

印

赵国传 编著

刷 信 息 记 录 材 料

YINSHUA XINXI JILU CAILIAO

武汉测绘科技大学出版社

印刷信息记录材料

赵国传 编著

武汉测绘科技大学出版社

(鄂)新登字 14 号

内 容 简 介

本书内容主要包括两大部分:银盐记录材料和非银盐记录材料。银盐记录材料部分较为详细地叙述了卤化银微晶体的结构及特性,并以此为基础阐明了有关基础理论,此外,还特别对非常规卤化银成像作了阐述。非银盐记录材料部分特别介绍了热敏成像、酸敏成像及光盘记录材料等内容。

本书可作为高校印刷专业的教材及对有关科研、生产人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

印刷信息记录材料/赵国传编著. —武汉:

武汉测绘科技大学出版社,1998.10

ISBN 7-81030-601-4

I. 印… II. 赵… III. ①光敏材料:印刷材料 ②热敏材料:印刷材料
③磁记录材料 IV. TS802

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 12958 号

责任编辑:张立福 封面设计:曾 兵

武汉测绘科技大学出版社出版发行

(武汉市珞喻路 129 号,邮编 430079)

武汉测绘科技大学出版社印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:9 字数:229 千字

1998 年 10 月第 1 版 1998 年 10 月第 1 次印刷

印数:001~1000 册 定价:15.60 元

前 言

本教材始用于 1988 年,当时定名为《照相制版感光材料》,是明确教材内容仅仅包括照相制版范围内所采用的感光材料。1994 年 11 月,全国印刷专业教材委员会讨论,认为印刷技术发展太快,目前的教材仅局限于对感光材料的讲述已不能适应印刷业的发展,应该拓宽教材内容,但仍需强调该教材仅仅是为印刷专业服务的。于是,全国印刷专业教材委员会将该教材定名为《印刷信息记录材料》。本人认为这一名称十分确切、科学。

信息记录材料无论品种、数量都发展很快,但是著名的一步成像发明人爱德温·兰特在 1982 年曾论述卤化银照相术仍然处于“石器时代”。也就是说,在未来 21 世纪,卤化银信息记录材料的发展仍将是不可估量的。之后,《J of Imaging Sci&Tec》(Vol38, No1, 1994)及《日本写真学会志》(Vol56, No6, 1994)曾对卤化银体系在印刷成像的进展作过如下描述:

20 世纪 90 年代,多媒体工作站已影响到印刷成像,在印刷成像中,文字、图形、彩色图像和声音的同步数据处理需要更多的数字影像资料的彩色校样。

21 世纪初,移动出版印刷站将普及,这就意味着必须装备清洁的、不用水的轻便打印和处理系统。到 21 世纪 10 年代,万亿比特的光存储介质,也将在印刷成像中发挥其能够提供实用而有效的影像数据库的功能,这就需要提供相应的易于进行局部修正和资料复制的实用系统。而且照相也和 Photo-CD 一样要求带有附加信息。

本教材经武汉测绘科技大学教材委员会审定。专家们对全书进行了认真地审阅,并提出了许多宝贵意见;本书的出版得到了武汉测绘科技大学出版社及其他同行专家的大力支持,在此表示衷心的感谢!

由于印刷技术发展很快,加上本人水平有限,错误和不当之处,恳请广大读者批评指正。

编 者

1998 年 3 月

目 录

绪 论	(1)
-----	-----

第一篇 银盐信息记录材料

第一章 卤化银	(3)
第一节 卤化银晶体的结构和性质	(3)
第二节 卤化银晶体的形状和性能	(5)
思考题	(11)
第二章 明胶	(12)
第一节 明胶的结构与构像	(12)
第二节 明胶的其他组分及其在乳剂制作中的作用	(15)
思考题	(18)
第三章 照相乳剂的制备	(19)
第一节 乳化	(19)
第二节 物理成熟	(21)
第三节 冷疑和水洗	(22)
第四节 化学增感	(22)
第五节 光谱增感	(24)
第六节 涂布添加剂	(24)
第七节 涂布	(24)
第八节 涂布防光晕层	(26)
思考题	(26)
第四章 卤化银信息记录材料成像的基本原理	(27)
第一节 记录材料的特性	(27)
第二节 卤化银晶体的不完整性	(42)
第三节 潜像形成理论	(48)
第四节 显影的物化原理	(51)
第五节 定影的化学原理	(56)
思考题	(57)
第五章 记录材料的种类	(58)
第一节 常规卤化银制版胶片	(58)
第二节 非常规卤化银制版胶片	(70)
第三节 记录材料型号的规范化	(88)
思考题	(90)

第二篇 非银盐信息记录材料

第六章 光敏重氮化合物及其应用	(91)
第一节 重氮化合物的光化学	(91)
第二节 光敏重氮化合物成像工艺	(94)
第三节 重氮色片的复制	(101)
思考题	(104)
第七章 敏化成像	(105)
第一节 热成像系统	(105)
第二节 酸敏成像	(120)
思考题	(124)
第八章 光盘及光记录材料	(125)
第一节 图形的形成原理	(125)
第二节 光盘的应用	(132)
思考题	(136)
附录	(137)
主要参考文献	(138)

绪 论

照相能记录万紫千红的自然景色,又能检测来自遥远天体的微弱信号;它能捕捉人眼所不能觉察的现象,让宇宙线、基本粒子留下可供研究的径迹;也能把时间“拉长”,使我们从容细微地观察运动员的优美、准确动作;还能把空间“缩小”,在 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 的胶片上,装进英国大百科全书的全部内容。这里,胶片——信息记录材料是记录影像的重要方法之一。

所谓记录材料是指那些见光后能起光化学反应,经过物理、化学处理后能起还原作用,最后获得稳定图像的物质。有关记录材料目前分成两大类:一类是银盐记录材料,卤化银体系几乎应用于任何记录成像法中,而且其潜力还很大;另一类是不采用银盐的记录材料,即非银盐记录材料。

记录材料是一门很深奥的科学,特别是银盐记录材料长期以来受到机密、绝密的封锁,因此,要得到有关的详细资料十分困难。加上记录材料制作条件要求十分苛刻,又是在暗室内进行,产品很难直接检测,只能待曝光、显影、定影后才能发现问题。而且有机高分子的结构变化,使记录材料这门科学更为复杂。

近期来,由于科学技术的飞速发展,世界记录科学技术进步很大,竞争十分激烈。以彩色负片为例;以前,彩色感光片的感光度通常每 10 年提高一倍,但是自 1976 年情况发生了变化,发生了几件大事。

一、日本富士(Fuji)公司于 1976 年 10~11 月间研制出了 400ASA(27DIN)的彩色负片,引起了很大的震动,这是因为:

(1)富士公司的产品推入市场,彩色片的感光度有很大突破,1976 年前,彩色负片的感光度只有 21DIN,10 年没有进展。现在,富士一下推出 27DIN 感光片,把感光度提高了 2 倍。所有感光胶片厂都大吃一惊。

(2)人们认为,近 100 年来,记录材料的重大成果都是柯达(Kodak)公司垄断的,除了少量成果如金增感、稳定剂是德国爱克发公司(Agfa)发明之外,其余都是柯达公司发明的。现在,居然这么大的发明不属于柯达公司,因此,柯达公司马上大调整,改组领导,进行技术改造。半年后,即 1977 年,柯达公司也推出了感光度 400ASA 的彩色负片。但是,据知情人士反映,其实际感光度只有 320ASA(26DIN),彩色效果也差,这对柯达公司确实是一大打击。

二、1982 年底,柯达公司突然宣布已生产出感光度达到 1 000ASA(31DIN)的彩色负片,如果经过强化加工,感光度可达 1 600ASA(33DIN)。为什么感光度能提高这么多?柯达公司认为这与记录材料中 AgX 的颗粒形状有很大关系。

三、就在柯达公司庆幸不到半年的 1983 年,富士又宣布:他们生产的彩色负片的感光度已达到了 1 600ASA,柯达公司再次落后。而日本人私下告诉美国人,他们生产的彩色负片的实际感光度已达到了 6 400ASA(39DIN)。

可见国际竞争十分激烈。世界上生产印刷制版胶片的厂家主要是:美国的柯达公司,德国

和比利时的爱克发-吉伐公司,日本的富士公司和柯尼卡公司,美国的杜邦公司和 3M 公司等。

1888 年,美国人 G·伊斯曼创办了照相干版和胶片制造厂,即今天的伊斯曼·柯达公司的前身,该公司于 1888 年开始生产照相胶片和胶卷,1898 年开始生产电影胶片,1913 年开始生产医用 X 光胶片,1935 年首先研制出属于外偶型(成色剂加在显影液内)的彩色胶片。1893 年创立的德国爱克发公司也于 1936 年研制成内偶型彩色胶片(成色剂加在乳剂层内),而片基的使用一直到 1955 年由美国杜邦公司首先把涤纶片基作为照相片基,才满足印刷制版要求。

印刷制版胶片占整个银盐记录材料中很大的比重,1976 年,日本的印刷制版胶片占全部银盐胶片的 1/3。世界上印刷制版胶片的 45%是由美国柯达公司生产的。

1982 年,柯达公司发表了五六十篇文章,阐明了为什么卤化银记录材料的感光度可提高。他们认为主要采用了 T-颗粒(tabular grain)即扁平颗粒,这一方面说明记录材料的感光度每 10 年提高 1 倍的规律被打破,另一方面也说明记录材料的感光度等与颗粒形状有很大关系。

我国的感光胶片厂有 10 多家,最早生产印刷制版胶片的是广东汕头感光材料总公司,该公司 1964~1980 年间先后推出了 OA,OB,OC,PA,PB,PC,SO,SP 八种制版胶片。

现在,化工部决定,中国乐凯胶片公司第二感光胶片厂作为印刷制版胶片的主要定点工厂。该厂生产许多型号的产品。当然,这些产品质量的优劣,也与卤化银的颗粒大小、形状有密切关系。因此,应该较详细地研究一下卤化银晶体的结构。

现在已非常清楚,如果胶片上只有卤化银,没有它的特殊的分散介质,要使胶片具有照相性能是不可能的。这种分散介质起着极为重要的作用,它就是明胶。

卤化银成像体系已有 100 多年的历史,但其转折点是 1890 年哈德(Hurter)和特立费尔德(Driffield)关于照相干版的光密度(D)与曝光量对数($\lg H$)之间的定量关系的发现。第二次飞跃则是 1938 年的葛尼(Gurney)-莫特(Mott)潜像形成理论的提出,以及 1957 年提出的米契尔(Mitchell)理论。他们从微观上,用固体物理和量子化学的原理阐明了光在卤化银晶体中所引起的变化机理。20 世纪 50 年代的信息论的应用,可以说是卤化银成像系统的第三次飞跃。人们开始把感光体系看作是信息通道的一种,从而可从一种全新的角度分析这种信息通道的效能、研究优化的途径。

尽管非银盐记录材料目前应用在照相制版上还不很多,更不能说取代银盐记录材料,但它是发展方向。正如一些科学家预言,到 2000 年,非银盐记录材料将垄断印刷、复制领域,因此,它已成为研究的重要对象。鉴于此,热成像、光盘技术等有关内容也被列入教材。

第一篇 银盐信息记录材料

银盐信息记录材料即卤化银。卤化银记录材料可应用于任何感光成像法中,而且,其潜力很大。柯达公司于1988年3月在柯达总部罗彻斯特新建了一座现代化的胶片厂,于1990年正式投产。公司董事长兼总裁科尔比·H·钱德勒说,该厂是柯达对传统照相术充满信心的一个象征,这些体系在速度、质量和清晰度方面有可能提高好几倍,他们打算在未来几十年内挖掘这种潜力,使其得到充分利用。所以一讲到记录材料或成像法时,总是与卤化银联系起来。为什么常规卤化银法100多年来在许多光成像体系中保持领先地位?其理由是:

——银盐对X、 γ 、带电粒子、可见光、红外线等各种辐射能的光化学反应,都具有较高的量子效率。

——这种光辐射的光化学反应,可以借显影处理变成影像,显影是放大,这与非银盐记录材料完全不同。

——与其他同等感光体系相比,银盐记录材料单位面积中能容纳的信息量极大,约为 $10^6 \sim 10^9 \text{ bit/cm}^2$ 。

——经过适当设计,这类记录材料的曝光时间有的需几分钟,有的则为几百分之一秒,具有很大的宽容度。

——得到的影像有永久保存性,如100年或更长时间。

现有资料表明,还没有其他材料可以完全取代卤化银成像。

第一章 卤化银

卤化银晶体的结构、形状和性能将直接影响到照相成像的质量。

实际的卤化银体系与大多数固态器件不同的方面之一,就是它是以极小的晶体悬浮在一种高聚物网络之中,因此,许多通常报道的大晶体的晶形生长及其不完整性的文献,不能直接应用于卤化银感光体系。然而,人们已经创造出了许多研究卤化银微晶体的生长及其不完整性的有效方法,这就给照相过程的各种理论奠定了基础。

第一节 卤化银晶体的结构和性质

一、卤化银的晶体结构

用X射线衍射法确定,溴化银和氯化银都是食盐结构,属于离子晶体。并且当溴化银和氯

化银从熔融体冷却结晶时,两者可以以任何比例形成固体溶液。

对于碘化银的结构说法不一,在不同温度下形成不同的结构,可以出现 α -AgI, β -AgI, γ -AgI。但是,在照相乳剂中 α -AgI 并不存在,其中 β -AgI 为六方结构(八面体),而 γ -AgI 则为立方结构(六面体)。

当碘化银从水溶液中沉淀出来时,如果银离子过量,主要为六方结构;如果碘离子过量,则主要为立方结构。而立方形的碘化银结构实际上最接近理想的卤化银。

用含有碘离子增感染料盐的稀水溶液加到溴化银晶体上,所形成的溴化银单晶体上的碘化银薄层,既含有六方晶体,又含有立方晶体,两者以任意次序堆积着。

二、卤化银的溶解度

在制作乳剂时,首先要考虑卤化银在水中的溶解度。因乳剂颗粒是在沉淀过程中形成的,对溶解度很小的化合物,饱和溶液中的平衡可用溶度积常数 K_{sp} 表示,即化合物中各离子的摩尔浓度(严格地讲应是离子活度)的乘积来表示,如

$$K_{sp} = [Ag^+][X^-]$$

如果离子浓度的乘积超过 K_{sp} 值,化合物就会从溶液中析出,直到平衡为止。溶度积常数的大小与温度有关,表 1-1 为各种卤化银晶体在不同温度下的相应溶度积值。

表 1-1 三种卤化银晶体在不同温度下的相应溶度积

$t/(^{\circ}C)$	AgCl	AgBr	AgI
25	1.77×10^{-10}	4.85×10^{-13}	8.28×10^{-17}
30	1.3×10^{-9}	6.45×10^{-12}	2.49×10^{-15}

在乳剂的配方中, $[Ag^+]$ 可以用负对数表示,正如用 pH 值表示 $[H^+]$ 负对数一样,用 pAg 表示银离子浓度的负对数。理解 pAg 对制作乳剂很重要,如果 $[Ag^+]$ 和 $[Br^-]$ 浓度在溶液中都还没有过剩,则应为 7×10^{-7} ,这时, pAg 应为 6.15。同样, $[Br^-]$ 也可以用负对数表示,即 pBr。在上述溶液里 pBr 也为 6.15。如果 $[Br^-]$ 为 10^{-3} 时已有卤化银沉淀析出,为了达到 $K_{sp} = 4.85 \times 10^{-13}$ 的溴化银溶度积,则 $[Ag^+]$ 必须为 5×10^{-10} ,这时 pAg 应为 9.3(上述 7 表示为 $[7 \times 10^{-7}]$ $[7 \times 10^{-7}] = 4.9 \times 10^{-13}$,即为溴化银的溶度积,而 5×10^{-10} 是 4.85×10^{-13} 的近似值)。

实验测得,小于 $0.05\mu m$ 的溴化银质点溶解度比 $0.5\mu m$ 或更大尺寸的质点溶解度大 15%,这一性质在乳剂制作和显影过程中是很重要的。

三、卤化银的颜色

氯化银是白色,溴化银是淡黄色,而碘化银则为黄色,这是指氯化银仅吸收紫外区域的光。而溴化银吸收的光谱范围扩展至 490nm,将碘化银加入到溴化银中,乳剂颜色加深,其光谱吸收范围扩展至 520nm。卤素中加入碘化物的量以 2.0% 时可产生最大效果。若超过 2.0% 时,乳剂的颜色反而变淡,因为照相效应的产生是取决于卤化银吸收光强度、波长的大小和波长的范围,所以氯化银只对蓝紫光敏感,而溴化银和碘化银对光谱区域中的紫光、蓝光敏感。

第二节 卤化银晶体的形状和性能

照相乳剂的性能和其中所含的卤化银颗粒有密切的关系。颗粒大小及其分布与照相性能的关系早为人们所关注。近年来,卤化银颗粒的形状(即晶体形状)和性能,对乳剂性能的影响也越来越受到人们的重视。

乳剂中卤化银晶体的形状一般有 7 种,在照相乳剂中最常见的晶体有两种:立方体和六方体。两者的外形虽有所区别,但同属立方晶系,如图 1-1 所示。其特征为具有四个三次对称轴,晶轴截距 $a=b=c$,轴角 $\alpha=\beta=\gamma$ 。近年来,又发现氯化银晶体可制成菱形十二面体,它也属于立方晶系。

实际生产中,常出现立方体和八面体的中间十四面体。八面体可视为立方体的衍变。如图 1-2 所示。

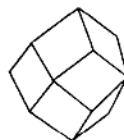
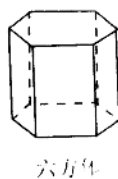
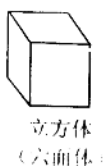
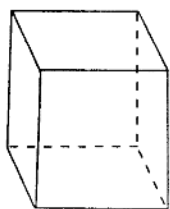


图 1-1 氯化银典型晶体

图 1-2 乳剂中常见晶体形状

从晶体的外形观察,发现它们一般都具有光滑的平面,这种平面称为晶面。为了确定晶面在空间的位置,常用晶面符号(或晶面指数)即晶轴被晶面相截距离的倒数之比来表示,如图 1-3 所示。当晶面与晶轴平行时,则相截距离为 ∞ ,其倒数为 0,据此立方体中的 ABCD 这一晶面与晶轴 a 相截,其距离为 a ,而该晶面与晶轴 b 和 c 相平行,所以,它们的截距都是 ∞ ,再取它们的倒数即为

$$\frac{1}{a} : \frac{1}{\infty} : \frac{1}{\infty} = 1 : 0 : 0$$

其中, a 近似视为 1,这样 ABCD 这一晶面就可简称为 (100) 面,与这一晶面对应的一面则用 $(\bar{1}00)$ 面表示。同理右面的晶面与 a, c 晶轴平行,但截了 b 轴,所以它的晶面符号为

$$\frac{1}{\infty} : \frac{1}{b} : \frac{1}{\infty} = 0 : 1 : 0$$

而左面的晶面符号可用 $(0\bar{1}0)$ 表示。

上面的晶面符号为 (001) ,下面的则为 $(00\bar{1})$,八面体和菱形十二面体的晶面分别为 (111) 和 (110) 面。金属结晶学中用 $()$ 表示晶面, $[\]$ 表示晶棱或垂直于晶面的法线方向, $\{ \}$ 表示晶形。

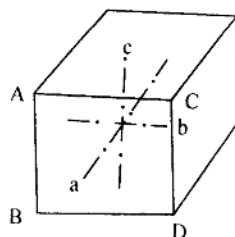


图 1-3 晶轴

一、控制晶形的条件

当硝酸银溶液与卤化物溶液混合,一开始就有卤化银生成,在显微镜下观察发现,小颗粒一般先聚结成片状,继续向二维方向生长,达到一定尺寸后,进一步向三维方向生长,如图 1-4 所示。

运动着的离子不是一接触晶体就进入晶格,而总是沿着表面移动,到达有利的位置才固定在晶格上。以食盐晶体的生长为例,离子依次沉积如图 1-5 所示,即先进入凹三角处,未完成的离子则首先生长完全,然后吸引至二面角的棱上 2,4,当整个晶面生长完全后,离子便可进入晶体的某一顶点。在完整的晶面上生长新层,需要经过二维成核的过程,即首先形成一个可能是 100 个分子直径的二维核,如图 1-6 所示,然后在它的边缘生长,并很快铺开以至贯穿整个晶面。

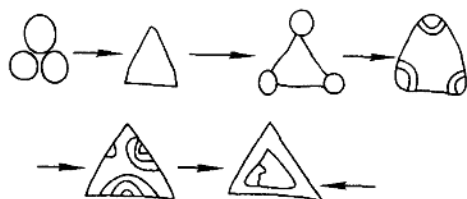


图 1-4 晶体生长过程

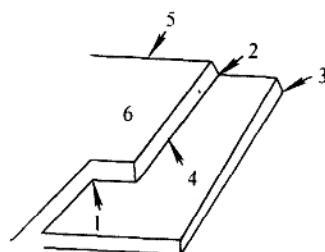


图 1-5 离子沉积的先后次序

沿垂直方向增长的距离用矢量来表示。假定乳剂中的卤化银晶体主要由(111)和(100)晶面组成,分别以垂直于两个平面的绝对值 q 和 r 表示两者的相对生长速率,如图 1-7 所示。要保持原来的晶形,对立方体而言,当 $q:r=1.73:1$,即 $\Delta q:\Delta r>1.73$ 时, q 的增长速率快,于是(111)面消失,主要是立方体(100)面;同样,当 $\Delta q:\Delta r=1.58$,即 $q:r=1:1.73=0.58$ 时, r 的增速率快,(100)面消失而成八面体;如 $\Delta q:\Delta r=1.73\sim 0.58$,则表示既生长(111)面,又生长(100)面,最终晶形为十四面体。

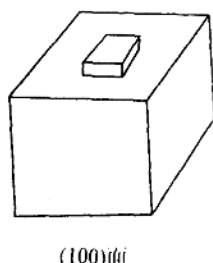


图 1-6 (100)面

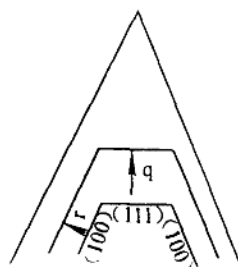


图 1-7 不同条件下晶面生长速率

从动力学角度考虑,不同卤化银晶体的形成,被认为是由于扩散现象和表面成核现象之间竞争的结果。前者取决于介质的条件,后者则与晶体表面的结构和性质有关。为了控制晶形的生成条件,必须了解晶形生长的各种因素。

1. 银离子浓度或溴离子浓度(pAg 或 pBr)

影响乳剂晶形的诸因素中,以 pAg 和 pBr 的影响研究得最为系统,如在溶液中不存在能与银离子生成难溶性化合物时,两者之和在一定温度下应为常数,如表 1-2 所示。

表 1-2 不同温度下的 pK, pAg, pBr

$t/(^{\circ}C)$	pK	pAg	pBr
30	12.07	8.29	3.78
37.5	11.74	8.12	3.62
44	11.40	7.95	3.45
60	10.80	7.65	3.15

在 pH 值为 5.6 和 pAg 为 8.9 时,得到的主要是小立方晶体; pH 值不变,而 pAg 提高到 10.3 却得到片状晶体。当 $pAg < 7.5$ 时得到的是立方体晶形;而当 $pAg > 8.9$ 时,得到的主要是八面体。也有资料介绍,制备规则的立方晶体的条件为 $pH < 4.0, pAg = 8.0 \sim 9.2$,因此,总的趋势是 pAg 低时,生成的晶体主要是立方体,而 pAg 值高时,生成的主要是八面体。为什么会产生这一现象?主要解释认为,应以 (111) 面的吸附物为转移。当 pAg 值低时,溶液中 $[Ag^+]$ 大,而 (111) 面吸附力又比 (100) 面强,因此,它吸附较多的银离子,晶体生长较快而消失,最后得到的主要是 (100) 面的立方体;而当 pAg 值高时,溶液中 $[Ag^+]$ 较低, $[Br^-]$ 比较高,这时 (111) 面又对溴离子有明显的吸附,形成的吸附膜阻碍了 (111) 晶面的继续生长,相对而言, (100) 面生长较 (111) 面快而易消失,最后得到的主要是 (111) 面的八面体。

利用微分滴定法研究 $AgBr$ 各种界面的吸附能力,得出溶液中的溴离子浓度与各界面吸附的关系,如图 1-8 所示。在低浓度区域,随着溴离子浓度的提高,在 (100) 界面上的溴离子吸附迅速增加。而此时在 (111) 界面上的吸附并不显著,但在浓度大于 $5 \times 10^{-4} mol/L$ (相当于 $pAg = 7.5$) 时, (111) 面的吸附大大超过了 (100) 面。

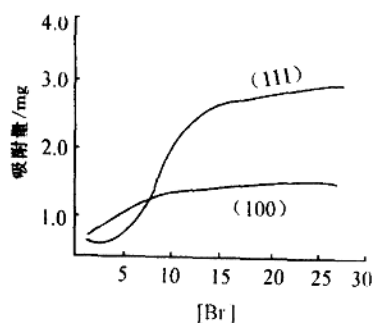


图 1-8 不同晶面对溴的吸附量

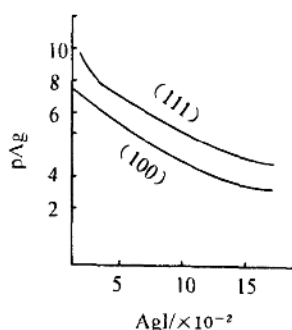


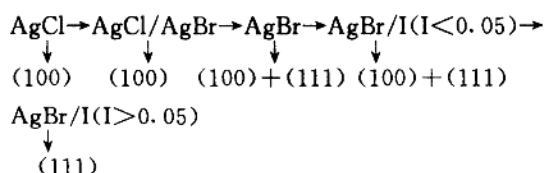
图 1-9 碘的量对晶面的影响

2. 碘的影响

溴化银和碘化银共同沉淀时,由于碘化银半径较溴化银大,使溴化银固定的晶格增大,从而改变晶体的生长形状,在碘溴化银乳剂中, pAg 值较低时,得到立方体,随着含碘量的增加,要求控制的 pAg 更低,如图 1-9 所示。

在主要含有规则立方晶体的溴化银乳剂中,随着含碘量的逐步增加,发现晶体外形向接近八面体方向发展。

十分清楚,改变卤素组分会使卤化银晶体的晶形发生显著变化。



3. 明胶的影响

明胶对卤化银的生长晶形有十分明显的影响。其中溴化银晶体生长时,不论有无明胶,均能产生片状晶体。只是无明胶时晶粒大些、厚些、分布更杂乱些。随着明胶浓度的增加,晶体便趋扁平。

此外还有其他一些影响晶体生长的因素,诸如二价金属离子、高聚物等。

人们会问,为什么要讲如此多的晶形、晶面和各种影响因素?(100)面、(111)面到底对银盐记录材料有什么影响?简答的回答是:(111)面能使乳剂感光度提高,(100)面能使乳剂感光度降低。

二、晶体的性能对乳剂的增感产生的影响

由于不同晶面的离子排列方式不同,不同晶形的晶体具有不同的晶体性能。

(1)表面电荷分布不同,因而在介质中形成的电场强度不同。以 F 表示表面电荷,则

$$F(111) > F(110) > F(100)$$

由此引起的水化程度也不同,即

$$H(111) > H(110) > H(100)$$

H 表示水化程度。水化程度强的晶面较稳定。

(2)表面完整性不同。由图 1-6 可知,(100)面是一个完全平坦的平面;(110)面是一个台阶式的平面,如图 1-10 所示;而(111)面则可看作是一个具有结点的平面,形成小小的阶梯结构,如图 1-11 所示。由于以上晶体性能的差别,将对增感产生不同影响。

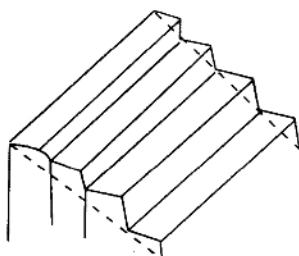


图 1-10 (110)面

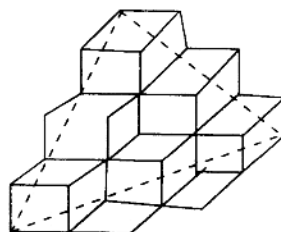


图 1-11 (111)面

增感主要分化学增感和光谱增感。化学增感主要提高记录材料的感光度,而光谱增感主要增加记录材料对光谱的感受范围,也就是加入不同染料后使记录材料吸收不同的光谱。这是由于染料的集合形式和被不同晶形的吸附所造成不同的吸收带。

—— M 吸收带(分子吸收带)。是染料以分散的分子或离子状态存在,而对短波光区域所表现的吸收光谱带。

—— J 吸收带(长波光吸收带)。染料聚集体叫 J 聚集体,它所产生的吸收带叫 J 吸收带。 J 吸收带对现代全色胶片和彩色胶片极为重要。

—— D 吸收带(二聚物吸收带)。这是由于染料形成二聚物,即形成一对分子,是一种强度相当高的短波光吸收带。

—— H 吸收带(短波光吸收带)。这是染料进一步聚集引起的吸收带。

卤化银晶体上的染料能显示出不同吸收带的最大吸收。在一般情况下,此值取决于染料聚集状态,当染料浓度低时,主要吸收带为 M 带;当被吸收的染料浓度增加,并出现聚集状态时,就出现 H 和 J 吸收带,并引起光谱吸收的改变。其特征为尖锐的高峰和光谱曲线在长波方向突然下降,如图 1-12、图 1-13 所示。这一性质对改善胶片的性能具有一定的作用。染料在卤化银微晶体上形成 J 带的难易和强度,主要依赖于染料本身的结构、吸附表面和介质性质。如用某种酞菁染料,在立方晶体上, M 和 D 两个最大吸收带强度相等,而在八面体上却有一宽一陡,其中 J 带在(111)面上较为有利。另外,若对(100)或(111)面的乳剂用等量染料,则(111)面上吸附量多, J 带吸附增大。

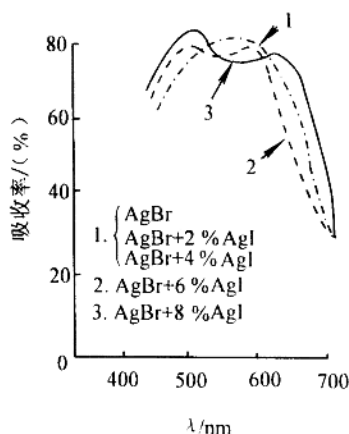


图 1-12 溴化银乳剂中,不同碘化银含量的光谱吸收率

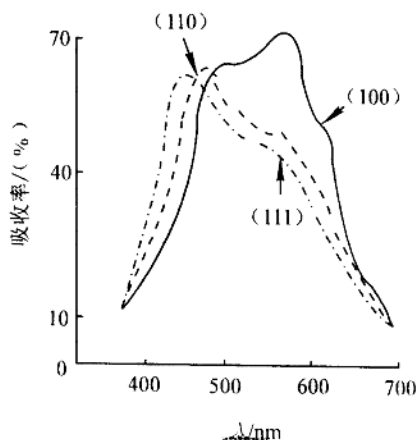


图 1-13 三种氯化银对光谱的吸收率

上已述及,如果在溴化银中加入碘化物,有利于形成(111)面,而(111)面吸附染料能力强,因此,染料在碘溴化银乳剂中比溴化银中更容易形成 J 带,如图 1-14 所示。

对于不同晶形的氯化银乳剂,当加入等量染料时,染料聚集状态和吸收光谱随晶形不同发生很大变化;在(100)晶面上出现三个吸收峰:一个单分子 M 吸收带(570nm)、双分子 D 吸收带(514nm)和一个弱的 J 吸收带;而在(110)和(111)面上却不出现 J 吸收带,如图 1-15 所示。因此,与溴化银乳剂不同,在氯化银乳剂中,(100)面较有利于 J 带的形成。

吸附在氯化银和溴化银的立方体及八面体上的吸收率,如图 1-14、图 1-15。

由图可知,染料在溴化银乳剂的(100)晶面上未出现 J 吸收带,而在(111)晶面上出现了;反之,在氯化银乳剂的(100)面上出现了 J 吸收峰,而在(111)晶面上则没有出现。

在氯化银乳剂中引入溴化物,如为(100)晶面,则当溴化物含量达到 20%时,可以看到 J 吸收峰,如果含量增加,不仅 J 吸收带消失,而且 M 吸收带也向长波方向移动,但 H 带不变,说明乳剂的感光度没有提高。

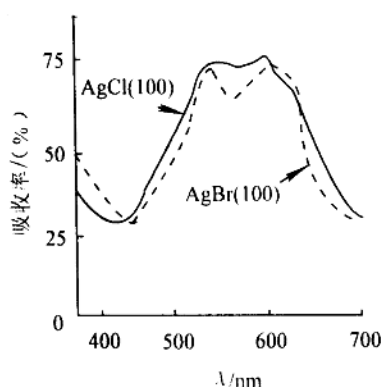


图 1-14 同种晶面不同乳剂的光谱吸收率

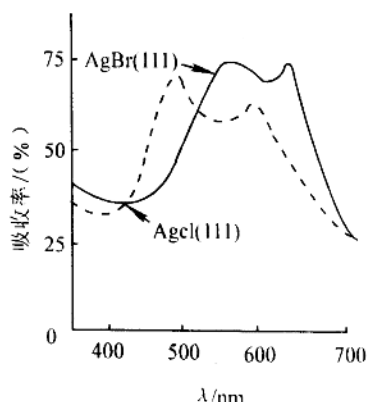


图 1-15 同种(111)面溴化银明显对长波光吸收

三、孪晶和双晶

上面讨论的都是卤化银单晶,在一般情况下,单晶的照相乳剂是很少见的,常常出现各种类型的 T 颗粒。

所谓 T 颗粒即扁平颗粒,它包括两种,即孪晶和双晶。

1. 孪晶

晶体不同生长过程中,由于外界条件不正常的原因,使晶体结晶生长方向发生偏离(畸变)。其实质就是两排晶体生长在一起,故名孪晶,如图 1-16 所示。由于它产生了许多峰和谷,因此,比理想晶体更活泼和灵敏。

2. 双晶

有人发现在双注法制备的乳剂中,有 70%左右的粒子形成双晶。所谓双晶是指同种物质的晶体有规则地连生。它是一单体的生长方向与另一单体的生长方向旋转 180° ,或者两个单体互成镜像关系,如图 1-17 所示。

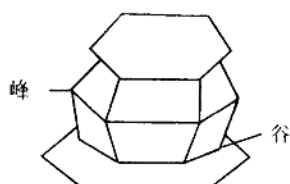


图 1-16 孪晶

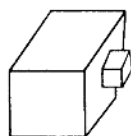


图 1-17 双晶

每种晶体中,原子、离子或分子都有确定的排列方式。大多数金属可看成是等积圆球,且以一定方式叠置的密集堆积结构,而在简单的离子化合物中,由于负离子的体积较大,可先考虑它的堆积。正离子填充在负离子的空隙中,如溴化银晶体的密置层是六面晶体的(111)面。 Br^- 按立方密堆的 ABCABCABC 方式叠置, Ag^+ 填充在 Br^- 的八面体空隙中,如图 1-18 所示。

由于种种原因,负离子堆积产生位移,即发生所谓堆垛层错。使应落在 C 处的负离子错落

在 A 处,此时密置层按 ABCABACBA 方式叠置。如图 1-18(c)中的 B 处形成一个对称面,即为双晶面,这些位置质点的吸引比平坦的晶面要强,质点容易沉淀,从而促进了晶体的生长。

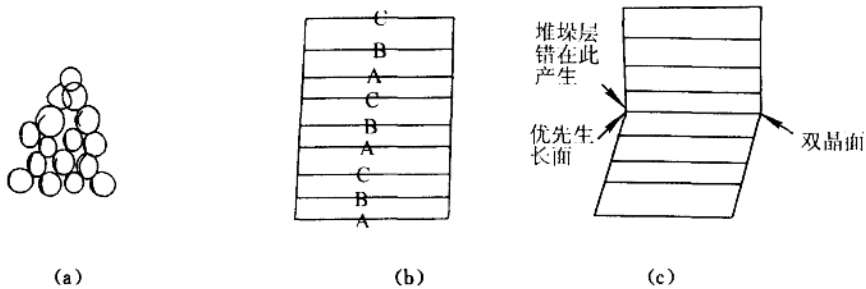


图 1-18 双晶生成过程示意图

T 颗粒的颗粒直径为 $1\sim 2\mu\text{m}$,很大,但很薄(厚度仅为 $0.01\sim 0.03\mu\text{m}$),形态比大于 $8:1$ 。因为扁平面吸收光量多,其感光度高,有良好的清晰性和颗粒性,虽然颗粒大,但分解力却很高,如图 1-19 所示。当光照射到扁平颗粒上时,可能出现的折射对周围颗粒影响较小。这就解决了高感光度、大颗粒和高分解力之间的矛盾,这是照相乳剂制备中的质的飞跃。为了制得专供照相制版用的胶片,美国柯达公司于 1986 年在科隆(西德)摄影博览会上,推出了两种黑白胶片,即 $T_{\text{max}}-100$ 和 $T_{\text{max}}-400$ 。

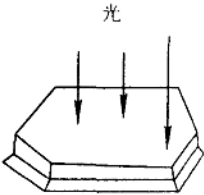


图 1-19 T 颗粒有利于提高感光度

感光乳剂的晶形是立方体还是八面体或是菱形十二面体,以及生长双晶、孪晶的程度如何,对记录材料的照相性能影响较大。在某些方面,立方体优于八面体,而十二面体又优于立方体。乳剂中的双晶、孪晶在显影时显示较好的遮盖率,因此,银的利用率比其他形式(如立方体)为好。

思考题

1. 什么叫 $p\text{Ag}$, $p\text{Br}$? 什么叫 K_{sp} ?
2. 什么叫晶面符号? 试述 (111) 面、 (110) 面、 (100) 面的特点?
3. 什么叫 T 颗粒? 其优点是什么?