

目 次

第一章 總說	1
1. 光化學工業	1
2. 銀鹽類之光化學變化及其應用之發達	2
3. 感光材料之製造工程	3
第二章 乳劑之製造	4
1. 乳劑之生成	4
2. 漢化銀明膠乳劑	4
3. 乳劑之調合法	5
4. 成熟	7
5. 成熟之溫度與時間	8
6. 細切及洗滌	9
7. 所用諸原料之比率	11
8. 漢化銀不熟乳劑	12
9. 乳劑之混合	12
10. 氯化銀明膠乳劑	13
11. 色感光性乳劑	13
12. 日光攝像紙之乳劑	14
13. 乳劑之保存	17
14. 乳劑之將來	17
第三章 軟片之製造	19
1. 軟片之種類	19
2. 養料	19

3. 賽璐珞液之製造.....	20
4. 酢酸纖維素液之製造.....	21
5. 軟片之製法.....	21
6. 液之塗布.....	24
7. 空氣之濾清與溶媒之收回.....	24
8. 硝化棉與醋酸纖維素.....	27
9. 各種軟片之比較及其將來.....	31
第四章 乳劑之塗布及乾燥.....	32
1. 乳劑之底板.....	32
2. 玻璃片.....	32
3. 紙.....	32
4. 軟片.....	34
5. 玻璃片之預塗.....	34
6. 玻璃片上乳劑之塗布.....	36
7. 紙上乳劑之塗布.....	38
8. 軟片上乳劑之塗布.....	39
9. 乾燥.....	40
10. 乾燥用空氣.....	40
11. 空氣之調整.....	41
第五章 感光度之測定及乾片之諸性質.....	44
1. 乾片之諸性質.....	44
2. 感光度.....	44
3. 晒那氏之感光度測定法.....	44
4. 厄德·赫希特氏之法.....	47
5. 哈塔及德麗菲爾德氏之法.....	47
6. 黑度之測定.....	49
7. 示性曲線之說明及哈德度.....	51
8. γ	53

9. 乾片之寬度.....	54
10. 將來之感光度測定法.....	54
第六章 膠及其他原料.....	57
1. 膠.....	57
2. 膠之種類.....	58
3. 膠之凝固點及黏滯度.....	58
4. 凝膠體之硬度與凝固劑.....	59
5. 膠中之雜質.....	59
6. 硝酸銀.....	60
7. 溴化物.....	60
8. 氨水.....	60
第七章 不用銀鹽類之照相材料.....	61
1. 照相術上應用銀鹽類以外之光化學變化.....	61
2. 藍曬紙.....	62
3. 碳紗紙.....	63
4. 重氮紙.....	65
第八章 顯像工業.....	65
1. 顯像工業.....	65
2. 顯像工業之種類.....	65
3. 顯像之物理化學.....	68
4. 有聲影片之顯像.....	70

照相材料工業

第一章 總說

1. 光化學工業 物質因光線之故所起之化學變化，稱爲光化學變化(photochemical change)。所謂光化學工業(photochemical industry)，嚴格言之，即係利用光化學變化之化學工業。然吾人對於光化學變化，知識尚甚寡少，至今猶未能達到利用之以行大規模製造種種物質之域。今日與光化學多少有關而正形發達之化學工業，僅爲製造遇光易起化學變化之物品（即照相感光材料）(photographic sensitive material)及與此相關連之諸種工業而已。

植物之同化作用爲自然界規模極大之光化學作用，乃植物生活現象之根柢，然利用之於化學工業，吾人猶屬未能。

此外種種物質因光線之故，或變質，或崩壞，爲吾人日常所習見，然利用此種現象之化學工業，則尚未發達。又光線之漂白作用，工業上有時雖多少利用之，然亦未脫原始之域。



第1圖 人類最初之光像
尼普斯 (Niepce) 氏作

本篇之目的係就上述照相材料之製造，由化學的理論，敍述其重要之點，至原始之事項，則僅述其梗概而已。

2. 銀鹽類之光化學變化及其應用之發達 銀鹽類多有遇光而變色者，其中，銀之鹵素鹽類及有機酸鹽類，此變化尤為銳敏。又鹵素鹽等遇少量之光時，其色雖不即行變化，然能生一種目不能見之潛像 (latent image)，應用顯像法 (development)，其變化即可明瞭認識之。此等事實，自昔已稍知之，十八世紀之初，休爾則 (Schulze) 氏發見硝酸銀與白堊之混合物遇日光而變色，韋幾伍德 (Wedgwood) 氏曾疊置有繪畫之玻璃片於塗氯化銀之紙上而行曬像，又用此紙而得日光顯微鏡之像。後 1839 ~ 1840 年 英國福克斯·塔爾波特 (Fox Talbot) 氏及 法國達革爾 (Daguerre) 氏等用塗有碘化銀之紙或金屬板攝取暗箱中所結之像，獲告成功，兩氏因知潛像之存在，遂由顯像法以得映像，奠定現代照相術 (photograph) 之基礎。再後 司各脫·阿社耳 (Scott Archer) 氏於 1850 年創用碘化銀棉膠濕片法，於是而得精巧之陰像 (negative)。惟是時照相術雖已呈長足之進步，然而製造照相材料之工業則尚未發生，從事照相之術者，其材料皆各自造而自用之。及 1871 年 馬多克斯 (Maddox) 氏最初製出溴化銀明膠乳劑，遂有乾片之製造；1878 年 本涅特 (Bennet) 氏發見乳劑之成熟法，遂有感光度極高之乾片製出。用此乾片，則歷來不可能之瞬間攝影，遂亦一變而為可能矣。

用溴化銀明膠乳劑所製之照相乾片，如上所述，既有極高之感光度，且可長時間保存之，前此塔爾波特氏、達革爾氏等之法或司各脫·阿社耳氏之碘化銀棉膠濕片法，其感光材料概須於製造後立即使用，或立即顯像，而此則無如是之不便，其製成之乾片，隨時使用，隨時取出，使用後顯像及其他工作可從容行之。乾片因有此等便利之性質，故歷來僅行於專門家間之照相術，逐漸大衆化，所謂業餘照相術 (amateur

photography)，於是發達，同時乾片在商品上之價值，亦漸次增高。

又印像紙(printing paper)之發達徑路，殆亦相同，約在 1860 年以前，專用不能久藏之雞卵紙。及 1865 年西門(Simon)氏製出氯化銀明膠乳劑以來，亦能製造可以久藏之印像紙如燈光紙(gaslight paper)等。此等印像紙因在商品上之價值漸次增高，故其製造之工業亦漸次發達，現已成為一種化學工業矣。

其後自 1880 年以來，伊斯特曼(Eastman)氏努力於照相術之簡單化，發明繞捲軟片(roll film)，創製輕便之照相機械器具，於照相術之大衆化，貢獻不少，照相材料之製造，遂成一大工業。

3. 感光材料之製造工程 感光材料之製造工程極為複雜，原料有異，工作方法有異，則製品之性質立即受其影響，因而製品之價值亦立即受其影響。故各工廠實際所用之材料若何，工作若何，皆祕而不宣，殆非局外人所能知。本篇於此，自亦難窮其源而竟其委，有時不免貽讀者有隔靴抓癢之感。又本篇更因篇幅關係，除細微之點，未能盡述外，關於感光材料製造上最重要之鉛地紙(baryta paper)之製造，空氣之調整，以及修工、包裝、貯藏等，或記述全付闕如，或僅述其梗概，此則深為遺憾者也。

第二章 乳劑之製造

1. 乳劑(emulsion)之生成 今如於溴化鉀之水溶液內加入硝酸銀之水溶液而振盪之，則所生成之溴化銀，立即成為沈澱而下墜。然若預先於溴化鉀之溶液內加入明膠(gelatine)、阿拉伯樹膠(gum Arabic)等物質，使溶解於其中，則雖再加入硝酸銀液而振盪之，並不即生沈澱，液全體呈乳狀，生成之溴化銀則成極微細之粒子浮游於液中。此液以透過光線視之，恰如隔煙霧而視日光，呈褐而帶赤之色，以反射光線視之，呈白而帶藍之色(且其液雖久置之，銀粒亦殊難成為沈澱。此種狀態之液，一般稱為乳劑。照相工業上，此種銀鹽類之乳劑殆為唯一之感光材料，大規模以製造之。

陰像(negative)用，即攝影用之乳劑，主為以明膠使溴化銀乳化所成，即溴化銀明膠乳劑是也。陽像(positive)用，即印像紙等所用之乳劑，主為氯化銀明膠乳劑或為含氯化銀與溴化銀之明膠乳劑。

此等乳劑，製造之際，須加入硝酸銀當量以上即過量之溴化物或氯化物，不使稍含硝酸銀等可溶性之銀鹽類。將此乳劑塗於玻璃片、軟片或紙上，俟其乾燥，行適當之露光，即有像生成。此像雖目不能見，然以鹼性顯像液(developer)處理之，像即明瞭顯出。

此外日光曬像紙等所用含多量硝酸銀或檸檬酸銀、酒石酸銀等之乳劑。此等曬像紙無需顯像，可即時以日光曬出其像。

又溴化銀棉膠乳劑，複攝(reproduction)時亦多少使用之。

本章就照相術上最重要之溴化銀明膠乳劑，述其製法之概要，其他之乳劑，則因製法與此大同小異，故只述其特殊之點而已。

2. 溴化銀明膠乳劑 陰像用，即乾板與軟片用之乳劑，屬於此種，

視製造方法若何，有感光度極高者，今日照相術長足之進步，實此溴化銀明膠乳劑製造法發達之所賜，誠可謂為人類之一偉蹟也。

溴化銀明膠乳劑之製造法與其性質，關係甚為複雜，因所用材料之不同及溫度、時間、液之濃度等之不同，生成之乳劑，性質亦隨之而異，故詳細之製法，各製造家祕而不宣，各工廠之詳情，莫能得悉。惟各處之製法，亦僅材料之選擇，製造工程各階段之操作方法及注意等，多少相異而已，固無若何驚人懸殊之點也。

以前之乳劑製造家無甚豐富之科學智識，僅憑一己之經驗，由有限之材料與其歷來之設備與方法以製出較為良好之乳劑。於是時也，此等製造家既各自銜其能，經營是業者亦不惜百方以羅致之。然此等製造家苟所用材料變更，設備變更，則良好乳劑之製出，遂不可能。及至近代，漸少此種傾向，乳劑之製造，以科學為基礎，材料設備雖變，再行適當之試驗，性質一定之製品，無論何時，均可製出，故乳劑之製造，已脫神祕之城矣。

製造此種乳劑，所需重要之材料如次：

- (1) 明膠 用市上販賣之照相用白明膠。
- (2) 溴化物 主用溴化鉀或溴化銨。
- (3) 硝酸銀 用市上品或自製品。
- (4) 碘化鉀 用市上品。
- (5) 氨水 用市上品。
- (6) 水 調合用蒸餾水，洗滌用自來水或井水。

3. 乳劑之調合法 預將明膠浸於一定量之水中，俟其充分吸收水而膨脹後，加入適當量之溴化鉀或溴化銨，再加入少量之碘化鉀，於 40 ~ 80°C. (後再詳述) 之溫度，一面攪拌，一面使之溶解，即成含溴化物及少量碘化物之膠液，次將此液一面充分攪拌之，一面加入硝酸銀液。此時加入之硝酸銀與溴化物，其比率須後者在前者之當量以上。其所以

加入碘化物者，蓋由此一則乳劑之感光度多少可以提高，一則顯像之際，可以減少朦朧(fog)，且溴化銀亦可由此充分分散於乳劑中，以得良好之乳劑，惟關於此等事項，今日理論上猶未能充分說明之。市上販賣之高感光度乾片、軟片，皆含有少量之碘化銀。至於碘化鉀加入之比率，為硝酸銀每加入 10 克，約加入 0.1~0.2 克，若加入過多則感光度為之低下，定像(fixing)遲延且困難。加入硝酸銀時，於暗室內黃色燈或橙色燈之下，使硝酸銀成相當濃厚之液，一面充分攪拌之，一面連續以少量加入；大規模製造時，亦有設多數注入口而注入之者；亦有加壓力於液使成細射(jet)以注入膠液中者。此工作之要領為所需時間須力求其短，兩液須力使其完全混合。若一次即加入多量之硝酸銀液，混合不完全，則兩液之接觸面生溴化銀沈澱之塊，以後塗乳劑於乾板或軟片時，發生斑點。

硝酸銀液有時須先加入氨水於其中，然後以此加入上述之膠液內。詳言之，即硝酸銀液製成後，一面攪拌之，一面徐徐加入強氨水，則最初生灰色氧化銀之沈澱；及氨水加入漸多，此沈澱再溶解，遂成透明之液；待達此點，氨水停止加入，而將此液加入含溴化物等之膠液內。惟此時氨水若加入過多，則易生成能致朦朧之乳劑，故氨水之加入量，不可不加以注意。考硝酸銀液內所以加入氨水者，蓋由此一則可以助長溴化銀之乳化，一則可以增加顯像時發生之黑度(Schwärzung)，由此可得生成強力畫像之乳劑。又加入氨水可得高感光度之乳劑，現今所用之高感光度乳劑，皆加入氨水以製造者也。惟此等現象，今日科學上尚不能充分說明之。由氨可得高感光度之乳劑，恐係氨在下述之乳劑成熟時，在較低之溫度促進膠之水解，其水解生成物對於溴化銀有發生增感劑之作用故耳。

調合乳劑時所用之含溴化物之膠液與加入其內之硝酸銀液，其溫

度之高低，多少與乳劑之感光度有關。實際此等液究爲若何之溫度，隨製造家而異，一般並無一定。大抵不加入氨水時，普通膠液爲 $70\sim80^\circ\text{C}$., 硝酸銀液爲常溫；加入氨水時，普通膠液約爲 40°C ., 加入其內之硝酸銀氨液亦約熱至相同之溫度。

4. 成熟(ripening) 溴化銀明膠乳劑初調合時，尤以調合之際溫度低時，其中之溴化銀粒子極爲微細，直徑皆在 1μ 以下，爲普通顯微鏡視力所不能見。然若將此液長時間放置之，或使保持稍高之溫度 $1\sim2$ 小時，則溴化銀粒子漸次增大，同時其感光度亦隨之增加，終至直徑約達 $3\sim4\mu$ ，可以普通之顯微鏡明瞭認識其結晶形。此種現象，稱爲乳劑之成熟。乳劑必待成熟後，方能達到高感光度。使乳劑有效成熟之主要條件，一般所信如次：

(1) 過量溴化物之存在 溴化銀在溴化鉀液或溴化銨液中，溶解度較在水中爲多，故此等物質之存在，可以助長溴化銀粒子之生長。

(2) 調合時液之溫度及濃度須各使適當 蓋若調合時，液之溫度較高，則乳劑易於成熟；又硝酸銀液亦以濃厚者較其過於稀薄者爲佳。

(3) 製造膠液之際最初並不將膠全部加入而只加入一部 蓋最易成熟之膠液，濃度爲 $1\sim3\%$ ，故製造膠液時，並不將膠全部加入，只加入一部，其餘俟膠液成熟後，再行加入。

(4) 氨之存在 溴化銀在氨水中之溶解度，與在溴化物中同，亦較在水中爲大，是亦因氨之存在，可以助長溴化銀粒子生長之故。又如上所述，膠液因氨存在，成熟之際，生膠之水解生成物，此生成物對於溴化銀，似發生增感劑之作用。

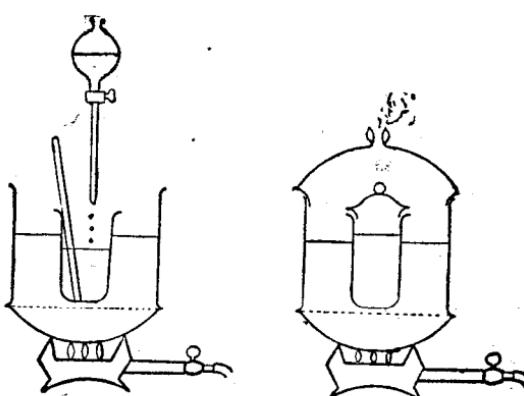
成熟之際，溴化銀粒子漸次增大，同時感光度亦漸次上升。惟此並非絕對現象，隨所使用之膠而異。使用同一種之膠時，同大之溴化銀粒子，感光度殆相同；然使用異種類之膠，則溴化銀粒子縱同大，感光度決

不相同。故高感光度乳劑之製造，膠之選擇，甚為重要，各種膠須先試用，方能知其適當與否。

5. 成熟之溫度與時間 不加入氯時，成熟約以 $70 \sim 100^{\circ}\text{C}$. 之溫度行之，所需時間隨乳劑之使用目的而異，約為 20 分鐘至 2 小時。加入氯時，成熟約以 $40 \sim 60^{\circ}\text{C}$. 之溫度行之，所需時間約為 30 分鐘至 2 小時。

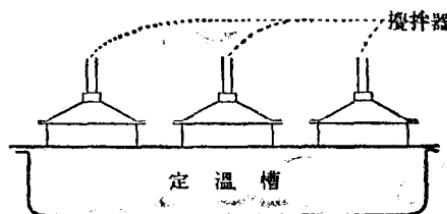
各種明膠中有於高溫度行長時間之成熟而生成能致膠質甚多之乳劑者，故所用材料須各取約 200 立方厘米至 1 升以製造供試驗用之乳劑而各決定其適當之成熟條件。

乳劑之調合與成熟，一般於同一器物中行之。製造試驗用之少量乳劑時，可如第 2 圖所示用蒸鍋為水浴以行之。在成熟中，鍋覆以蓋，時以溫度計測水溫，增減鍋下之煤氣火以調節其溫度。又如用溫度可調節至約 2°C . 之簡單定溫槽則尤佳。盛乳劑之容器，以用瓷製者為最佳。調合時，攪拌須用玻璃棒，以手行之即可。硝酸銀液之加入，用圖所示之漏斗管，使由此管約於 5 分鐘內全部滴下。



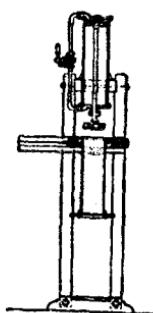
第 2 圖 加入硝酸銀時之狀況（成熟中）

大規模之乳劑製造，用如第3圖所示附有攪拌器之瓷製或搪瓷鐵製之容器，於定溫槽內行之。成熟之際，若不絕用力攪拌，則有妨礙溴化銀粒子成長之虞，只須作數次短時間之攪拌，俾粒子不致沈下即可。在成熟中，其成熟之進行如何，可時時以玻璃棒之一端取出乳劑，塗於玻瑞片上，持至光明處透視而知之。若經驗稍多，則粒子成長之狀況，用肉眼亦漸可認識。



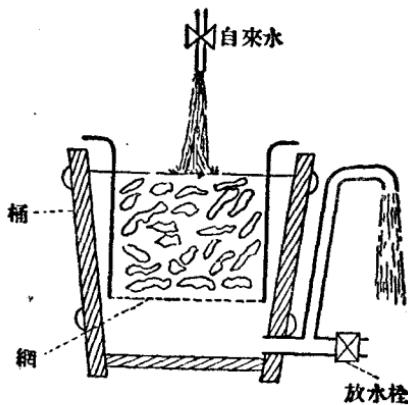
第3圖

6. 細切及洗滌 成熟操作既畢，加入殘餘之膠於乳劑內。其法，將殘餘之膠預先浸諸水中2~3小時，俟其充分膨脹，以適當之溫度熱之，使其液化成濃液，然後加入上述之乳劑中，充分攪拌，使其混合。以上操作既終，將乳劑立即迅速分裝於業經用冰冷卻之瓷製（或搪瓷鐵製）之淺盤或淺箱內，務宜急速使其冷卻。此時乳劑凝結成凝膠狀，可使不見光，放置至翌日，俟其充分凝固，以行細切及洗滌。此凝膠狀之乳劑中，因含有溴化物與硝酸銀相反應而生成之硝酸鉀或硝酸銨及用量過多之溴化物等，均須除去，故必須細切之浸諸水中，以便洗去。少量試驗用之乳劑，其細切可用銀線或絲線為網，縛於搪瓷鐵製圓筒之一端，傾乳劑入筒，壓之使由網孔成麵條狀而出，入於水中即可。惟此時筒端之網不可用銅線或黃銅線，蓋有使溴化銀還原之虞也。又壓出之際，網之部分必須浸入水中而後壓出，若於空氣中壓出，使落入水中，則成麵條狀之乳劑，有時互相牽連，雖在水中，不易分散，洗滌難以澈底。大規模製造時，



細切係用第4圖所示之壓機(press)行之，其網為銀線所作。如上切成麵條狀之乳劑，落入水中後，其所含之可溶性鹽類，即擴散於水中，或時時換水或連續換水以充分洗滌之。若為少量供試驗用之乳劑，可盛於馬毛網之篩中，浮之水上，時時換水洗之；大規模時，係依第5圖所示之裝置，使用木桶，水由上方進入，下方含多量鹽類之水使通過管中，由上流出。

第4圖 壓乳劑機 洗滌所用之水無論井水或自來水均可，溫度以低為佳，然在 16°C . 以下即可。洗滌中之乳劑常多少吸收水而膨脹，若洗滌水之溫度過高，則乳劑吸收多量之水，因而生成稀薄之乳劑，致以後塗布、乾燥等操作，殆不能行。故洗滌之際，為防乳劑之膨脹，務宜用低溫度之水行之。又此麵條狀之乳劑若截面約為 3×5 毫米，則 $2 \sim 3$ 小時即可充分洗滌完畢；若較此再大，所需時間自亦隨之增加。一般洗滌只需數小時，然亦有因乳劑截面大，洗滌需以一晝夜之時間行之者。



第5圖

據歷來所信，洗滌以行之不甚完全為佳。據稱行之過於完全，則製

成之乳劑塗布於乾片上後，反生薄而平淡之像。是蓋因乳劑中須含有一定量之溴化物，含有此溴化物，則顯像之際，黑度增加，對比 (contrast) 加多，朦朧減少，故洗滌自亦以乳劑中猶殘餘少量之溴化物即停止，可得較佳之結果。

最近則亦有若干工廠，洗滌力求完全，待乳劑中全無溴化物之存在方止，另由實驗決定適當量之溴化物（約 $1/1000$ ）加入其中。

乳劑洗滌既終，約加熱至 $40^{\circ}\text{C}.$ ，使成液體，次加入水，使成所定之容積而使用之。又為除去其中之塵埃，有時更以麻布等濾清之。

亦有將此乳劑再以 $40 \sim 50^{\circ}\text{C}.$ 之溫度行數小時之第二次成熟者。據稱此在未加氯而製成之乳劑，經第二次成熟後，其感光度及黑度尤為增大。

以上已將乳劑之製法述一大概，此等製造工程，以預先製出少量試驗用之乳劑，由其結果而適當決定之為得策。又操作時所用之照明，在加入硝酸銀時用黃色燈，以後用紅色燈。

7. 所用諸原料之比率 製造乳劑所用之各種原料，其比率並無一定，但大略如次：

製成之乳劑，隨其用於乾片與用於軟片等之不同，濃度常各異，加入之膠，約為乳劑之 $4 \sim 10\%$ 。例如製乾片所用之玻璃，若凸凹較多，以濃厚之乳劑薄塗之，則乳劑層之厚薄，易不平均，為減少此種不便，亦有用稀薄之乳劑多量塗布之者；又用滾子塗布乳劑於軟片上時，常用較濃厚之乳劑是也。此外亦有隨所用明膠凝固點 (freezing point) 之高低而增減其濃度者。

膠與溴化銀之比率，亦不一定，約為膠 100，溴化銀為 $30 \sim 50$ 。膠如過多，則其乳劑生成之像，平而無力；膠如過少，則其乳劑生成之像，有對比過多之傾向。

溴化物與硝酸銀之比率，常為溴化物過量加入，其量約為對硝酸銀當量之 $1.2 \sim 2.5$ 倍。若硝酸銀過多，則所製成之乳劑，顯像之際，甚易發生朦朧，以至不能成像。

碘化物加入之量，普通約為硝酸銀之 $1 \sim 2\%$ 。

調合時，製成膠液所需之水，約為所製造之乳劑容積之半。又硝酸銀液用 $1:2$ 或 $1:3$ 之濃液。乳劑既製成，則再加水使成預定之容積。

以上所述，不過大略，實際常須隨膠之種類或乳劑使用之目的等，有多少之增減，自不待言。要而言之，乳劑之製造，發生變化之因子殊多，適當決定此等因子，不可不有賴於技術家之智慧與實驗。

8. 溴化銀不熟乳劑 不行成熟之乳劑，稱為不熟乳劑。製造溴化銀不熟乳劑之法，照前法溶解溴化物於膠液中，約熱至 $40^{\circ}\text{C}.$ ，加入業經加有氨水之硝酸銀液，使其乳化，然後立即冷卻之，使其凝固，再行細切、洗滌等工作。此種乳劑，絕不加入碘化物，蓋縱加入，亦屬無益故也。

此乳劑之色，較普通之溴化銀乳劑為白，其溴化銀之粒子極微細，在 1μ 以下，感光度雖低，然露光達一定量以上，則顯像後黑度極高，其像頗富對比，極為鮮明。此種乳劑之主要用途，係供製造印版乾片(process plates)或溴素紙(bromide paper)。

又此乳劑製造時，照明用黃色燈。

溴化銀不熟乳劑之製造，若用未加氨水之硝酸銀液，則製成之乳劑生黑度少而平之像，故氨水仍以加入為佳。又膠不必分為2次加入，全部一次加入即可。

9. 乳劑之混合 僅用一種乳劑，殊難使其具備種種之性質。例如充分成熟之乳劑，有高感光度，光少部分之細微部(detail)雖能照出，然光多之部分，黑度亦少，所照之像有過平之虞。反之，不熟乳劑，感光度低，光少之部分雖未能照出，然光多之部分則黑度甚多。又各種乳劑，