

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. ШЕБЕРСТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОМАЛЬНОГО ТИПА СТАРЕНИЯ
ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИОННЫХ СЛОЕВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 24 VI 1950)

На основании работ К. В. Чибисова с сотрудниками ^(1,2), Керролла и Гоббарда ^(3,4) и др., старение фотографических слоев обычно рассматривается как продолженный, но замедленный процесс второго созревания эмульсии. Согласно этому представлению, в процессе старения величина фотографической чувствительности проходит через максимум, в то время как оптические плотности вуали непрерывно возрастают с увеличивающейся скоростью, причем максимум кривой изменения фотографической чувствительности приблизительно совпадает по времени с началом интенсивного роста вуали. Нам, помимо старения указанного характера, удалось наблюдать аномальный тип старения фотоэмульсионных слоев, в котором имеет место непрерывное падение фотографической чувствительности, не связанное с ростом вуали. Этот тип старения не укладывается в рамки схемы, рассматривающей старение, как продолженный процесс второго созревания.

Исследование было подвергнуто коллектику из 122 высокочувствительных эмульсионных слоев на нитроцеллюлозной подложке. Эмульсионные слои хранились при средних комнатных условиях температуры и влажности. Сенситометрические испытания производились один раз

в месяц при общем сроке хранения 24 месяца. Для всех 122 испытанных эмульсий для каждого срока хранения были вычислены средние величины фотографической чувствительности и вуали, выраженные в процентах от начальных. Помимо определения средних (M), были определены моды (M_0) для каждого срока хранения; величины M и M_0 в большинстве случаев были очень близки друг к другу. Используя полученные средние, были построены вероятные кривые изменения фотографической чувствительности и вуали при хранении пленок исследованного коллектива (рис. 1). Как видно из приведенных результатов (рис. 1), наблюдается непрерывное падение фотографической чувствительности, наиболее интенсивное в течение первых двух месяцев хранения, когда плотности вуали еще остаются без изменения.



Рис. 1. Изменения фотографической чувствительности (S_d) и плотностей вуали (D_0) при хранении пленок. Осредненные результаты*

Было найдено, что фотографический механизм аномального старения отличается от такового нормального старения. В то время как в процессе нормального старения имеет место непрерывный рост оптических плотностей как вуали (D_0), так и изображения (D_d), т. е.

плотностей, лежащих на тех участках характеристической кривой, где вуаль практически отсутствует, при аномальном старении плотности изображения непрерывно уменьшаются. Следовательно, аномальное старение связано с каким-то непрерывно идущим процессом десенсибилизации эмульсионного слоя.

Исследование показало, что для одного и того же эмульсионного слоя процесс старения может протекать по нормальному или аномальному типу, в зависимости от условий хранения. В то время как при средних комнатных условиях температуры и влажности преобладает аномальный тип старения, при повышенной температуре (50°) старение протекает по схеме продолженного второго созревания, что может быть иллюстрировано примером, приведенным на рис. 2. Из этого наблюдения следует практически важный вывод, что широко применяемый, как в исследовательской, так и в производственной работе, терmostатный метод испытания стабильности фотографических свойств эмульсионных слоев не может дать действительной картины изменения фотографической чувствительности во времени при хранении эмульсионных слоев в обычных условиях.

Рис. 2. Изменения фотографической чувствительности (S_d) и вуали (D_0). а — при естественном и б — при термостатном старении фотоэмульсионного слоя.

На процесс аномального старения весьма существенное влияние оказывает влагосодержание эмульсионного слоя. Увеличение влагосодержания оказывает десенсибилизирующее действие (⁵⁻⁷). Однако, аномальное старение не сводится к десенсибилизирующему действию влаги, поскольку, как было найдено нами, оно протекает также при обычном и уменьшенном влагосодержании слоя, хотя и с уменьшенной скоростью. Тем не менее, хорошим средством торможения аномального старения является понижение влагосодержания эмульсионного слоя.

Пытаясь найти причины аномального старения, мы исследовали действие некоторых технологических факторов. В литературе имеются указания (⁸⁻¹⁰), что кислота подслоя кинофотопленок, дифундируя в эмульсионный слой, оказывает десенсибилизирующее действие. Мы нашли, однако, что во всех исследованных случаях аномального старения последнее не было вызвано указанной причиной.

Весьма существенное влияние на характер старения эмульсионных слоев оказывают величины rBr эмульсии. Увеличение избытка бромида в эмульсии увеличивает скорость аномального старения, что можно видеть из рис. 3, где приведены кривые изменения во времени фотографической чувствительности эмульсионных слоев с различными ве-

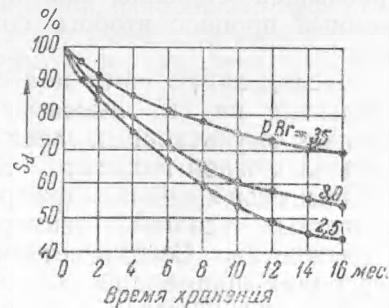
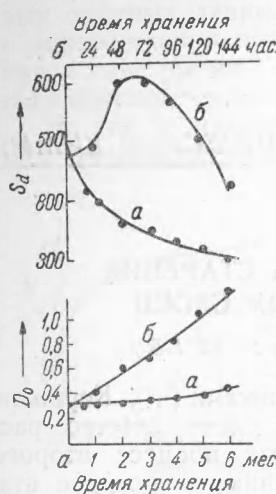
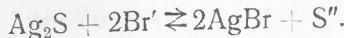
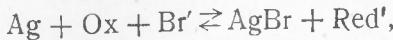


Рис. 3. Влияние избытка бромида (величины rBr) в эмульсии на скорость падения фотографической чувствительности (S_d) при естественном старении фотоэмульсионных слоев

личинами ρBr (каждая точка кривых представляет статистический результат наблюдения над несколькими десятками эмульсий).

Физико-химический механизм аномального старения исследуется в настоящее время. На основании предварительных результатов наиболее вероятной является гипотеза окисления центров светочувствительности, причем возможно допустить катализическое действие низкожных примесей тяжелых металлов. Роль избыточного бромида при аномальном старении понятна из следующих уравнений, схематически выраждающих разрушение центров светочувствительности:



Приведенные уравнения, прочитанные справо налево, могут рассматриваться как химическая схема второго созревания и нормального старения, в то время как при чтении слева направо они схематически выражают химическую сущность аномального старения.

Научно-исследовательский
Кинофото институт

Поступило
16 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. В. Чибисов, А. В. Побединская и С. А. Пулиса, Тр. НИКФИ, в. 3, 108 (1935). ² К. В. Чибисов, в книге П. В. Козлова Технология фотопленки, М., 1937. ³ B. Carroll and D. Hubbard, Bur. Stand. Journ. Res., 7, 219 (1931). ⁴ B. Carroll, D. Hubbard and C. Ketchman, ibid., 12, 223 (1934). ⁵ S. Sheppard and C. Graham, Phot. Journ., 80, 470 (1940). ⁶ S. Sheppard and E. Wightman, Ber., 8, Int. Kongr. Photogr., Dresden, 157 (1931). ⁷ А. В. Борин, Сов. фото, № 5 (1940). ⁸ В. Я. Михайлов, Фотохим. пром., № 3, 48 (1935). ⁹ М. И. Шор и А. В. Борин, там же, № 1—2, 78 (1935). ¹⁰ В. С. Былинин, Фотохим. пром., № 6, 35 (1935).