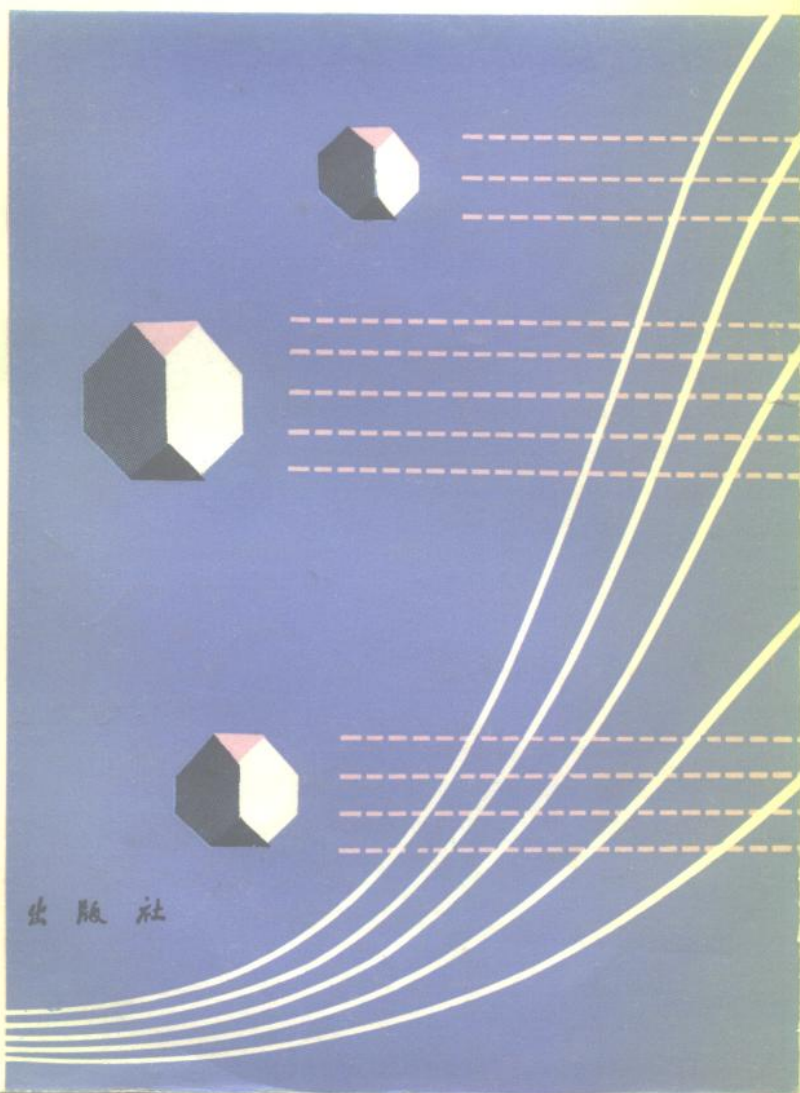




平版制版化学

俞永年 编 上册



轻工业出版社

30963
TS823
11
:1

平版制版化学

(上册)

俞永年 编



轻工业出版社

DN02/22

内 容 提 要

本书主要讲述了在照相制版中应用最广的卤化银感光材料的制做和感光性能之间的关系,以及感光材料经过曝光、显影、定影、冲洗等步骤,形成图象的基本原理。

另外,对非卤化银感光材料也作了简要说明。

本书可做印刷中等技术学校的教学参考书;也适用于印刷厂从事照相制版技术人员和工人阅读。

平版制版化学

(上册)

俞永年 编

轻工业出版社出版

(北京阜成门3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

*

850×1168毫米 1/32 印张: $8\frac{14}{32}$ 插页: 2 字数: 209千字

1980年11月第一版第一次印刷

印数: 1—8,500 定价: 0.84元

统一书号: 15042·1544

前 言

纵观整个平版制版，从原稿照相到印版晒制，在这些工艺过程中，要使用多种化学药品，发生一系列化学反应，这些化学药品的物理、化学性能怎样？其化学反应的基本原理是什么？一个优秀的制版工作者是应该了解的。《平版制版化学》正是循着平版制版的工艺流程，用现代的化学理论，在读者能够接受的水平上，解释其化学反应的基本原理。因此，本书将着重于化学原理的阐述，而不拘泥于工艺操作的罗列。

概括地说，平版制版可以分为前后两大部分：前者是照相制原版，简称照相；后者是印版制版，俗称晒版。为了编写上的方便，我们将《平版制版化学》分为上、下两册出版。上册即本书，主要讲的是卤化银制版感光材料（以黑白感光材料为主，也讲了彩色感光材料）的感光、洗印化学。同时，注意到感光材料发展的趋势，还讲述了几种非卤化银感光材料，如微泡胶片等。

本书是在上海出版印刷公司的组织下，由上海中华印刷厂俞永年同志在原著《照相化学》的基础上，又重新编写的。在编写过程中，得到了上海中华印刷厂等单位的大力支持；在编辑中，中国印刷科学技术研究所张仲奎同志为本书进行了比较仔细的审阅，个别地方作了补充和订正，在此一并致谢。

由于我们的水平所限，本书难免存在着缺点和错误，不足之处，希读者不吝指正，以便再版时更臻完善。

中国印刷科学技术研究所图书编译室

目 录

第一章 银盐感光材料概述	(1)
第一节 感光材料的种类.....	(2)
第二节 感光材料的基本结构.....	(6)
第三节 感光材料的主要照相性能.....	(12)
第四节 感光胶片制造的主要原材料.....	(19)
第五节 感光胶片制造的简单过程.....	(26)
第二章 感光理论和增感原理基础	(36)
第一节 卤化银颗粒结构的特点.....	(36)
第二节 卤化银的光化学过程及潜影的生成.....	(41)
第三节 潜影的形成过程.....	(48)
第四节 增感作用与增感剂.....	(53)
第三章 显影原理	(60)
第一节 显影作用及其方法.....	(60)
第二节 显影剂.....	(63)
第三节 保护剂.....	(84)
第四节 促进剂.....	(88)
第五节 抑制剂.....	(95)
第六节 常用显影液实例.....	(100)
第七节 电极电位在显影过程中的作用.....	(108)
第八节 显影过程的基本理论.....	(110)
第九节 显影条件对照相性能的影响.....	(115)
第十节 反转冲洗.....	(119)
第四章 定影原理	(124)
第一节 溶度积和络合物的概念.....	(124)

第二节	定影的实质·····	(130)
第三节	定影液的组成·····	(132)
第四节	定影液配方实例·····	(135)
第五节	定影速度·····	(139)
第六节	定影故障分析·····	(143)
第七节	定影液的回收和再生·····	(145)
第八节	水洗的化学作用·····	(147)
第五章	冲洗辅助过程的化学变化·····	(150)
第一节	加厚·····	(150)
第二节	减薄·····	(155)
第六章	多层彩色片及其加工·····	(161)
第一节	多层彩色片的结构及成象原理·····	(161)
第二节	多层彩色片的显影原理·····	(166)
第三节	多层彩色底片的冲洗程序·····	(176)
第四节	多层彩色正片的冲洗程序·····	(186)
第五节	多层彩色反转片的冲洗程序·····	(190)
第六节	故障分析·····	(203)
第七章	感光测定·····	(205)
第一节	感光测定的基本原理·····	(205)
第二节	感光测定过程·····	(211)
第三节	感光材料照相特性的算法·····	(215)
第八章	非卤化银感光材料简介·····	(233)
第一节	概述·····	(233)
第二节	微泡胶片·····	(247)
第三节	光敏氧化锌静电摄影材料·····	(258)

第一章 银盐感光材料概述

现代印刷,无论是平版印刷,凸版印刷,还是凹版印刷,其印版的制做,大多采用照相制版。尽管平版、凸版或凹版照相制版工艺过程中各有不同的特点,但它们的照相原理相似,总不外乎根据原稿的要求选择不同的感光材料,然后经过曝光、显影、定影以及各步辅助过程,从而得到预想的影象。在这一系列工艺过程中要选用不同的感光材料,使用各种化学药品,发生各种化学变化,其中都涉及到一些化学知识。感光材料的选择,一系列化学处理,对照相效果有着关键性的作用。因此,我们若想制得完美的印版,就必须很好地研究照相制版过程中的各种现象,学习有关化学知识,以便更好地将照相工艺应用于制版。

照相制版的目的是为了把原稿上的图象,通过透镜光学系统成象于感光材料上,经过一系列加工洗印和复制过程,得到正确地记录下来的平面影象,再晒制成金属印版,供印刷机使用。

所谓感光材料是指在短时间的光照作用下,能发生变化,然后经过一定的物理化学处理,能得到固定影象的物品的统称。感光材料分为卤化银系统和非卤化银系统两大类。目前,照相制版中所使用的感光材料是属于卤化银系统,为本篇所讨论的主要内容。晒版部门所使用的感光材料是属于非卤化银系统,将在本书下册内讨论。

卤化银系统的感光材料中起光化学作用的物质是卤化银。卤化银是指银和卤素^①所生成的化合物,如氯化银 AgCl 、溴化银

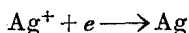
^① 在元素周期表中氟、氯、溴、碘和砷五种元素称为卤素。卤素的意思是成盐的元素,因为这些元素都能直接和金属化合生成盐类。感光材料中的卤素主要是氯 Cl 、溴 Br 和碘 I 。

AgBr 和碘化银 AgI。它们都具有见光后发生分解的特性，在光的作用下它能还原出银，生成不可见的潜在影象(即潜影)，经过显影剂的作用就可变成可见的黑色银象。以氯化银为例，其分解过程可以解释如下：

(1) 晶体中的吸收是由卤离子起决定作用的。这里氯离子吸收一个光量子释放出一个电子成为氯原子：



(2) 释出的电子就将银离子还原为银潜影：



但是在这里，我们所遇到的并不单纯是银，而是银分散在卤化银之中，并且通常为卤化银所包围着。潜影的主要反应是显影反应，它可能是照相化学中最重要的反应，同时也是其中最有效的反应之一。

第一节 感光材料的种类

卤化银感光材料的品种很多。随着近代工业和科学技术的迅速发展，在品种和数量上对感光材料不断地提出新的要求，如印刷工业需要制版用的感光胶片，电影工业需要数量巨大的各种规格和性能的黑白和彩色电影胶片，医学和工业探伤需要各种类型的 X 光胶片，晒印相片和放大需要用的印象纸和放大纸，以及航空测绘、天文、宇宙探索、国防科学研究等需要使用各种特殊的感光材料。因此，目前不同性能和规格的感光材料至少有数百种之多。感光材料的种类繁多，使用范围极广，分类不一，下面介绍几种常用的分类方法：

一、按支持体分类

感光材料都是将感光物质(通常是卤化银照相乳剂)涂布于支持体上而制成的。按照支持体的不同可以将感光材料分为干板

片、胶片和照相纸三类。

1. 干板片：以透明平薄的无气泡、无斑痕、无色、厚度均匀一致，一般厚度约 2~5 毫米的玻璃片作为感光乳剂层的支持体，这种感光材料称为干板片。

目前，我国印刷厂所使用的明胶干片是用以代替湿片的感光材料，它与湿片比较有不少优点：反差系数较高，在 6 左右，灰雾低，清晰度高；感光速度较湿片快；操作简便，冲洗过程中避免使用放出有害气体的化学药品等。当然，目前还存在照相性能不稳定的缺陷，需要生产和使用明胶干片的单位有机地配合，共同努力，提高产品质量。

2. 软片：以无色透明塑料薄膜作为乳剂层支持体的感光材料称为软片。软片具有重量轻、体积小、透明度好、可卷曲等优点，是目前印刷工业中应用最广、品种最多的感光材料。在照相制版中经常用于照相分色、制作蒙版及制作网纹图版和线条文字图版等。

3. 照相纸：以光泽洁白的硫酸钡底纸基为乳剂层支持体的感光材料称为照相纸。常用的照相纸有印象纸、放大纸、示波记录纸和文件复印纸等。

二、按感光材料的用途分类

1. 负性感光材料：用于直接拍摄原稿，经曝光和显影加工后所得影象与被摄原稿的明暗层次相反的感光材料称为负性感光材料，又称为底片。例如照相制版中的分色阴片、阴图网纹版和电影负片等。

2. 正性感光材料：用于各种底片的复印，经显影加工后所得的影象与被摄原稿的明暗层次相同(与底片的明暗层次相反)的感光材料都称为正性感光材料，又称为正片。例如照相制版中的阳图网纹版、电影片和照片等。

3. 反性感光材料：反性感光材料与正性和负性感光材料都不

相同，经过曝光和反转显影加工以后，得到的是与曝光的原稿相同的影象。因此，它不仅可以作为负性感光材料直接拍摄原稿，经反转显影加工就直接得到正象，省去底片复印的过程，而且还可从底片一次复印成与底片影象明暗相同的“翻底片”。

三、按感色性能① 分类

不同品种的感光材料对各种不同波长的光敏感程度不一样。从感光材料对光敏程度可以分为色盲片、正色片、全色片、X光片以及感红外、远红外和感紫外的感光片等。

1. 色盲片（只感紫蓝光）：单纯由卤化银制成感光乳剂层，只能感受光谱波长由 330 至 480 毫微米的部位，即紫、蓝色范围，对于其他各色光则不能感受，这种感光材料称为色盲片，亦称无色片，以“N”表示。如图 1-1 所示。如果用以拍摄彩色原稿，在底片上表现的明暗层次与人眼所感受的不同，人眼看来很亮的黄色、绿色或红色，图上所表现的却全是深灰色或黑色；而人眼看来并不太亮的紫、蓝二色，图上却表现为浅灰色或白色。这类感光片

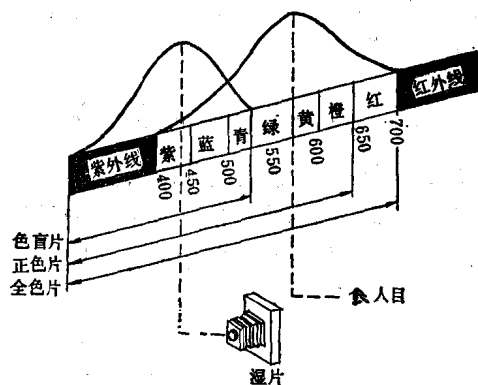


图 1-1 感光片和人目的感色性示意图

① 感色性能将在本章第三节中讨论。

都用于拍摄黑白画线、半色调原稿和翻晒工作上。由于照相制版对色盲片需要量极大，因而各厂以明胶干片或棉胶湿片代用。

2. 正色片(感蓝、绿光)：人眼的感色范围是在可见光波长的400至700毫微米的部位，在光谱上紫、红两端以外的光线(紫外线和红外线)皆不能看见，如图1-1所示。生产实践和科学实验证明，卤化银的光谱感色性可以由乳剂中加入少量的特殊有机染料的方法，而扩大到全部可见光波以及红外线的一部分。这种扩大感光乳剂对光谱感色范围的现象称为光学增感。

在乳剂中加入某种有机染料后，使乳剂能对光谱波长为330至600毫微米的部位感光，即能感受紫、蓝、青、绿、黄五色范围，经这样增感后的感光材料称为正色片，以“O”表示。由于正色片乳剂中含有卤化银和有机增感染料，所以有一定的感色能力，但对红色光感受迟钝，因而在暗室内操作时可以使用较弱的红灯，故又称红灯片。由于正色片不能感受红光，在照相制版中，一般只用于拷制黑白蒙片、色彩单纯的原稿和半色调原稿等。

3. 全色片(感受蓝、绿、红光)：在感光乳剂中加入感绿和感红的两种增感染料后，使乳剂的感色性扩大到全部可见光谱的范围，这种感光材料称为全色片，以“P”表示。其感色范围在330至700毫微米的部位，如图1-1所示。它的感色能力比正色片高，光谱中人眼能感觉到的红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七色它全能感受。若用全色片拍摄任何彩色原稿，在阳图上表现的明暗色彩层次与人眼所感受的几乎达到一致，因而在照相制版中用于照相分色或分色前的蒙片。

四、按反差系数^①的高低分类

1. 硬性片：感光材料的反差系数大于1时，称为硬性片，

① 反差系数将在本章第三节中讨论。

以“*A*”表示。它的特性曲线见图 1-2。硬性片的特点是反差强烈，黑白分明，宽容度小，解象力强，但中间连续层次缺少，因而全色硬性片适宜拍摄彩色画稿中的黑白线条、高光蒙片等。

反差系数在 2.5 以上的感光片称为特硬片，以“*S*”表示。全色特硬片用于直接分色加网；正色特硬片用于翻拍网纹图版和制作黑白线条、文字版等。

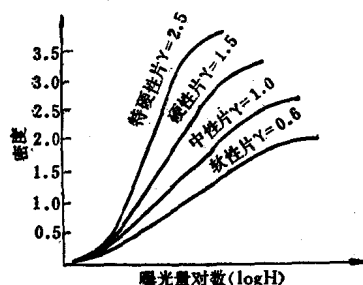


图 1-2 各种感光片的特性曲线

2. 中性片：反差系

数在 1 左右的感光片称为中性片，以“*B*”表示。该片的特点是阶调柔和，层次丰富，是制版中使用最广泛的感光片，用以拍摄色调丰富的画稿以及经蒙版压缩反差后的天然色正、负片。

3. 软性片：反差系数小于 1 的感光片称为软性片，以“*C*”表示。该片的特点是反差较小，比中性片更为柔和丰富，低调层次尤为丰富，而轮廓清晰度较中性片差。一般用于反差较大而低调层次丰富的原稿，为低调浓重的油画、黑白照片及经蒙片压缩反差后的天然色正片。

第二节 感光材料的基本结构

感光材料主要由感光乳剂层和支持体(即片基)构成，它的剖面结构如图 1-3 所示。通常所使用的胶片，其片基的厚度约在

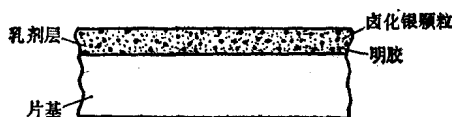


图 1-3 感光材料剖面结构示意图

0.1~0.2 毫米的范围，有的片种最低达 0.03 毫米。乳剂层的厚度则随胶片品种的不同而有较大的差异，一般在 5~25 微米范围内(1 微米= 10^{-3} 毫米)，比最薄的印刷用纸还要薄些。虽然乳剂层的厚度通常只占胶片总厚度的十分之一左右，但整个照相过程中的曝光、显影以及影象的最后生成都是在这薄薄的乳剂层中进行的。

乳剂层的主要成份是照相明胶和卤化银（棉胶湿片、罗甸干片例外）。卤化银是以极微细的颗粒状态均匀地分散在明胶中，明胶起着卤化银颗粒保护胶体的作用，它是乳剂层的主要成膜物质。乳剂层中卤化银颗粒的形状及其大小分布情况，在很大程度上决定了感光材料的照相性能。在一般胶片中，这些颗粒的最大直径约为 1~2 微米左右，而最小颗粒的直径只有 0.1 微米左右，这样细小的颗粒，只有在放大到上千倍的显微镜下才能看得清楚。而感光材料之所以能对光发生作用并记录下被拍摄景物的影象，就是因为乳剂层中有卤化银颗粒存在的缘故。除了明胶和卤化银颗粒之外，在乳剂层中还往往含有一些微量的补加化学药品，这些药品在乳剂中虽然含量较少，但却能对感光材料的照相性能发生极大的影响。

乳剂层虽然具备了特定的照相性能，但它本身缺乏必要的机械强度，所以必须有一个依附的支持体。支持体起着支持感光乳剂层的作用，以加强其物理机械强度。根据使用的目的不同，支持体可以使用玻璃、片基和纸基等。

在支持体上除了涂以乳剂层外，根据不同性能的要求还涂以底层、保护层、隔层、滤色层、防光晕层等各种辅助层。现将各种辅助层的作用分别简述如下：

一、底 层

为了使乳剂能很牢固地粘附于片基上，需要在片基和乳剂之间涂上一中间过渡层，这就是通常所谓胶合层，亦称底层。胶合

层中的主要物质为能与乳剂相粘合的物质，玻璃版通常选用鸡蛋白；胶片通常选用明胶，也可选用适当的树脂（如苯乙烯——顺丁稀二酸酐，丙烯酸酯类共聚物等）。在涂布时，先将这些粘接剂配制成一定浓度的有机溶剂（甲醇和丙酮）溶液，借助于溶剂使片基表面膨胀和微溶，使粘接剂紧紧贴附于片基的表面层上，形成一种能和乳剂层相粘合的薄层。这一薄层既能很好地粘附于片基表面上，又能很牢固地粘接乳剂层，改善了片基的粘牢度。

二、保护层

保护层是一层透明韧性的明胶薄层，涂在乳剂层上面，可以保护乳剂层，防止摩擦产生伤痕或灰雾。

三、防光晕层

感光胶片在拍摄时，当较强的光线由镜头射到乳剂面上，除了被乳剂吸收一部分外，还有一部分光线透过乳剂层射到片基上，由于片基与空气之间的界面上有一小部分光线被反射回来，就会使乳剂层曝光。当光线入射角度小时，被反射回来的光强度较小，乳剂层曝光较弱；当光线入射角度较大时，几乎所有的光线都反射到乳剂层上，乳剂层曝光较强，这便在拍摄影象的周围造成深浅不同的光圈，通常称为光晕。

为了防止光晕现象的发生，一般采用在片基背面涂以防光晕层的方法。

防光晕层必须具备以下的性能：（1）具有一定的光学密度，能吸收一定颜色的光线，或能吸收全部可见光线；（2）对乳剂层不起作用，呈照相惰性；（3）防光晕层在感光材料显影加工过程中应易于溶掉或褪去颜色；（4）涂层应有一定的牢度，不会被乳剂层粘掉，也不易被划伤。

防光晕层中主要组分为吸光物质和粘接剂，按照吸光物质的不同，可以分为银质、染料、碳黑防光晕层等。

根据各种感光胶片感色的要求，防光晕层的颜色也有所不同，通常都是选用感光乳剂较敏感颜色的补色，或者选用感光乳剂最不敏感的颜色。明胶干片所涂的防光晕层是碱性品红染料与照相明胶配成的水溶液涂于玻璃板背面上而形成的。

四、防卷曲层

为了防止片基涂成胶片以后向乳剂层这一面发生卷曲，必须在片基的另一面涂以防卷曲层，使胶片两面的应力平衡，消除卷曲。在最初的防卷曲涂层配方中，曾应用了乙基纤维素酯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等成膜性物质。实践证明，不应用成膜性物质，而选用适当的混合溶剂，对片基表面进行处理，同样可以达到防卷曲的目的。溶剂处理防卷曲的作用，是片基表面受到溶剂的作用而发生溶胀，而在干燥过程中又产生收缩，这种收缩所产生的应力使片基向受到溶剂作用的那一面发生卷曲，从而和涂布乳剂层后向乳剂层那面卷曲的作用力相平衡。

五、防静电层

由高分子聚合物制成的片基都是优良的绝缘材料，因此极易在使用过程中因摩擦而产生静电感应。在有些情况下其静电电荷可聚积达数千伏，而产生静电放电，即产生静电火花，这种静电火花会使乳剂层感光而造成废品。另外，由于静电的吸引，使片基易吸附尘埃杂质，使胶片产生划伤、脏等弊病。涂布防静电层的目的就是为了提高片基表面的导电性能，尽可能减少形成静电的倾向。

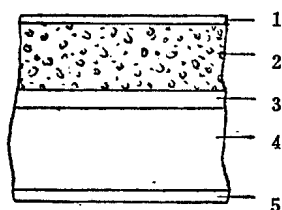
六、隔层

通常涂在多层彩色感光材料中两个不同感色涂层的中间，其目的是为了防止各乳剂层中补加剂的相互扩散影响。

七、滤 色 层

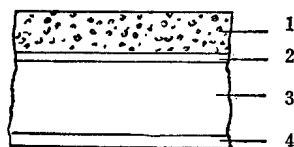
由明胶和黄色胶态银或黄色染料组成，是彩色多层感光材料中起滤色作用的隔层。

图 1-4 中介绍了几种典型的感光材料的基本结构。



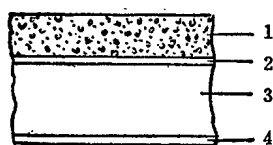
(1)散页胶片

1—保护层 2—感光乳剂层 3—底层
4—片基 5—防光晕层(兼作抗
静电、抗卷曲层)



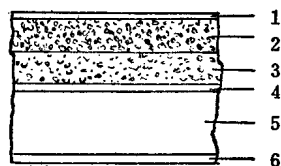
(2)照相干版

1—感光乳剂层 2—底层 3—
平板玻璃 4—防光晕层



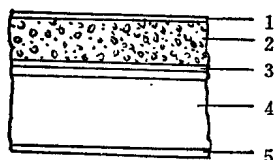
(3)黑白电影正片

1—感光乳剂层 2—底层 3—
片基 4—抗静电及抗卷曲层



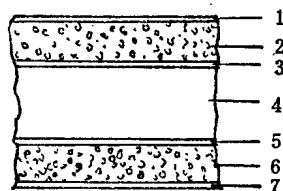
(4)黑白电影负片

1—保护层 2—上层感光乳剂 3—
下层感光乳剂 4—底层 5—片基
6—防光晕及抗卷曲层



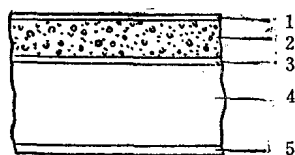
(5)黑白反转片

1—保护层 2—感光乳剂层 3—防
光晕层 4—片基 5—抗静电及抗
卷曲层



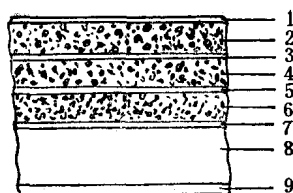
(5)X光胶片

1、7—保护层 2、6—感光乳
剂层 3、5—底层 4—片基



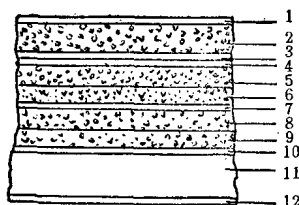
(7)黑白照相纸

1—保护层 2—感光乳剂层 3、5—
钡底层 4—纸基



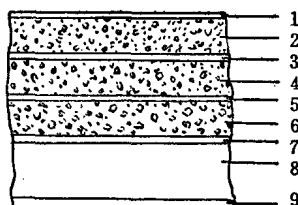
(8)彩色多层正片

1—保护层 2—上层感光乳剂
(感绿光) 3—滤色层 4—中
层感光乳剂(感红光) 5—隔
层 6—下层感光乳剂(感紫
光) 7—底层 8—片基 9—
防光晕层(兼作抗静电抗卷
曲层)



(9)彩色多层负片

1—保护层 2—上层感光乳剂(感
紫) 3—滤色层 4、7—隔层 5、6—
中层感光乳剂(感绿) 8、9—下层感
光乳剂(感红) 10—底层 11—片
基 12—防光晕层(兼作抗静电抗卷
曲层)



(10)彩色照相纸

1—保护层 2—上层乳剂层
(感红) 3—滤色层 4—中层
感光乳剂(感绿) 5—隔层
6—下层感光乳剂(感紫)
7、9—钡底层 8—纸基

图 1-4 几种典型感光材料基本结构示意图

目前，生产的胶片从大的方面可以分为黑白胶片和彩色胶片两大类。在黑白胶片上最后生成的影象只有黑白亮度的差别，而在彩色胶片上最后生成的影象则和原稿的景物一样，除亮度差别外，还有颜色的差别。黑白胶片和彩色胶片在性能上有很大的区别，在胶片结构上也有很大的不同，黑白胶片属于单层结构类型，而彩色胶片则是属于多层结构类型。