

内 容 提 要

本书比较系统地阐述了各种感光材料的制造技术，从感光材料的品种、用途、片基制造、乳剂制备工艺和涂布工艺、显影加工，直到感光测定，都作了详尽的讲述。本书可作感光材料厂工人、干部学习业务的参考资料，也可供有关院校感光材料制造专业学员及一般摄影工作者、摄影爱好者参考。

感光材料生产基本知识

天津感光胶片厂资料室 编译

*

轻工业出版社出版

(北京阜成路白堆子75号)

北 京 印 刷 一 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行

各 地 新 华 书 店 经 售

*

787×1092毫米 1/32 印张：8 $\frac{24}{32}$ 插页：3 字数：190千字

1975年8月 第一版第一次印刷

印数：1—18,500 定价：0.75元

统一书号：15042·1349

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 感光材料发展简况.....	(1)
第二节 感光材料的结构和种类.....	(3)
第三节 感光材料的照相性能.....	(7)
第二章 卤化银	(12)
第一节 卤化银的物化性能.....	(12)
第二节 卤化银的晶体结构.....	(15)
第三节 潜影生成过程.....	(18)
第三章 明胶	(22)
第一节 明胶的物化性能及其对照相性能的影响.....	(22)
第二节 明胶中的微量杂质及其对照相性能的影响.....	(26)
第三节 明胶的制造过程及其对照相性能的影响.....	(27)
第四章 片基	(30)
第一节 对片基基本性能的要求.....	(30)
第二节 三醋酸纤维素酯片基.....	(34)
第三节 聚酯片基.....	(43)
第四节 附加层.....	(51)
第五章 乳剂的制备	(55)
第一节 配液.....	(56)
第二节 乳化.....	(57)

第三节	物理成熟·····	(60)
第四节	从物理成熟到化学成熟的过渡阶段·····	(64)
第五节	化学成熟·····	(69)
第六节	乳剂的化学增感·····	(72)
第七节	乳剂在涂布前的最后处理·····	(76)
第八节	各种补加剂及其使用·····	(78)
第九节	配方组成·····	(99)
第六章	特殊感光乳剂的制备·····	(104)
第一节	核子照相乳剂的制备·····	(104)
第二节	超微粒乳剂的制备·····	(112)
第三节	X光胶片乳剂的制备·····	(116)
第四节	红外线感光乳剂的制备·····	(118)
第五节	紫外线感光乳剂的制备·····	(119)
第七章	乳剂的涂布干燥和整理加工·····	(121)
第一节	乳剂的涂布·····	(121)
第二节	乳剂层的干燥·····	(133)
第三节	感光材料的整理加工·····	(140)
第四节	感光材料在生产中出现的弊病及 其防止方法·····	(147)
第八章	显影加工·····	(159)
第一节	显影·····	(159)
第二节	停显·····	(174)
第三节	定影·····	(174)
第四节	水洗·····	(178)
第五节	显影加工新方法·····	(179)
第九章	感光测定·····	(192)
第一节	光度学的几个基本概念·····	(192)

第二节	感光仪和密度计·····	(196)
第三节	特性曲线·····	(198)
第四节	反差和反差系数·····	(200)
第五节	宽容度·····	(202)
第六节	感光度·····	(203)
第七节	颗粒性和颗粒度·····	(208)
第八节	解相力和清晰度·····	(209)
第九节	感色性·····	(215)
第十章	彩色感光材料·····	(217)
第一节	光和色·····	(217)
第二节	彩色胶片的类型及其成色原理·····	(226)
第三节	多层彩色胶片的改进·····	(246)
第四节	多层彩色胶片的洗印加工·····	(263)
第五节	多层彩色胶片感光性能的测定·····	(268)

第一章 绪 论

第一节 感光材料发展简况

根据历史文献记载，我国在汉代就曾用感光物质涂在器皿上，制成美丽的图案。我国古代彩陶化学工艺的发展，说明我国古代劳动人民的辛勤劳动和聪明智慧。

到十八世纪，在欧洲也发现卤族元素的感光性质，并用来摄取客观物体的影象。一八三九年制造出具有使用价值的感光材料，这种材料是用一块光滑如镜的银板，板上熏以碘蒸气，使板面生成一层对光敏感的碘化银。摄影时，曝光部分的碘化银被还原成银，然后再用汞蒸气熏，银与汞反应生成明亮的汞齐，曝光越充分的部位生成的汞齐越多，也越明亮，而未曝光的碘化银用氯化钠溶去，从而得到稳定逼真的正象，后来把这种方法称为银板法。

银板法对光敏感的程度很差，为得到一张照片须在烈日下曝光数十分钟，这样长的时间显然只能拍摄静止的景物。到一八五一年珂罗酊湿版法获得成功，大大提高了感光速度，用于室外摄影只需几秒钟的曝光时间。珂罗酊也叫硝棉胶，是将硝化纤维溶于乙醇或乙醚而成的胶状物。在珂罗酊中加入碘化钾后，均匀涂布在玻璃板上，再把涂布后的玻璃板浸入硝酸银溶液，板面上生成能感光的碘化银。板须在潮湿的情况下曝光，曝光后趁湿放入硫酸亚铁的酸性溶液中显影，经过加厚处理，再放入氰化钾或氯化钠定影液中，将未曝光

的碘化银溶去，得到明暗与原景物相反的底片。用此底片在含碘化银的蛋白纸上印出正片。如果湿版在干燥后使用，感光度会大大降低，因而珂罗酊湿版法在制造和贮存上受到很大限制。

到一八七一年开始用明胶(动物胶)代替硝棉胶，用溴化银代替碘化银，制成了溴化银明胶干版大大提高了感光度，代替了珂罗酊湿版法。由于溴化银和明胶的采用，为照相材料的进一步发展创造了十分有利的条件。

用溴化银和明胶制成的乳剂虽有较高的感光度，但只对蓝紫光敏感，对可见光中的红、黄、绿光不灵敏，因此自然界五光十色的景物不能在底片上得到正确的反映。自一八七三年先后发现了一系列能使乳剂感受其他色光的有机染料(增感剂)，把这种染料加到乳剂中，使乳剂层的感色范围扩展到绿、黄、红，甚至能感受不可见的红外线。增感染料的使用对感光材料的发展具有特别重要的意义，它不仅提高了感光物质的感色性，而且为彩色胶片的发明奠定了基础。

玻璃干版虽具有透明度良好和尺寸固定的优点，但存在重而脆的缺点。一八八七年开始采用柔软的纤维素酯薄膜代替玻璃板制成胶片，为以后的电影胶片制造提供了先决条件。

黑白感光材料出现不久，就有人对彩色摄影的方法进行了探索，但都着重于从物理光学方面获得彩色影象。到本世纪初发现了彩色显影法，在三层乳剂层中直接生成彩色影象，这种方法色彩逼真，操作简便，迄今仍在彩色感光材料中占主要地位。近年来，由于新型成色剂的采用和涂布工艺的改进，使彩色感光材料的制备日趋完善，产量已超过黑白感光材料。

到目前为止，感光材料达七百多个品种，世界总产量约

150 亿米(折合 35 毫米电影胶片)。在原材料上用三醋酸片基代替了易燃的硝酸片基,并采用了聚酯片基;在乳剂合成方面,采用了浓缩合成乳剂;在涂布工艺上,采用了多层挤压涂布机;在干燥工艺上,采用了高速热风干燥和真空蒸发干燥法;在检验包装上,完全实行了机械化、自动化。近年已采用电子计算机进行自动控制,从而在产品数量、质量和品种上有很大提高。

第二节 感光材料的结构和种类

所谓感光材料,系指曝光后发生光化学变化,经过适当的显影、定影处理,能够形成影象的材料。感光材料的基本结构是由乳剂层和支持体组成,如图 1-1 所示。乳剂层的厚度根据品种的不同,分别在 5~25 微米左右,有的品种在 25 微米以上。乳剂层的主要成分是明胶和卤化银,卤化银以微晶体的形式均匀地分散在明胶中。明胶起保护体作用,限制卤化银颗粒聚结,是乳剂层的成膜物质,对乳剂层的照相性能有很大影响。卤化银是对光敏感的物质,其微晶体的大小和分布状态在一定程度上决定着乳剂层的照相性能。卤化银微晶体的颗粒大小,根据品种的不同也有很大差异,高感光度的负性材料颗粒直径在 2 微米左右,低感光度的正性材料在 1 微米上下。有些品种(例如超微粒干版和核子乳剂)在 0.1 微米以下。在乳剂层中还含有某些微量的有机化学补加剂,这些补加剂含量虽少,但对乳剂层的感光度、稳定性、感色性、防腐性等一系列照相性能起着很大影响。乳剂层是感光材料的主体,是对可见光和其他射线(例如 X 射线、红外线、紫外线和基本粒子射线)敏感的物质,是记录

客观物体影象的介质，因此又叫感光层或照相层。



图 1-1 超微粒干版结构

干燥的乳剂层薄而脆，极易受机械性损伤，在显影加工中潮湿的乳剂层吸水膨胀，极易断裂。为弥补乳剂本身机械强度的不足，必须使其依附在具有一定透明度、平整度和机械强度的支持体上。支持体根据感光材料的使用目的不同大体分为纸基、片基和玻璃板三种。纸基是表面涂有洁白钡地层(硫酸钡层)的吸水性小、坚牢度高的专供照相用的钡地纸，用于制作照相纸、放大纸。片基当前广泛采用柔韧的三醋酸纤维素酯片基，用于制作照相胶卷、电影胶片、X光胶片。近几年来在一些特殊片中采用聚酯片基，用于高空摄影、超高空摄影、印刷胶片和银漂法彩色胶片。聚酯片基机械强度优良，几何尺寸稳定。玻璃板需要选择表面平整度高、无小气泡的玻璃板。它的特点是不卷曲，几何尺寸稳定，用于制作光谱照相干版、超微粒干版和核子干版等。

感光材料的结构从总体上来说由乳剂层和支持体组成，但从品种来讲又有不小的差别。如图 1-1 所示，超微粒干版是由乳剂层、玻璃板、底层和防光晕层组成的。涂底层的目的是使乳剂层能够与支持体牢固地粘附在一起，防止乳剂层脱落。防光晕层的功能是在感光材料曝光时防止反射光引起光晕而造成影象不清晰。

照相纸是由保护层、乳剂层、钡地层和纸基组成(图1-2)。

保护层是一层透明的明胶薄膜，其功能是保护乳剂层不受摩擦产生所谓“摩擦灰雾”。涂钡地层是为了使纸基表面洁白光滑，提高影象的质量。

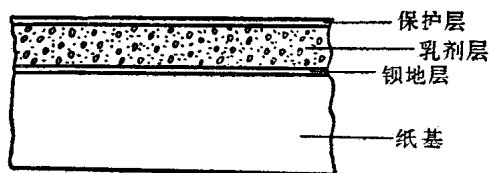


图 1-2 照相纸结构

黑白电影底片的结构如图 1-3 所示，由保护层、上乳剂层、下乳剂层、底层、片基和防光晕层组成。上乳剂层和下乳剂层的区别是，上乳剂层的感光度较高，反差系数较低；下乳剂层与此相反，感光度较低，反差系数较高。这样可以相对地提高底片的感光度，缩小卤化银颗粒度，增强防光晕效果，降低乳剂层含银量，提高曝光宽容度。120 照相胶卷的结构与此相同。

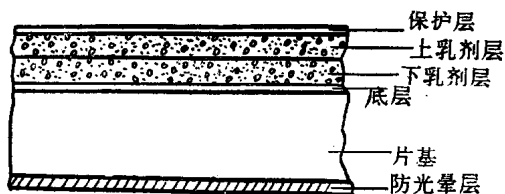


图 1-3 黑白电影底片结构

多层彩色电影胶片是由保护层、上、中、下三个乳剂层、黄色滤光层、底层、片基和防光晕层组成，如图 1-4 所示。上乳剂层含黄色成色剂，对蓝色光敏感，又叫感蓝层，经显

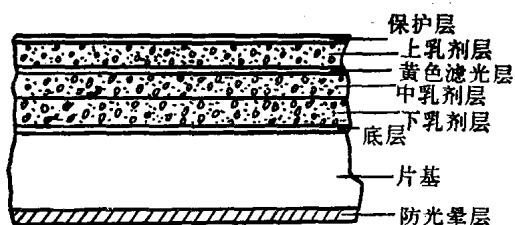


图 1-4 多层彩色电影胶片结构

影加工后生成黄色影象；中乳剂层含品红色成色剂，对绿色光敏感，又叫感绿层，经显影加工后生成品红色影象；下乳剂层含青色成色剂，对红色光敏感，又叫感红层，经显影加工后生成青色影象。将该黄、品红、青三种颜色的影象叠在一起形成彩色影象。黄色滤光层是由明胶和胶体银组成，呈黄色，能吸收蓝色光，其功用是使中、下乳剂层免受蓝色光的干扰。

感光材料有各种分类方法。

按照相性能可分为高感光度材料和低感光度材料以及中等感光度材料；按反差系数分为高反差材料或硬调材料，低反差材料或软调材料，中等反差材料或中调材料；按感色性可分为对基本粒子射线敏感的核子照相材料，对 X 射线敏感的 X 光照相材料，对紫外线敏感的紫外线照相材料，对可见光敏感的普通照相材料和对红外线敏感的红外线照相材料。在可见光范围又分为对蓝紫光敏感的盲色照相材料，对黄、绿光敏感的分色照相材料，对全部可见光敏感的全色照相材料。

从色彩上分为黑白感光材料和彩色感光材料，以及有意识使被摄体彩色失真的伪装彩色感光材料。

从支持体的不同（纸基、片基和玻璃板）分为照相纸、

胶片和干版。

从实际使用上分为：电影胶片，例如电影底片、电影正片、电影中间片、声带片；民用胶片，例如各种照相软片、胶卷、X光胶片；军工胶片，例如航空胶片等。

从形成影象的性质上分为负性材料和正性材料：负性材料，一般说来在曝光后所得到的影象与被摄体的明暗部分恰好相反，在使用时直接拍摄景物，因此负性材料感光度较高，例如电影底片、120胶卷、航空胶片。正性材料是用来从负性材料上的画面复制得到与原来景物一样的感光材料，这类材料不与景物直接接触，只与负片接触，通过复制获得影象，因此，感光度较低，例如电影正片、幻灯片和照相纸等。

每个品种都具有与其使用目的相应的结构和性能，将在以下各章节中详述。

第三节 感光材料的照相性能

照相性能是决定和影响照相画面影象质量诸因素的总称。评价感光材料照相性能的主要参数包括：密度、感光度、反差系数、宽容度、感色性、颗粒度、解相力、清晰度和灰雾等。这里先就这些参数的基本含义做一简要介绍，获得对感光材料基本照相性能的初步概念，以便在阅读后几章时参考，至于这些参数的测定和计算方法在感光测定一章中详述。

密度和最大密度：密度是指感光材料在光的作用下黑化的程度。乳剂层经显影加工后，曝光的卤化银还原为黑色的不透明的银颗粒，对光起着吸收和阻挡作用，画面上的黑

白影象就是由无数极其微小的银颗粒组成的。曝光量越强的部位，银颗粒堆积得越多，画面越不透明，则称其密度越大；反之，曝光量越弱的部位，银颗粒堆积得越少，画面越透明，则称其密度越小。每一种感光材料都有其最大密度值，对某一片种来说，在增加到最大曝光量的情况下，其密度值上升到一定限度不再上升了，这个最大值被称为这一片种的最大密度。密度通常用 D 表示，最大密度用 $D_{\max}$ 表示。

感光度 感光度系指感光材料对光敏感的程度，用 S 表示。在同样曝光和显影条件下，感光度越高，需要曝光时间就越短；感光度越低，需要曝光时间就越长。当前国际上对感光度的标度方法还未统一，我国和民主德国、西德采用“定”制（以 DIN 表示）。“定”制是用对数值表示的，每差 3 定，感光度差一倍，例如 24 定比 21 定感光度高一倍。美国采用 ASA 制和威士顿（Weston）制，苏联采用 ГОСТ 制。这些标度方法没有数学换算关系，只能做大致的比较，例如 21 DIN 相当于 100 ASA，80 Weston，90 ГОСТ。

反差和反差系数 被摄体的明暗差别叫作反差，例如一个景物其明亮部分与阴暗部分的差别越大，则称该景物的反差越高。感光材料能否把被摄体的反差准确地反映出来是该材料的技术指标之一。在一般情况下感光材料并非都能正确地表现出被摄体的反差，因受胶片制造、使用和显影加工条件的限制，画面影象的反差和被摄体的反差总有些差异，这个差异的比值叫作反差系数，用 γ 表示。

$$\text{反差系数 } (\gamma) = \frac{\text{影象反差}}{\text{被摄体反差}}$$

对于同一反差的景物，使用不同反差系数的胶片，可以拍摄出不同反差的影象。从公式还可以看出，感光材料的反

差系数与影象的反差成正比例关系，亦即胶片的反差系数越大，所得影象的反差越高。胶片反差系数的大小或适中，决定和影响画面影象层次的贫乏或丰富。

宽容度 宽容度系指感光材料所能容纳的被摄体的反差，用 L 表示。宽容度大的胶片能够真实地记录下明暗差别较大的景物，例如使用宽容度大的胶片可以把雪景中明亮的白雪和暗色的树木都能清晰地反映出来；而使用宽容度小的胶片只能拍摄出一片白茫茫的雪和几株黑糊糊的树，没有中间层次。因此胶片的宽容度越大，拍摄反差大的被摄体所得影象的层次就越丰富。

感色性 感光材料对不同颜色光波敏感的特性，叫作感色性。乳剂层中的卤化银只对可见光中的蓝色光和紫色光以及部分紫外线敏感，而对其他色光不敏感。若用这样的胶片拍照蓝色瓷盘中的苹果，在底片上只能显现出瓷盘影象，而苹果在底片上是透明的，在正片上漆黑一团。为了使乳剂层能够把自然界五光十色的景物都能够如实地拍录下来，需要往乳剂中加入不同的光学增感剂，以使感色范围分别扩大到绿色、黄色、红色，甚至红外线。根据感光材料具有不同的感色性能，把只对蓝、紫光敏感的胶片叫盲色片，对黄、绿、青、蓝、紫光敏感的胶片叫分色片或正色片，对全部可见光敏感的胶片叫全色片，对红外线或紫外线敏感的胶片分别叫红外线胶片或紫外线胶片，如图 1-5 所示。

颗粒性和颗粒度 卤化银是以颗粒状的微晶体形式悬浮在乳剂里，通过显影加工还原成金属银颗粒，而画面上的影象就是由这无数杂乱排列的银颗粒组成的。在显微镜下或在放大照片上观看影象中的颗粒状态时，人们在主观意识上产生的对颗粒均匀程度的感觉或印象，称为颗粒性。而对颗粒

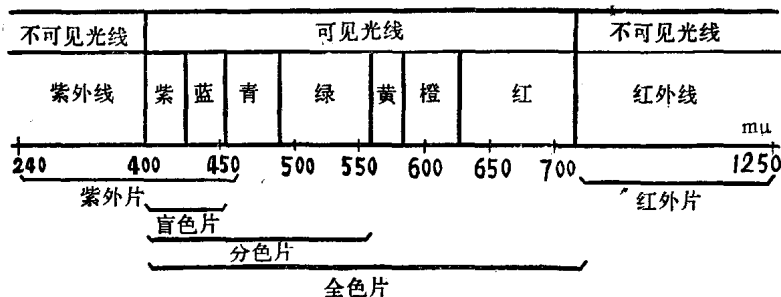


图 1-5 各片种感色范围

直径的平均尺寸和颗粒的分布状态的客观量度叫颗粒度。因此颗粒性和颗粒度是主观和客观表示乳剂（或影象上）颗粒均匀性的两个不同概念，在乳剂制备、显影加工和影象评价上经常使用。

解相力和清晰度 解相力和清晰度在一定意义上都是指感光材料表达被摄体细部的能力，但这两者在概念上又有严格的区别。解相力所回答的问题是感光材料分辨景物细部的能力，以在每毫米宽度的胶片上能记录下可分辨的平行线条数来计算。例如普通黑白电影正片的解相力为 80~180 线/毫米，就是说，在每毫米宽的胶片上能够记录下 80~180 条平行线，经放大再现后仍能分辨开来。解相力用 R 表示。而清晰度所回答的问题则是影象线条边沿的锐度，亦即影象是否“透亮”，轮廓是否清晰。例如白纸上写黑字，黑白分明，可谓之清晰度好；若在白纸和黑字的笔划之间有灰色的过渡段，黑字看起来模糊，则称为清晰度差。对感光材料来说，总是希望达到最高解相力和最佳清晰度。

灰雾 感光材料未经曝光，在显影加工后仍有部分金属银被还原，形成一定的密度，这种密度称为灰雾，通常用 D_0 。

第二章 卤化银

从感光材料的结构中，我们已经了解到乳剂层和片基是感光材料的主要组成部分，乳剂层又是由卤化银微晶体和明胶组成的。下面进一步了解卤化银、明胶、片基的物化性能对理解感光材料的照相性能和制造工艺过程有很大帮助。

本章叙述卤化银的物化性能和它在乳剂制备以及潜影形成中的作用，有关明胶和片基的物化性能、制造方法以及对感光材料照相性能的影响留在后两章介绍。

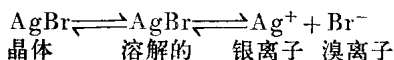
第一节 卤化银的物化性能

卤化银是卤素和金属银生成的化合物的总称。卤素包括氟、氯、溴、碘四种非金属元素，所有卤素原子最外层都有七个电子，它们特别容易与一个电子结合，变成负一价的离子。银原子最外层只有一个电子，而这一电子与原子核的距离很近，核对电子的吸引力也很大，因此银原子是很稳定的，难于氧化，相反它的正一价的离子是非常容易还原的。卤素离子与银离子化合成卤化银，分别为氟化银、氯化银、溴化银和碘化银。除氟化银外，其余三种卤化银是制造感光材料的重要原料。

卤化银难溶于水，在光线下分解出银，逐渐变黑，卤化银的这些特性是制造感光材料必不可少的条件。

卤化银的溶解度可以解释为处于溶解状态的银离子和卤

离子在单位体积内的含量。卤化银（例如溴化银 AgBr ）在溶液中的溶解状态用下述反应式表示：



卤化银在水中的溶解度很小，尤以碘化银最小，溴化银略大，氯化银最大。

卤化银在 25°C 纯水中的溶解度

卤化银	克分子卤化银 / 1 升水
AgCl	1.33×10^{-5}
AgBr	7.12×10^{-7}
AgI	2×10^{-8}

在照相乳剂中，溴化银等卤化银处于过饱和状态，从上表得知只有极少部分溶解，绝大部分呈晶体状态。银离子和溴离子浓度的乘积（浓度积）保持一定的恒量，这个恒量（或常数）在 25°C 时为：

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5.08 \times 10^{-13}$$

从此式看出，当溴离子增多时，银离子浓度就降低；相反，当银离子增多时，则溴离子浓度降低。溴离子浓度（用 P^{Br} 表示）和银离子浓度（用 P^{Ag} 表示）在照相乳剂化学中是个很重要的量，它们分别用溴离子和银离子倒数的对数表示：

$$P^{\text{Br}} = \lg \frac{1}{[\text{Br}^-]}$$

$$P^{\text{Ag}} = \lg \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

从上式还可看出，当溴离子浓度增加时， P^{Br} 值就降低，当银离子浓度增加时，则 P^{Ag} 值降低。

温度和氨、溴化钾浓度对卤化银溶解度有很大影响。

温度升高时卤化银的溶解度随之增大。图 2-1 表示在含

有溴余量的情况下，溴化银在 10°C、25°C、40°C 和 60°C 下的溶解度的变化。

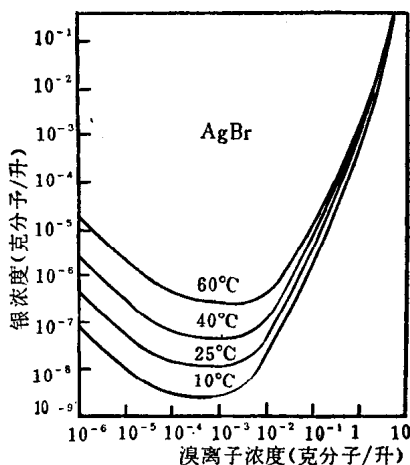
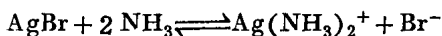


图 2-1 溴化银在不同温度下的溶解度

卤化银在氨水中的溶解度比在水中大得多，氨在制备氨法乳剂中起溶剂作用，这是由于卤化银在氨水中生成可溶性的氨银络离子 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ，反应式如下：



这种离子可以重新分解，因而上述反应式是可逆的，从此反应式可以看出氨银络离子有利于溴化银的溶解。

卤化银在溴化钾溶液中的溶解度也比水溶液中大几十倍，这是由于在溶液中有大量溴离子，它与银容易形成络合阴离子的缘故。卤化银的溶解度随溴化钾量的增多而增加，如图 2-2 所示。

卤化银的颜色随其金属性的增强而呈现暗黄色，氯化银是白色的，溴化银是淡黄色的，碘化银是深黄色的。由于这