

## О ФОТОАКТИВИРОВАНИИ ПЛЕНОЧНЫХ СЛОЕВ СОЛЬ МЕТАЛЛА — $PbJ_2$ ПРИ ИХ ФИЗИЧЕСКОМ ПРОЯВЛЕНИИ

В наших работах [1, 2] показана возможность получения негативных фотографических изображений из серебра и меди на напыленных пленках  $PbJ_2$  и металл —  $PbJ_2$  за счет использования обнаруженного ранее эффекта фотоактивирования таких систем по отношению к реакции физического проявления (ФП) [3, 4]. Высокая чувствительность пленок металл —  $PbJ_2$  к видимому свету\* определила интерес к исследованию природы эффекта фотоактивирования. Нами изучено влияние света на проявляемые в растворах ФП слои, в которых тонкая пленка металла заменена на его соль.

Фотослой готовились путем пропитывания бумаги в водном растворе соли меди, серебра и других металлов и последующего напыления на ее поверхность (после высушивания) пленки йодида свинца в вакууме.

В качестве подложек при приготовлении светочувствительных слоев могут быть использованы также полимерные и окисные пленки [5]. В этом случае ионы металла вводятся в окисную или полимерную пленку перед ее нанесением на стекло.

Подобно напыленным пленкам  $PbJ_2$  [1] и металл —  $PbJ_2$  [2], слои соль металла —  $PbJ_2$  при небольших экспозициях подвергаются фотоактивированию, выражающемуся в возрастании скорости осаждения серебра и меди из растворов ФП, содержащих в качестве восстановителя соответственно комплексы Fe (II) или формальдегид, на облученные участки пленок. Это приводит к увеличению массы металла, осаждаемого на этих участках при фиксированном времени контакта с раствором ФП. Указанным эффектом благодаря разной величине оптической плотности облучавшихся и необлучавшихся участков фотослоев можно воспользоваться для получения фотографических изображений (см. рисунок)\*\*. Характерно, что эффект активирования слоев соль металла —  $PbJ_2$ , как и пленок  $PbJ_2$  [1] и металл —  $PbJ_2$  [2], один и тот же при использовании как серебряного, так и медного проявления.

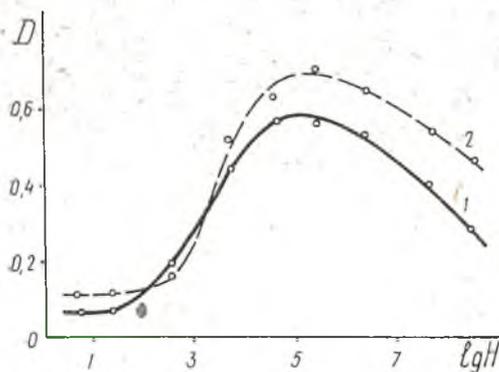
Установлено, что при использовании серебряного ФП эффект фотоактивирования характерен для целого ряда слоев соль меди (серебра) —  $PbJ_2$ , где в качестве соли металла применяли  $CuCl_2$ ,  $CuBr_2$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Cu(CH_3COO)_2$ ,  $AgNO_3$ ,  $CuSO_4$ . При этом величина эффекта мало зависит от того, какая из перечисленных солей входит в состав светочувствительного слоя. Вместе с тем при замене меди и серебра в составе фотослоев на соли ряда других металлов (олова, висмута, никеля) эффект фотоактивирования не наблюдается, хотя фотодезактивация выражена достаточно отчетливо.

В отличие от пленок  $PbJ_2$  и металл —  $PbJ_2$ , слои соль металла —  $PbJ_2$  не подвергаются фотоактивированию сразу после приготовления, а становятся светочувствительными лишь по истечении нескольких десятков часов. Однако, если подложка, содержащая соль металла, подвергается прогреву до напыления  $PbJ_2$ , свежеприготовленный слой обладает светочувствительностью. Время прогрева, достаточное для получения светочувствительного слоя, уменьшается с повышением температуры. При  $120^\circ C$  — максимальной температуре, при которой подложка еще не подвергается термодеструкции, оно составляет 30—60 мин.

Эффективность фотоактивирования пленочных структур соль металла —  $PbJ_2$  при использовании серебряного ФП зависит от концентрации

\* Значения пороговой чувствительности ( $S_{0,2}$ ) слоев Ag —  $PbJ_2$  и Cu —  $PbJ_2$  достигают  $10^{-1}$ — $10^{-2}$  локс $^{-1} \cdot c^{-1}$  [2].

\*\* Поскольку каждая из представленных на рисунке кривых получена при одном времени проявления, величина оптической плотности слоев с осажденным на них металлом, определявшаяся на основании значения коэффициента отражения, пропорциональна скорости осаждения.



Зависимость оптической плотности облученных участков слоев  $\text{CuCl}_2\text{—PbJ}_2$ , проявленных в серебряном (1) и медном (2) ФП, от величины экспозиции  $H$  (люкс $^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ). Толщина слоя  $\text{PbJ}_2$  800 Å, концентрация соли меди  $2\cdot 10^{-2}$  г/см $^2$ . Время контакта слоя с ванной Ag ФП 20 с, с ванной Cu ФП — 5 мин

компонентов. Для наиболее светочувствительных фотослоев  $\text{CuCl}_2\text{—PbJ}_2$  наибольшая эффективность достигается при концентрации ионов меди  $(1\text{—}3)\times 10^{-7}$  г/см $^2$  и толщине пленки  $\text{PbJ}_2$  400—800 Å. Примерно таким же является оптимальное содержание компонентов и для других изучавшихся слоев соль металла —  $\text{PbJ}_2$ . При уменьшении или увеличении содержания компонентов эффективность активирования слоев рассматриваемого типа постепенно уменьшается. Эффект активирования практически не наблюдается в тех случаях, когда толщина пленок  $\text{PbJ}_2$  меньше 40 Å или больше 2000 Å, а также при концентрациях ионов меди (серебра) менее  $10^{-7}$  г/см $^2$  или более  $10^{-5}$  г/см $^2$ .

Как следует из данных, приведенных в таблице, величина эффекта активирования слоев соль металла —  $\text{PbJ}_2$ , определяемая значениями их фотографических характеристик  $D_{\text{max}}$  и  $S_{0,2}$ , мало зависит от природы аниона, входящего в состав соли, и практически одинакова для серебряно- и медьсодержащих слоев.

Фотоактивирование слоев соль металла —  $\text{PbJ}_2$ , как и пленок металл —  $\text{PbJ}_2$  [2], вызывается только светом из области собственного поглощения йодида свинца ( $\lambda \leq 520$  нм). При этом характер спектрального распределения светочувствительности для обоих типов фотослоев совершенно одинаков.

С увеличением экспозиции активирование слоев соль металла —  $\text{PbJ}_2$ , как и пленок  $\text{PbJ}_2$  [1] и металл —  $\text{PbJ}_2$  [2], сменяется фотодезактивацией (см. рисунок). Эффект дезактивации слоев соль металла —  $\text{PbJ}_2$  начинает проявляться при экспозициях, на три — четыре порядка превышающих те, которые приводят к эффекту активирования.

Процесс старения, вызывающие при хранении пленок  $\text{PbJ}_2$  и металл —  $\text{PbJ}_2$  уменьшение эффективности их фотоактивирования [1, 2], характерны и для слоев соль металла —  $\text{PbJ}_2$ . При этом максимальная длительность хранения слоев соль меди —  $\text{PbJ}_2$ , при которой они еще

Фотографические характеристики слоев соль металла —  $\text{PbJ}_2$  на бумажной подложке в фотографическом процессе с Ag ФП на основе эффекта их фотоактивирования \*

Тип слоя	Фотографические характеристики		
	$D_{\text{max}}$	$D_{\text{вуал}}$	$S_{0,2}$ , люкс $^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
$\text{CuCl}_2\text{—PbI}_2$	0,4—0,6	0,1—0,2	$(1\text{—}6)\cdot 10^{-4}$
$\text{CuBr}_2\text{—PbI}_2$	0,5—0,6	0,2—0,3	$(1\text{—}5)\cdot 10^{-4}$
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—PbI}_2$	0,5—0,7	0,1	$(0,4\text{—}4)\cdot 10^{-4}$
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{—PbI}_2$	0,3—0,5	0,1—0,2	$(0,1\text{—}1)\cdot 10^{-4}$
$\text{CuSO}_4\text{—PbI}_2$	0,3—0,5	0,1—0,2	$(0,2\text{—}4)\cdot 10^{-4}$
$\text{AgNO}_3\text{—PbI}_2$	0,5—0,7	0,1—0,2	$(2\text{—}5)\cdot 10^{-4}$

\* Концентрация ионов меди и серебра  $(1\text{—}3)\cdot 10^{-7}$  г/см $^2$ , толщина слоя  $\text{PbJ}_2$  400 Å. Время хранения слоев 1 сут.

сохраняют способность к фотоактивированию, как и в случае пленок  $\text{Cu—PbJ}_2$ , составляет 4—6 месяцев.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что действие света на пленочные структуры  $\text{PbJ}_2$ , металл —  $\text{PbJ}_2$  и соль металла —  $\text{PbJ}_2$  при их последующем контакте с ванной ФП аналогично и выражается эффектами фотоактивирования и дезактивации. Это может, в свою очередь, свидетельствовать о близости природы протекающих в этих системах фотостимулированных процессов. Таким образом, светочувствительность слоев соль меди (серебра) —  $\text{PbJ}_2$  связана, очевидно, как и светочувствительность пленок медь (серебро) —  $\text{PbJ}_2$  [6], с наличием в них мелкодисперсных центров чувствительности. Эти центры формируются, вероятно, в результате восстановления ионов меди (серебра) частицами свинца, образующимися при термоллизе  $\text{PbJ}_2$  в процессе его нанесения, или содержащимися в подложке функциональными группами, например, альдегидными. Благодаря наличию в пленочных слоях таких центров может осуществляться пространственное разделение фотогенерированных в  $\text{PbJ}_2$  подвижных носителей заряда и локализация фотоэлектронов, приводящая к формированию центров скрытого изображения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рахманов С. К., Рагойша Г. А., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. — Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол. геогр., 1977, № 3, с. 58.
2. Рахманов С. К., Рагойша Г. А., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. — Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1977, № 3, с. 60.
3. Браницкий Г. А., Свиридов В. В., Рахманов С. К., Комаров А. Л., Рагойша Г. А. Тез. докл. Всесоюзн. совещ. по воздействию ионизир. излучения на гетерогенные системы. — М., 1976, с. 48.
4. Браницкий Г. А., Рахманов С. К., Рагойша Г. А., Свиридов В. В. — Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1977, т. 22, № 6, с. 457.
5. Браницкий Г. А., Рахманов С. К., Свиридов В. В., Соколов В. Г. А. с. 599246 (СССР). Фотографический материал. — Оpubл. в БИ, 1978, № 11.
6. Рахманов С. К., Рагойша Г. А., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. — Тез. докл. II Всесоюзн. совещ. по воздействию ионизир. излучения на гетерогенные системы. Кемерово, 1979, с. 121.

Поступила в редакцию  
16.09.80.

НИИ ФХП

УДК 541.64 : 678—13 : 678.746

А. В. ПАВЛОВ, Л. К. БУРЫКИНА, И. П. ЗЯТЬКОВ

### ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА И П-ФОРМИЛСТИРОЛА В БЛОКЕ И РАСТВОРЕ

Исследование сополимеризации диенов с различными виниловыми мономерами проведено в основном в эмульсии [1—3]. Однако определенный интерес представляет сополимеризация диенов в блоке и растворе с точки зрения сопоставления констант сополимеризации мономеров и кинетики реакции в различных условиях. Кроме того, при дальнейшей модификации, а также использовании сополимеров изопрена и п-формилстирола предъявляются особые требования к чистоте продуктов. В этой связи наиболее перспективна сополимеризация мономеров в блоке и растворе благодаря простоте выделения и очистки сополимеров. Очистка образцов, полученных эмульсионным методом, представляет определенные трудности.

В данной работе проведено исследование сополимеризации изопрена и п-формилстирола в блоке и растворе метанола и бензола.

#### Экспериментальная часть

п-Формилстирол синтезирован по методике работы [4]. Очистка мономеров, а также методика анализа сополимеров описаны там же. Динитрил азоизомасляной кислоты дважды перекристаллизован из этанола ( $t_{\text{пл}}$