатывающих растворов	101

Денежкин Евгений Николаевич

КИНОФОТОПРОЦЕССЫ И МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Редактор *А.Ю. Кроних*
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Корректор *Л.Н. Кинит*
Дизайн обложки *А.В. Ладыжская*
Компьютерная верстка *Л.А. Веселовская*

Подписано в печать 26.02.2010. Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная. Тираж 100 экз.
Уч.-изд. л. 6,27. Печ. л. 6,75. Изд. № 309. Заказ № Цена договорная

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630092, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20