

УДК 771.53.019

*Р. М. ОРИШЕВА, Ю. В. НЕЧЕПУРЕНКО, В. Г. СОКОЛОВ*

**СТАРЕНИЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОЧНЫХ  
ДИОКСИД-ТИТАНОВЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ**

Исследование свойств фотографических слоев на основе пленок  $TiO_2$  показало, что введение в их состав небольших количеств солей серебра ( $10^{-7}$ — $10^{-8}$  моль/ $cm^2$ ) приводит к увеличению фотографической чувствительности (ФЧ) и замедлению скорости регрессии скрытого изображения [1, 2]. Одновременно с этим такие слои приобретают повышенную склонность к старению по сравнению с немодифицированными  $TiO_2$ -слоями, что выражается в изменении ФЧ и вуали в процессе хранения  $TiO_2$ -слоев до экспонирования [3].

Механизм процессов старения в  $TiO_2$ -слоях практически не исследован. Целью настоящей работы явилось изучение особенностей естественного и искусственного старения Ag-содержащих  $TiO_2$ -слоев в зависимости от природы аниона соли серебра, наличия полимерного слоя и условий формирования пленок  $TiO_2$ . Для выявления факторов, влияющих на процессы старения, в качестве объекта были выбраны модельные фотографические слои без стабилизирующих добавок, сохранность которых значительно хуже, чем слоев, содержащих стабилизатор.

Фотографические слои получали следующим образом. На стеклянную подложку наносили пленку  $TiO_2$  толщиной 0,05—0,1 мкм путем гидролиза раствора полибутилтитаната в изопропанолу на воздухе при

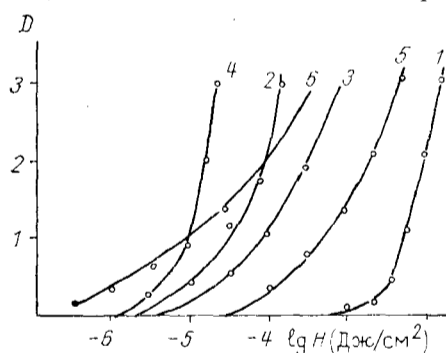
Фотографические характеристики TiO<sub>2</sub>-слоев

№ слоя	Состав слоя	$S_{0,85}$ , Дж <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup>	$D_0$
1	TiO <sub>2</sub> -AgNO <sub>3</sub>	2·10 <sup>2</sup>	0,15
2	TiO <sub>2</sub> -AgBr	4·10 <sup>4</sup>	0,05
3	TiO <sub>2</sub> -AgCit	1,3·10 <sup>4</sup>	0,02
4	TiO <sub>2</sub> -AgBr-НСит	7·10 <sup>4</sup>	0,04
5	TiO <sub>2</sub> -AgCit-ПВС	2·10 <sup>3</sup>	0,01
6	TiO <sub>2</sub> -AgBr-НСит-ПВС	8·10 <sup>4</sup>	0,04
7	TiO <sub>2</sub> -слой со стабилизатором	8·10 <sup>3</sup>	0,00

100 °С в течение 30 мин, как и в [3]. Слой 1 получали путем нанесения методом центрифугирования (скорость вращения 150 об/мин) на поверхность пленки TiO<sub>2</sub> 1,5·10<sup>-2</sup> М раствора AgNO<sub>3</sub> в изопропанол, после чего их погружали на 1 мин в 8,4·10<sup>-3</sup> М раствор КВг и промывали в воде — слой 2 (таблица). Слои 3 и 4 получали путем дополнительного нанесения 0,13 М водно-изопропанольного раствора лимонной кислоты на слой 1 и 2. При нанесении на слой 1 и 2 2,5%-ного раствора поливинилового спирта (ПВС) в 0,13 М лимонной кислоте (толщина слоя 0,5 мкм) получали слои 5 и 6, а при дополнительном введении стабилизатора — слой 7 (таблица). Фотографические слои хранили в естественных условиях (22±2 °С, относительная влажность 70%) или в термостате (50±1 °С, относительная влажность 98%), экспонировали и проявляли в серебряном физическом проявителе, как и в [4].

На рис. 1 приведены характеристические кривые свежеприготовленных слоев. Очевидно, что слои сильно различаются по чувствительности. ФЧ TiO<sub>2</sub>-слоев, содержащих AgBr (кривые 2, 4, 6), почти на порядок выше, чем в его отсутствие. Наличие полимера приводит к некоторому уменьшению значений ФЧ TiO<sub>2</sub>-слоев, а в случае AgBr-содержащих слоев — и к уменьшению вуали. Таким образом, исходный уровень значений ФЧ, с которого начинается ее изменение в процессе хранения, для различных слоев не одинаков. Следует отметить, что слои 1 обладают очень низкой ФЧ (рис. 1), плохой воспроизводимостью свойств и в дальнейшем систематически не изучались.

На рис. 2, а приведены данные изменения сенситометрических характеристик TiO<sub>2</sub>-слоев при старении в естественных условиях. Для всех слоев, не защищенных полимером (кривые 2—4), наблюдается монотонное уменьшение ФЧ в процессе их хранения, в то время как в присутствии ПВС (слои 5 и 6) кривые ФЧ— $t_{xp}$  проходят через максимум. Анализ результатов, представленных на рис. 1, 2 и в таблице, показывает, что для изученных TiO<sub>2</sub>-слоев отсутствует простая зависимость между значением ФЧ и скоростью ее изменения при хранении слоев. Наиболее высокая скорость старения характерна для слоев 2, содержащих AgBr. Введение лимонной кислоты приводит к замедлению изменения ФЧ



слоев, содержащих как AgBr, так и AgNO<sub>3</sub>. Следует отметить, что влияние ПВС специфично в каждом конкретном случае. Для AgBr-содержащих слоев наблюдается дальнейшее замедление скорости старения, в

Рис. 1. Характеристические кривые серебро-содержащих TiO<sub>2</sub>-слоев при серебряном физическом проявлении. Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам слоев в таблице

то время как ФЧ  $\text{TiO}_2$ -слоев, содержащих цитратный комплекс серебра, резко уменьшается при их хранении свыше 2 мес (рис. 2).

В свежеприготовленных слоях независимо от состава значение вуали не превышает 0,05 или она вовсе отсутствует. Все слои склонны к вуалированию при хранении в естественных условиях. Наиболее высокая скорость роста  $D_0$  характерна для слоев, не содержащих полимер (2—4). В слоях 5 вуаль появляется только при их хранении более 2 мес, а в слоях 6 она растет медленно, не превышая значений  $D_0=0,35$  за 8 мес хранения (рис. 2, а).

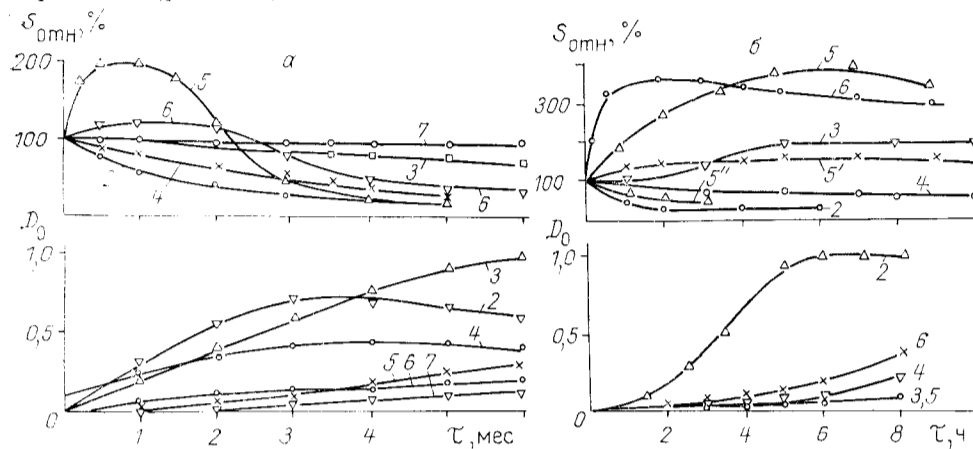


Рис. 2. Изменение сенситометрических характеристик  $\text{TiO}_2$ -слоев при хранении в естественных условиях (а) и в условиях повышенной температуры и влажности (б)

В условиях ускоренного термостатного старения при повышенной температуре и влажности для ПВС-содержащих слоев на начальном участке кривых ФЧ— $\tau_{\text{хр}}$  наблюдается резкое (до 3—4 раз) увеличение фотографической чувствительности, после чего ее значение монотонно убывает (рис. 2, б). Для слоев 3 наблюдается экстремальный характер изменения ФЧ при искусственном старении в отличие от монотонного падения ФЧ в условиях естественного старения. Для слоев 2 и 4 при их хранении в естественных и искусственных условиях ход кривых ФЧ— $\tau_{\text{хр}}$  совпадает, однако скорость изменения ФЧ в последнем случае возрастает на 2—3 порядка.

Интересно отметить, что в условиях термостатного старения при повышенной температуре возрастание чувствительности слоев, защищенных пленкой полимера, не сопровождается заметным ростом вуали. Значение  $D_0$  для слоя с цитратным комплексом серебра (слой 5), как правило, не превышает 0,03—0,05. Невысока скорость роста  $D_0$  и в слоях, содержащих  $\text{AgVg}$ , и только слой 2 без связующего обнаруживает высокую склонность к вуалированию (рис. 2, б).

В работе [3] было показано, что  $\text{Ag}$ -содержащие  $\text{TiO}_2$ -слои можно рассматривать с учетом [5] как топохимические системы, в которых при хранении формируется новая фаза —  $\text{Ag}$ -субцентры, определяющие ФЧ и вуаль. Поэтому при анализе особенностей их старения, по-видимому, целесообразно использовать некоторые подходы, предложенные для описания старения топохимических систем [6, 7], в том числе и  $\text{AgNaI}$ -фотоматериалов [8], учитывая при этом специфику структурных и композиционных особенностей  $\text{TiO}_2$ -слоев. Следует отметить, однако, что природа центров чувствительности в рассматриваемых фотографических слоях в настоящее время не вполне ясна, что затрудняет детальный анализ механизма процессов старения.

Для понимания природы происходящих процессов существен тот факт, что ионы  $\text{Ag}^+$  взаимодействуют с гидратированной поверхностью

пленки  $TiO_2$  по крайней мере по двум механизмам. Как следует из результатов электро- и фотоэлектрохимических исследований [9], часть ионов  $Ag^+$  реагирует с поверхностью с переносом заряда, приводя к образованию металлических кластеров. В то же время методом потенциометрического титрования (эксперимент выполнен Г. А. Рагойшей) показано, что другая часть ионов  $Ag^+$  вступает в реакцию ионного обмена с поверхностными ОН-группами  $TiO_2$  с выделением ионов  $H^+$ . Таким образом, значительное количество относительно слабосвязанных с поверхностью  $TiO_2$  ионов  $Ag^+$  может десорбироваться и мигрировать, участвуя в формировании и перераспределении центров чувствительности и вуали.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что Ag-содержащие  $TiO_2$ -слои, не защищенные слоем полимера, обнаруживают при хранении в естественных условиях «аномальный» ход изменения ФЧ, выражающийся в монотонном уменьшении ее значений. Характер изменения ФЧ ПВС-содержащих слоев соответствует «нормальному» старению: значение ФЧ проходит через максимум. Наличие максимума предполагает, что в фотослоях имеет место процесс созревания, в ходе которого продолжается рост центров чувствительности и, возможно, их концентрации.

Очевидно, что процессы формирования центров чувствительности в значительной степени обусловлены условиями формирования пленки  $TiO_2$ . Так, сокращение активной поверхности пленки  $TiO_2$  путем более длительного прогрева (рис. 2, б, кривая 5') так же, как и уменьшение ее толщины, приводит к уменьшению эффекта созревания, выражающегося в уменьшении или полном исчезновении максимума на кривых ФЧ— $t_{xp}$ . При кратковременной же термообработке пленки  $TiO_2$  наблюдается резкое уменьшение ФЧ в процессе хранения фотографических слоев (рис. 2, б, кривая 5'').

При сопоставлении процессов старения  $TiO_2$ -слоев в естественных и искусственных условиях можно отметить, что хотя качественно вид кривых ФЧ— $t_{xp}$  не изменяется, за исключением слоя 3, хранение фотографических слоев при повышенной температуре и влажности приводит к существенному изменению соотношения скоростей роста ФЧ и вуали для слоев 5 и 6 и падения ФЧ и роста вуали для слоев 2 и 4 на начальном участке кривых изменения сенситометрических характеристик со временем. На более глубокой стадии старения  $TiO_2$ -слоев в ускоренном режиме этот процесс осложняется в случае ПВС-содержащих слоев задубливанием полимера, приводящим к затруднению диффузии компонентов проявителя к поверхности пленки  $TiO_2$  на начальной стадии химико-фотографической обработки. В основе наблюдаемой закономерности лежит известное свойство полимерных цепей ПВС, содержащих ОН-группы, сшиваться в присутствии ряда ионов металлов и органических кислот [10]. В этом случае резкое уменьшение ФЧ в значительной степени обусловлено процессами, не связанными с эволюцией центров чувствительности. Аналогичный процесс начинает проявляться и при естественном хранении слоев 5 более 1—2 мес (рис. 2, а).

Была предпринята попытка оценить величину энергии активации процесса старения в слоях 5 и 6 в интервале температур 20—60 °С. Выяснилось, что зависимость скорости изменения ФЧ от температуры в координатах Аррениуса нелинейна. Это свидетельствует о протекании нескольких независимых процессов, оказывающих влияние на ход старения  $TiO_2$ -слоев, подтверждая, таким образом, неэквивалентность их естественного и искусственного старения.

Проведенное исследование позволяет заключить, что наличие полимера в Ag-содержащих  $TiO_2$ -слоях сложным образом влияет на процессы формирования центров чувствительности и вуали. С одной стороны, их формирование происходит не только на поверхности пленки  $TiO_2$ , но и в слое ПВС. Кроме этого, содержащиеся в полимере активные группы и примесные центры могут частично блокировать центры чувствитель-

ности и вуали, приводя к некоторому уменьшению значений ФЧ и вуали свежеприготовленных слоев (рис. 1). С другой стороны, наличие слоя полимера создает благоприятные условия для достройки центров чувствительности в начальный период хранения  $TiO_2$ -слоев, соответствующий росту ФЧ, облегчая, например, диффузию ионов  $Ag^+$  вследствие высокого влагосодержания полимера. II, наконец, в процессе хранения фотографических слоев полимер может претерпевать химические и структурные превращения, в результате чего изменяется его диффузионная проницаемость по отношению к компонентам физического проявителя.

В заключение следует отметить, что процессы старения в  $Ag$ -содержащих  $TiO_2$ -слоях можно существенно замедлить путем введения в их состав стабилизирующих добавок. Как видно из рис. 2, *a* (кривая 7), сохранность слоев в этом случае может достигать 6—10 мес без заметного ухудшения сенситометрических характеристик.

### Summary

The influence of silver salt nature, binder and titanium dioxide films formation conditions on the natural and artificial ageing of the  $TiO_2$ -photographic layers has been investigated. The time variation of the binder-containing  $TiO_2$ -layers photographic sensitivity is found to correspond to the «normal» ageing while in the absence of a polymer the character of the ageing is found to be «abnormal». The natural and artificial ageing of photographic layers has been shown to be nonquivalent.

### Литература

1. Оришева Р. М., Нечепуренко Ю. В., Соколов В. Г. и др. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1988. Т. 33, № 3. С. 186—190.
2. Нечепуренко Ю. В., Рагойша Г. А., Соколов В. Г. Химическая сенсibilизация фотографических слоев на основе пленок аморфного диоксида титана. 1985. Деп. в ВИНТИ № 5702.
3. Оришева Р. М., Нечепуренко Ю. В., Соколов В. Г. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1989. Т. 34, № 2. С. 136—138.
4. Соколов В. Г., Нечепуренко Ю. В., Браницкий Г. А. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29, № 1. С. 59—62.
5. Болдырев В. В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1974. Т. 19, № 2. С. 91—94.
6. Картужанский А. Л. // Успехи науч. фотографии. 1980. Т. 20. С. 123—128.
7. Картужанский А. Л. // Несеребряные фотографические процессы. Л., 1984. С. 324—342.
8. Картужанский А. Л., Борин А. В., Иванов В. О. Процессы старения и сохранность фотографических материалов. Л., 1976. 192 с.
9. Кулак А. И. Электрохимия полупроводниковых гетероструктур. Минск, 1986. 191 с.
10. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. М., 1960. Т. 1. С. 233—330.

НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
09.02.89