

THERMODEVELOPING
PHOTOGRAPHIC
MATERIALS BASED
ON ORGANIC SALTS
OF SILVER

P. M. ZAVLIN

Analysis of patents, publications and our experimental data concerning termodeveloping photographic materials based on organic salts of silver makes it possible to distinguish the perspectives of their development as well as the trends of the scientific activity devoted of their optimization.

Анализ патентов, публикаций и наших экспериментальных данных по термопроявляемым фотографическим материалам на основе органических солей серебра позволяет рассмотреть не только основные принципы их построения и обработки, но и перспективы их развития.

© Завлин П.М., 1998

ТЕРМОПРОЯВЛЯЕМЫЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ СЕРЕБРА

П. М. ЗАВЛИН

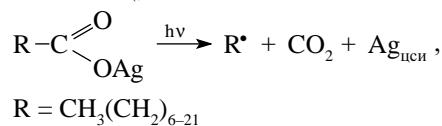
Санкт-Петербургский институт кино и телевидения

ВВЕДЕНИЕ

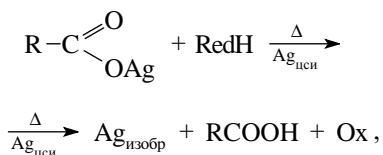
160-летняя история открытия и развития фотографического метода регистрации информации — наглядный пример стимулированного потребностями общества прогресса науки и технологии в области создания эффективных регистрирующих сред и процессов их обработки. В литературе [1] широко обсуждаются достижения традиционной галогенидосеребряной фотографии как в совершенствовании эксплуатационных свойств светочувствительных материалов, так и в оптимизации способов их обработки. Материалы на основе галогенидов серебра по совокупности фотографических характеристик (чувствительности, разрешающей способности, контрастности, сохраняемости) не имеют себе равных среди других регистрирующих сред. Между тем иногда достаточно сложный, энергетически емкий и экологически напряженный процесс "мокрой" обработки этих материалов во многих случаях делает невозможным их использование для быстрого воспроизведения зарегистрированной информации.

ЧЕРНО-БЕЛЫЕ ТЕРМОПРОЯВЛЯЕМЫЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

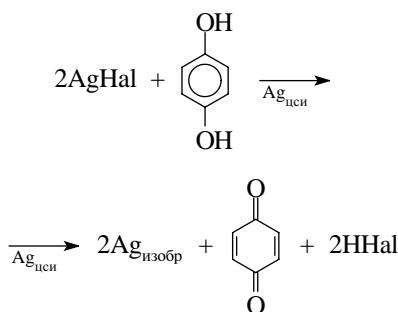
Для ускорения процесса визуализации записанной информации первоначально рассматривались возможности использования традиционного мокрого проявления скрытого серебряного изображения в варианте, при котором компоненты проявляюще-фиксирующих растворов вводились в светочувствительный материал, либо в защитный, либо даже непосредственно в светочувствительный слой. Для предупреждения выализования было предложено использовать соли серебра менее чувствительные к свету, чем галогениды серебра. Таковыми оказались соли серебра, полученные на основе азотистых гетероциклов, например бензотриазола, и в особенности на основе органических карбоновых кислот [2]. Для осуществления фотолиза таких солей серебра расходуется энергия порядка 10^4 эрг/см², в то время как для фотолиза AgHal требуется энергия на 5–6 порядков ниже. При этом центры скрытого изображения (Ag_{цси}) образуются по реакции



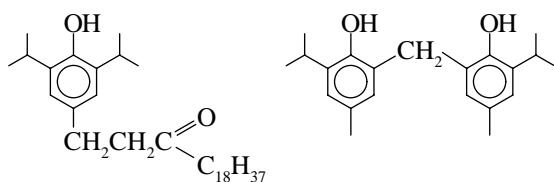
Серебряное изображение формируется в процессе термопроявления по схеме



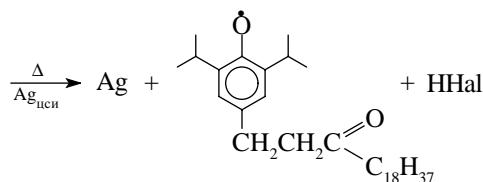
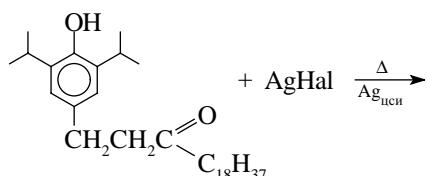
где RedH и Ox – соответственно проявляющее вещество (восстановитель) и его окисленная форма. Проявление таких материалов происходит при их нагреве (Δ) до 130–160°C в течение 10–30 с. Следует отметить, что в процессе проявления галогенидосеребряного светочувствительного материала используются такие активные проявляющие вещества – восстановители (RedH), как гидрохинон, а сам процесс визуализации протекает по схеме



Проявление осуществляется в щелочной среде для связывания HHal и активации гидрохинона. В случае термопроявления органических солей серебра используют более слабые восстановители – монофенолы или несопряженные бисфенолы типа



Такие фенолы, содержащие в орто- и параположениях объемные алкильные заместители, в особенности третичные алкилы (пространственно экранированные фенолы), при окислении образуют стабильные свободные радикалы по схеме



Эти радикалы нейтрализуют возникающие в процессе термопроявления карбоксилатов серебра алкильные радикалы и тем самым повышают сохраняемость фотографических материалов на основе органических солей серебра. Следует подчеркнуть, что монофенолы и несопряженные бисфенолы при комнатной температуре не проявляют серебряные соли и реагируют с последними лишь при нагревании. Разработанный принцип сухого термопроявления был использован американской фирмой 3M ("Minnesota Mining Manufacturing Co.") для создания фототермопроявляемых материалов типа "сухое серебро" (dry silver). Для повышения светочувствительности (S) таких термопроявляемых фотографических материалов было предложено совместное применение органических солей серебра с галогенидами серебра. При этом в такой материал вводится минимальное количество галогенидов (не более 10% веса органической соли серебра), обеспечивающих получение скрытого серебряного изображения при фотолизе



Использование в этих материалах галогенидов серебра и известных способов повышения их общей и спектральной чувствительности позволило создать термопроявляемые фотографические материалы, требующие для получения оптической плотности (D) 1,0 облучения энергией в 10 эрг/см². В рекламных проспектах рассматриваются фототермопроявляемые системы с чувствительностью 1–2 эрг/см² и даже 0,1–0,2 эрг/см². Проявление такого материала после его облучения и создания скрытого изображения заключается в термокатализитическом разложении карбоксилатов серебра в присутствии относительно слабых восстановителей при кратковременном нагревании материалов до 130–160°C. При этом необходимо считаться со следующими термокатализитическими процессами с участием карбоксилатов серебра:

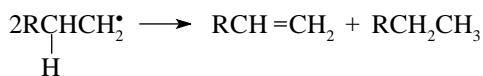
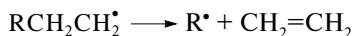


Дальнейшие превращения образующегося радикала рассматриваются ниже. Обе реакции вносят вклад в формирование серебряного изображения и вместе с тем позволяют уточнить механизм

этого процесса и понять основные направления его совершенствования. Так, первое направление указывает на возможность прохождения сухого термопроявления и при отсутствии восстановителя. При этом, однако, следует не только считаться с необходимостью проявить весь экспонированный галогенид серебра для предупреждения последующего вулканизации, а для этого требуется восстановитель, но и важно обеспечить направленное превращение возникающего при термолизе карбоксилата серебра углеводородного радикала $\text{RCH}_2\text{CH}_2^{\bullet}$. Изучение путей стабилизации радикалов $\text{RCH}_2\text{CH}_2^{\bullet}$ показало, что они стабилизируются либо димеризуются:



либо претерпевая β -С—С или β -С—Н распады:



Образование в системе непредельных соединений может служить дестабилизирующим фактором в фототермопроявляемом материале. Не случайно поэтому в качестве восстановителя в этих материалах предпочитают использовать пространственно экранированные фенолы, являющиеся слабыми восстановителями (не вызывают восстановления солей серебра при комнатных температурах), но сильными ингибиторами радикальных процессов. Таковы в общем виде особенности построения и обработки черно-белых фототермопроявляемых материалов.

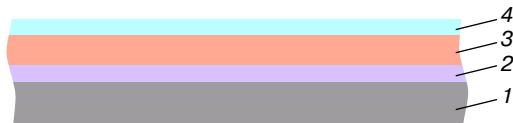
Среди этих материалов широкое распространение получила продукция американской фирмы 3М. Фирма выпускает материал в виде фотобумаги и фотопленки. Некоторые фотографические характеристики коммерческих материалов "сухое серебро" приведены в табл. 1.

Таблица 1. Фотографические характеристики материалов "сухое серебро"

Материал	Тип	D_{\max}	D_{\min}	S при $D = 1,0$
Фотобумага	7770	1,3	0,15	15
	7771	1,5	0,13	15
	7772	1,5	0,16	12
	7773	1,5	0,16	11
	7742	1,5	0,16	11
	8100	1,5	0,18	
Фотопленка	7869	3,2	0,20	16

Строение черно-белых термопроявляемых материалов в литературе практически не обсуждается, хотя из патентных данных оно может быть пред-

ставлено для черно-белого варианта следующей схемой [3]:



где 1 – подложка (бумага или пленка), 2 – подслой, 3 – термопроявляемый светочувствительный слой, 4 – защитный слой.

Учитывая условия термопроявления, в качестве полимерных составляющих, в том числе полимерного связующего, чаще всего используют производные поливинилового спирта, например поливинилбутирил, а в некоторых случаях и полимер белковой природы – желатину. Последняя, как известно, применяется и в обычных фотографических материалах.

ЦВЕТНЫЕ ТЕРМОПРОЯВЛЯЕМЫЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ СЕРЕБРА

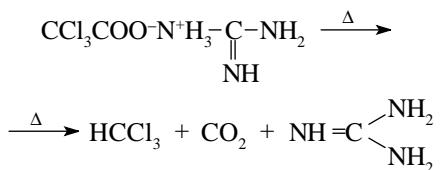
По мере развития технологии получения материалов типа "сухое серебро" и совершенствования традиционных цветных фотографических материалов появились предпосылки для создания цветных термопроявляемых фотографических систем [4]. В первых патентах была сделана попытка использовать известные варианты формирования цветного изображения за счет образования красителей в светочувствительных слоях путем конденсации цветообразующих компонент (ЦОК) с окисленной формой цветного проявляющего вещества (ЦПВ) в условиях, обеспечивающих прохождение этих процессов при высокой температуре. При этом использовались стабильные формы светочувствительной композиции со всеми необходимыми элементами таких цветных материалов, которые допускали их совместное нахождение в светочувствительном слое. Так, фирма "Истмэн Кодак" ("Eastman Kodak") предложила применять для получения цветного термопроявляемого материала светочувствительную композицию галогенида серебра и бензотриазолида серебра. В качестве цветообразующих компонент было предложено использовать в качестве желтой ЦОК-соединение, содержащее активную метиленовую группу, в качестве голубой ЦОК производное α -нафтола и для синтеза пурпурного красителя ЦОК пиразолонового ряда. В качестве восстановителя (ЦПВ) были использованы сернокислые соли парааминофенола и его производных, а также парафенилендиамина. Возможность осуществления в процессе нагревания цветного проявления предварительно экспонированного материала заключалась в присутствии в нем вещества, выделяющегося при нагревании сильное основание. Это основание активирует содержащееся в материале проявляющее вещество, с участием которого и происходят последовательные окислительно-восстановительные

реакции, приводящие к образованию красителей, формирующих цветное изображение. В качестве вещества, выделяющего при нагревании сильное основание, был предложен трихлорацетат гуанидина.

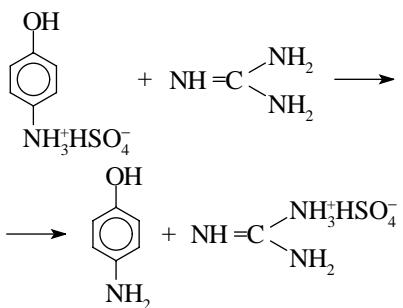
Как и в случае черно-белых материалов, при экспонировании цветных термопроявляемых материалов наблюдается фотолиз галогенида серебра, приводящий к образованию центров скрытого изображения:



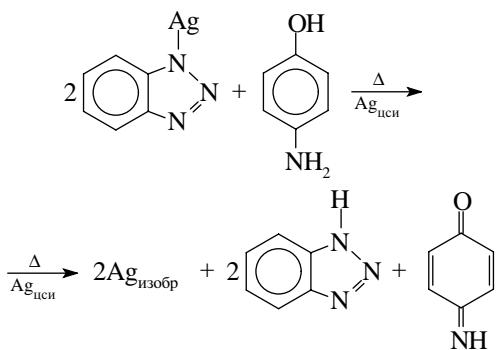
При последующем нагревании происходят реакции



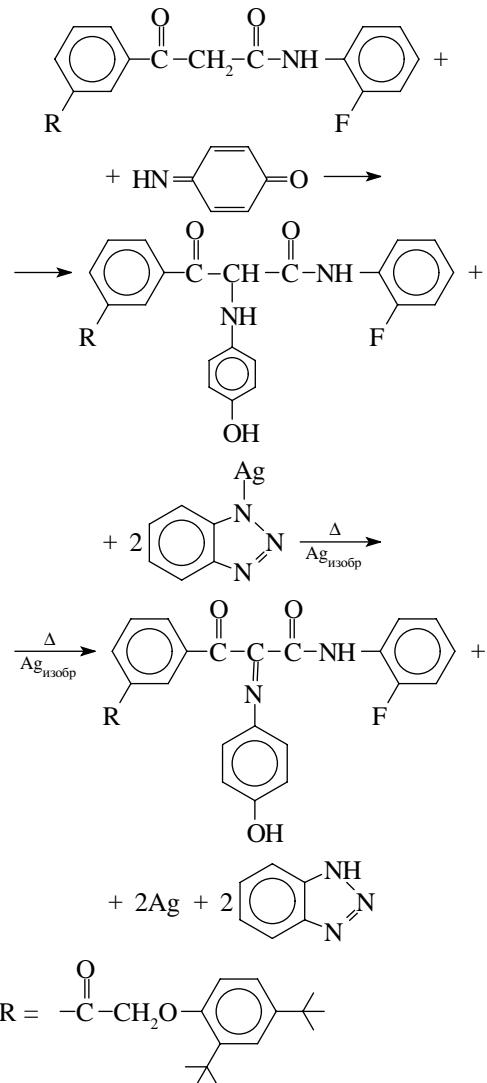
При этом происходит образование сильного основания – гуанидина. Последний выделяет из сернокислой соли парааминофенола активное проявляющее ЦПВ – парааминофенол:



ЦПВ при нагревании восстанавливает серебряную соль бензотриазола, образуя черно-белое серебряное изображение:

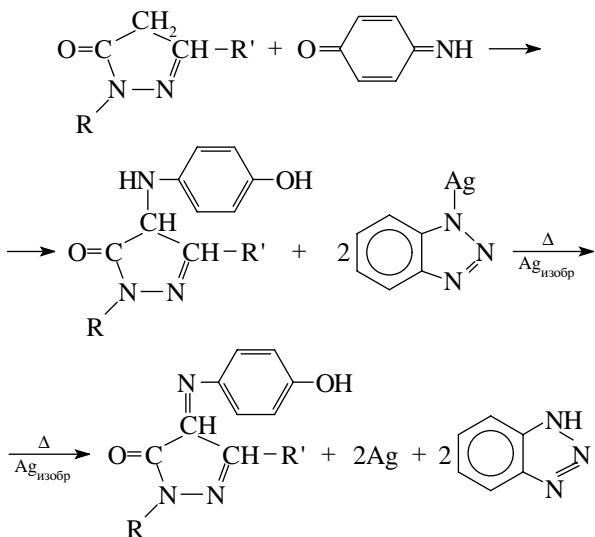


Далее с участием окисленной формы ЦПВ и серебряной соли бензотриазола образуются желтый, пурпурный и голубой красители на участках серебряного изображения, выступающего в качестве катализатора следующих реакций:

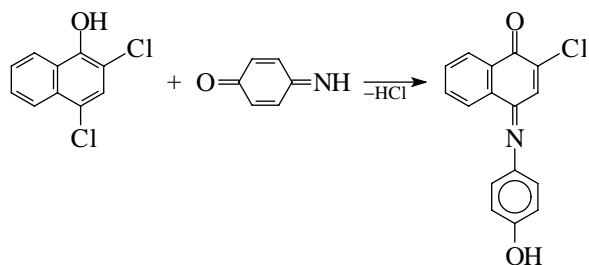


где $R = -C-CH_2-O-$

для желтого красителя,

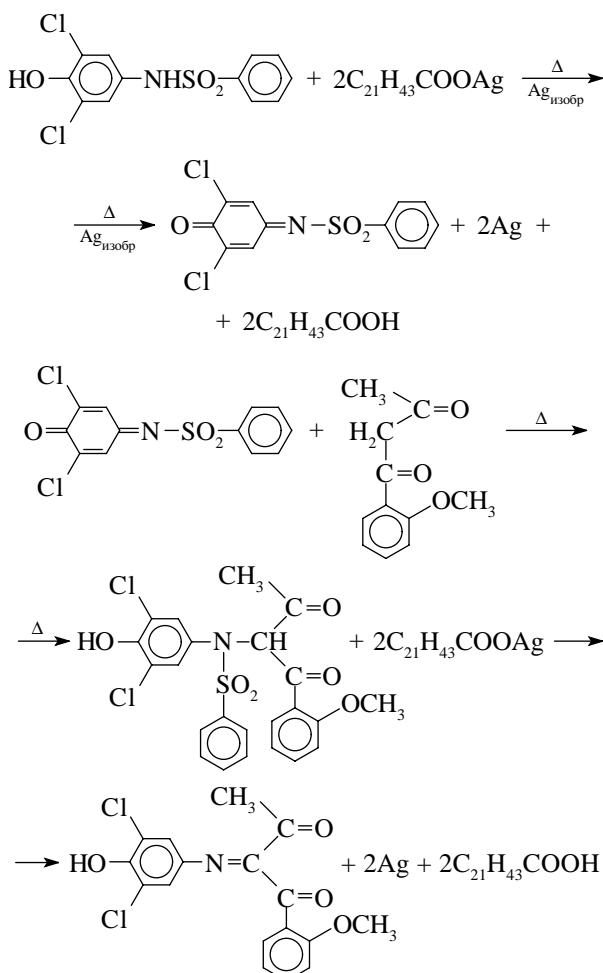


для пурпурного красителя и



для голубого красителя.

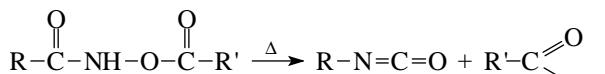
В дальнейшем этот вариант формирования цветного изображения совершенствовался по применению как более эффективных ЦОК, так и более стабильных ЦПВ. Так, фирма "Истмэн Кодак" предложила использовать в качестве ЦПВ парафенилсульфонамидофенолы, и в частности 2,6-дихлор-4-фенилсульфонамидофенол. В состав светочувствительной композиции входили галогенид серебра и бегенат серебра ($C_{21}H_{43}COOAg$). Особенности формирования красителя в этом случае показаны на примере образования желтого красителя:



Эта же фирма разработала цветные термопроявляемые фотографические материалы с диффузионным переносом красителей. В некоторых работах отмечалось, что недостатком рассмотренных выше цветных термопроявляемых фотографических материалов является отсутствие эффективного регулирования цветного термопроявления. После прекращения нагрева материал еще некоторое время сохраняет высокую температуру, что может приводить к перепроявлению и ухудшению качества изображения. Для устранения этого недостатка фирма "Фуджи" ("Fuji") предложила применять в составе материала вещества, способные при нагревании выделять кислоту, тормозящую процесс цветного проявления из-за дезактивации ЦПВ. В качестве таких веществ предложено использовать соединения общей формулы



При нагревании таких соединений происходит перегруппировка Лоссена и выделяется кислота



Чаще других применяются соединения с $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$.

Рассмотренные основные характеристики и достоинства фототермопроявляемых материалов определяют их широкое применение не только для специальной оптической и электромагнитной записи, скоростной факсимильной передачи информации, внедрение в компьютерную технику, но и по мере их совершенствования внедрение в традиционные области применения фотографического метода регистрации, визуализации и хранения информации.

ЛИТЕРАТУРА

- Чубисов К.В. Очерки по истории фотографии. М.: Искусство, 1987. 180 с.
- Завлин П.М., Дьяконов А.Н., Мнацаканов С.С. и др. //Техника кино и телевидения. 1990. № 7. С. 9–16.
- Дьяконов А.Н., Завлин П.М. Полимеры в кинофотоматериалах. Л.: Химия, 1991. 240 с.
- Завлин П.М., Дьяконов А.Н., Мнацаканов С.С. и др. //Техника кино и телевидения. 1991. № 3. С. 12–18.

* * *

Павел Моисеевич Завлин, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой общей, органической и физической химии С.-Петербургского института кино и телевидения, зав. лабораторией низко- и высокомолекулярных соединений для фотоматериалов АО "НИИхимфотопроект" (Москва), заслуженный деятель науки РФ, академик Международной академии информатизации и Нью-Йоркской академии наук. Автор более 400 печатных работ, в их числе двух монографий и учебных пособий, более 120 авторских свидетельств и патентов.