

感光材料加工过程的现代发展

[苏]H·И·吉里洛夫主編

魏韵森 譯

章 鑑 校

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国电影出版社

1966·北京

內 容 說 明

本书旨在闡述感光材料照相学加工和制作照相画面的各种过程的現况及其发展。

书中的材料有：新型显影物质和显影剂，感光材料的各种加工过程，新法加厚及减薄，画面显影后的物理性能及細部传达，照相画面的保存性及保护性加工，以及多层彩色材料的各种加工工艺等。最后两章則专論制作照相画面的新技术（扩散加工法，热照相，感光漆以及塑胶、静电照相学）。

本书可供电影、照相等专业人員，以及在各种領域內利用照相学作为研究方法的工程技术人员与科学工作者参考之用。

82.938
2(2)

目 录

緒言

第一章 新型显影物质和显影剂 (К·И·馬尔希列維奇,

В·И·舍别尔斯托夫)	(5)
无机显影剂	(6)
有机显影物质	(13)
菲尼冬	(20)
提高照相感光度利用值的显影剂	(31)
快速显影液	(42)
同时显影和定影的药液配方	(47)

第二章 感光材料的各种显影及显影后加工过程

(Н·И·吉里洛夫, Н·Г·瑪絲蓮闊娃)	(55)
現状及研究工作概況	(55)
影响加速感光材料加工过程的一些因素	(61)
感光材料的噴液加工和塗布加工	(69)
乳剂层内含显影物质的感光材料的加工	(77)
感光材料的各种加工过程	(88)

第三章 减薄和加厚过程 (К·А·闊洛索夫)

(109)	
减薄过程	(112)
加厚过程	(124)

第四章 多层彩色感光材料的加工过程 (Н·И·吉里

洛夫)	(144)
彩色显影及其在多层材料彩色照相过程中的应用 ...	(144)

多层材料上彩色画面质量的改善.....	(154)
多层彩色材料加工过程的特点, 去除漂白灰雾的 方法以及水洗时负性胶片的继续显影.....	(160)
各种多层彩色负性和正性胶片的加工药液配方及 加工过程.....	(170)
彩色相纸的加工以及漂白银影的同时漂白和定 影。简化和统一各种加工过程的可能性.....	(181)

第五章 彩色照相学在科学技术中的应用 (B·Я·米

哈依洛夫).....	(196)
航空摄影用的彩色负性和正性材料.....	(197)
彩色胶片的航空摄影.....	(200)
航空摄影中彩色胶片的加工.....	(205)
彩色照相学在科学研究工作中的运用.....	(212)

第六章 画面显影的物理性能及照相层对细部的

传达 (Л·М·馬契雅謝維奇).....	(220)
显影过程的显微研究.....	(220)
宏观颗粒度.....	(226)
混浊度和清晰度.....	(235)
分辨本领.....	(237)
微小细部的还原.....	(244)

第七章 照相画面的保存性及影片素材的预防性处理加工

(И·М·菲利德曼).....	(257)
照相画面的保存性.....	(257)
保护性加工方法.....	(280)
影片素材的浸液印片.....	(294)

第八章 制作画面的新过程 (H·C·斯帕索庫闊茨基,	
C·M·哈贊, M·B·杰依奇麦斯切尔).....	(317)
概况.....	(317)
銀盐扩散过程.....	(322)
热照相过程.....	(341)
感光漆和塑胶.....	(353)
第九章 静电照相学 (C·M·哈贊)	(366)
概况.....	(366)
静电照相材料的制作.....	(369)
静电照相材料的静电增感和感光层的曝光.....	(373)
静电画面的显影.....	(376)
粉末画面向紙上移植及其固着.....	(380)
静电照相学的应用.....	(381)

緒 言

在近十年至十五年的时期內，照相学及其方法获得了极其蓬勃的发展和改善。各种专门化的照相加工技术，目前正在得到日益广泛的应用，这些技术的具体利用，可以保证收到最良好的效果，从而代替了早先采用的多种用途的感光材料。现代的卤化银感光层的感光度和分辨本领达到了相当高的程度，足以保证在不良能见度条件下进行拍摄，把自然界中千变万化的各种现象和迅速流逝的过程记录下来。此外，也有可能拍摄自然色彩的被摄体、显微被摄体及远距离被摄体等，而且，还可以在极其短暂的瞬间摄到画面。各种新型的照相技术（例如静电照相和热照相），是完全不同于普通卤化银感光材料的画面制作原理的，目前，对这些新的方法正在开展深入的研究，并已开始实际应用。总之，照相学的现状及发展，对于科学技术的进展，起着极为有益的作用，因为，现代科学技术上一切最重要的发现和成就，实质上都在某种程度上与利用照相学及其方法有关。现在，照相学在国民经济、科学、技术、艺术的各个领域内正得到非常广泛的应用。

据此，凡运用照相学为各种科学技术目的服务的科学工作者和工程技术人员，都需要比较详细地了解照相过程的状况与

发展，特别是感光材料的各种加工过程及制作照相画面的新方法。然而，要了解这些资料是很困难的，因为它们分散在很多专门性的杂志和专利上，而其中大部分是读者难以得到的。因此，特以汇编形式写成本书。在这里，几篇有关照相过程现状和发展的文章，是相当系统而完善的。

参加本书编写的人员中，有在照相过程各部门工作的许多研究员和专家。从更加全面和客观地阐述本书各篇章的角度来看，可以认为这样做是正确的。前七章介绍了目前最广泛采用的而技术质量尚称完善的卤化银感光材料的某些加工过程的现状及发展。

在К. И. 马尔希列维奇(К. И. Мархилевич)和В. И. 舍别尔斯托夫(В. И. Шеберстов)合写的第一章中，扼要介绍了近几年公布的有关合成新型显影物质和制定新型显影剂的一些资料。应该指出，在这项工作范围内所从事的艰巨而长期的研究，是比较及时地顺利完成了。新型的显影物质较之一般的显影物质具有更为优良的照相性能使用价值。五年前，这些显影物质就在照相学实践中逐渐得到应用。在研究新型的底片平衡显影剂中也获得了成绩，这种药剂在显影过程中能够提高感光度和画面质量，从简化加工过程的观点来看，运用显影定影混合液的资料是很有意义的。Н. И. 吉里洛夫(Н. И. Кириллов)和Н. Г. 玛丝莲阔娃(Н. Г. Масленкова)在第二章里所写的有关感光材料各种显影方法和显影条件以及显影后加工的文章，就是说明这个问题的。这篇文章所阐述的观点，在很多情况下是运用照相加工过程以达到某种具体效果的关键。

第三章主要叙述К. А. 闊洛索夫(К. А. Колосов)在照相画面加厚和减薄范围内所进行的研究和取得的经验。照相画面

的加厚和减薄,实际上不用于感光材料的正常加工过程。但是,可以用来修改在不良条件下拍摄的或曝光錯誤的珍貴底片,而且往往在这种情况下成为获得一定质量的照相画面和表現必要細部的唯一手段。

Н. И. 吉里洛夫 (Н. И. Кириллов) 所写的第四章和 В. Я. 米哈依洛夫 (В. Я. Михайлов) 所写的第五章,相应地概述了彩色多层感光材料加工过程的現狀和发展,及其为达到某些科学技术目的应用情况。第五章的資料表明,在微观和宏观的研究中,以及在航空摄影中,利用彩色加工可以使我們了解到自然界中許多前所未有的現象及过程,因为普通的黑白摄影在这些情况下不能充分地表現很多彩色細部。

Л. М. 馬契雅謝維奇 (Л. М. Матиясевич) 所写的第六章,向讀者介紹了有关感光层显影过程的显微研究及細部在感光层上的传达的新資料。为了鉴定感光层照相画面的质量,以及制作照相画面使用的感光层的质量,本章叙述了計算顆粒度、分辨本領和感光解像測定的方法,以及从被摄体細部还原角度来鉴定照相过程质量的方法。И. М. 菲利德曼 (И. М. Фридман) 所写的第七章,叙述了关于照相画面保存性及其修复加工方面的材料,这对照相和电影实践甚为重要。这章的作者介紹了在浸液印片方面所作的研究。通过这种印片,可以用磨損了的陈旧底片印出一定质量的正片。

Н. С. 斯帕索庫闊茨基 (Н. С. Спасокукоцкий)、С. М. 哈贊 (С. М. Хазан) 和 М. В. 杰依奇麦斯切爾 (М. В. Дейчмейстер) 所写的第八章,可以使我們对于已經公諸于世的制作照相画面的各种新方法获得概念。其中有許多在翻拍和印片技术上开始得到实际应用的新方法,就其簡單和迅速而言,超越了

卤化銀感光材料的普通加工过程。某些热照相和扩散过程的方案,以及本章个别篇幅专論的所謂感光塑胶,都是新穎的技术。

C·M·哈贊所写的第九章,即最后一章,叙述了新的电照相过程的状况及发展。由于它的原理简单,近些年来已經开始被广泛采用。

虽然本书介紹了大量的資料,但是,由于在专门文献中刊载的各类文章繁多以及对本书涉及的各个問題的見解复杂,所以,不能认为本书的内容已是相当詳尽的了。

最后,讓我們向評鉴过本书全文的列宁格勒电影工程学院副教授 И·Б·布留姆別尔格和評鉴过本书最末一章的化学科学博士 К·С·良立柯夫教授表示深深的感謝,他們的宝贵意見和建議,对于手稿的最后付印是极有裨益的。

請讀者对于本书闡述的材料及所涉及的問題提出批評性意見,将欣然接受,不胜感激。

Н·И·吉里洛夫

第一章 新型显影物质和显影剂

照相学中,既采用无机物,也采用有机物作为显影物质。

在照相学发展的初期,卤化银层的显影,主要使用草酸铁显影剂,其显影物质是草酸亚铁盐。1851年,曾推荐过连苯三酚(1,2,3-三羟基苯),这是最早为照相实践所采用的一种有机显影物质。此后,过了相当久的时间,在九十年代,才发现其他一些有机物质也具有显影性能,于是,这些物质便开始被广泛采用了。所发现的物质有:对苯二酚、对氨基苯酚、甲对氨基苯酚(米吐尔)等约十种之多。

其中最为普遍并在照相和电影工业中得到最广泛采用的,是米吐尔和对苯二酚,这两种物质通常是配合在一起使用的。

上述显影物质,在照相性能和使用特性方面可以满足高度的要求。但是,它们并不是最理想的,因此,人们曾经努力寻求过,而且还在继续寻求着具有更强的选择性还原能力的、受溴化物及pH值影响小的、无毒性的以及具备其他一些优良性能的新型显影物质。

1940年,在英国“依尔福”公司的实验室中,曾经研究过杂环有机物质(1-苯基-3-羰基邻二氮茂)的显影性能,过了几年,该物质乃以商品名称“菲尼冬”为名开始行销于市。近年来,从

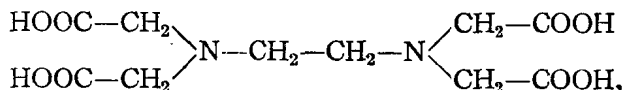
文献中可以看出,菲尼冬在米吐尔对苯二酚显影液中,作为米吐尔的代用品,正得到越来越广泛的运用。

无机物也受到了相当的注意,并曾试验过一系列的无机显影物,如原子价可变的各种金属盐类。其中钒盐表现了优良的效果。

下面,就无机显影物、有机显影物、显影剂和其他一些与显影有关的问题加以叙述。

无机显影剂

无机显影剂重新开始得到实际的应用,其原因,如文献^[1]所述的那样,主要有以下几个方面:1)制定了显影剂新配方及较之旧法更为完善的新显影方法;2)无机显影剂比普通有机显影剂的价格便宜;3)可以建立简单的连续式显影过程,同时可以通过电解再生法把用过的显影液还原到原液状态。在铁盐当中,主要是采用两价铁的硫酸盐(FeSO_4)。但是,目前可以取用四醋酸乙二胺的钠盐作为络合物质来代替旧配方中的草酸钾。四醋酸乙二胺的分子式为:



从式中可看出,它是四价酸。因此,可能形成它的单、二、三和四取代的钠盐。二和四钠盐已用到显影剂中,我们在下文里将分别标示为四醋酸乙二胺- $\text{H}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (盐与两个水分子结晶)和四醋酸乙二胺- Na_4 。

含有四醋酸乙二胺钠盐的铁显影剂,最早是于1951年为日

姆闊夫斯基 (Ржимковский) 所推荐^[1]。該显影剂系由以下成分
的两种备用液(A 和 B)組成:

A 液

稀释的氨液(比重为 0.91, 1 份加 9 份水).....	525 毫升
四醋酸乙二胺- $\text{H}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	140 克
水	加到 1 升

B 液

二价铁的硫酸盐	300 克
水	加到 1 升

配制工作液时, 把 3 份 A 液和 1 份 B 液混合即成。这种显影液的 pH 值大約为 6.0 左右; 它的效速緩慢, 但是沒有灰雾。增加显影剂中氨的濃度, 可提高它的效速, 但灰雾也有所增加。

1952 年拉师 (Раш) 和拉謝尔 (Расел)^[1] 推荐了以下的显影剂配方:

二价铁的硫酸盐	15.2 克
四醋酸乙二胺- $\text{H}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80.7 克
水	加到 1 升

以上是工作液的成分, pH 值为 3.5。

把这两种显影剂加以比較, 可以看出它們的差异。第二种药剂的酸性比第一种高 (pH 值相应为 3.5 和 6.0)。第一种工作液中的 FeSO_4 濃度大約为 0.5 克分子/升, 而

$$\frac{\text{四醋酸乙二胺}-\text{H}_2\text{Na}_2}{\text{FeSO}_4}$$

的比值大約为 1.4。第二种药液中的 FeSO_4 濃度仅为 0.1 克分子/升 (比第一种小 5 倍), 而相应的比值則等于 5.3 (即为第一种的 3 倍)。文献中的数据說明, 新型的显影剂比草酸铁显影剂稳定, 并且适合各种类型的照相乳剂显影使用。

远在 1905 年就发现,三价的钛盐是可以利用的,但是,长期以来,没有就这种可能性进行过尝试。钛显影剂的配方,是苏联发明家波达波夫(Потапов)于 1931 年推荐的^[2]。

三价钛硫酸盐	30 克
草酸钾	50 克
酒石酸钾钠	10 克
柠檬酸钾	5 克
溴化钾	0.1 克
水	加到 1 升

然而,这个显影剂没有得到实际的应用。

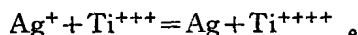
过了一些时候,日姆阔夫斯基注意了钛显影剂^[3]。他在 1948 年公布的文章中指出,把 $TiCl_3$ 液和草酸钾浓缩溶液混合,就能配得实际可用的钛显影剂。日姆阔夫斯基还阐明,把有机染料碱性槐黄加到草酸钠显影剂中,就可显著提高它的显影能力,使它在性能方面接近于著名的配方,如柯达 D-16 或阿克发 -21。此外,加入碱性槐黄,还可把草酸钠显影剂由纵深显影剂变为表面显影剂。

日姆阔夫斯基推荐的最后配方成分如下:

三氯化钛($TiCl_3$)	6.3 克
草酸钾	28 克
溴化钾	1.7 克
碱性槐黄	0.08 克
水	加到 1 升

这种显影剂可以通过电解方法使之再生。

钛显影剂显影的动力是其中的三价钛离子,它的显影化学本质可用下式表示:



然而，应当注意，显影时生成的四价钛离子(Ti^{++})具有强氧化作用，能够漂白银；在显影过程中生成的 Ti^{++} 离子被草酸钾或四醋酸乙二胺- Na_4 结合为络合物。

哈埃斯特(Хайст)、金格(Кинг)、拉师和克拉伯屈里(Краб-три)于1956年^[3]详细地研究了钛显影剂中的各种成分的影响，并且确定使用这种配方显影柯达5302型微粒正片时的最佳成分如下：

三氯化钛(20%溶液)	75 毫升
四醋酸乙二胺- Na_4	100 克
醋酸钠	20 克
溴化钾	4 克
水	加到 1 升

药液的 pH 值用盐酸调至 4.0。加醋酸钠作为缓冲剂，不会影响显影剂的照相性能。这样的钛显影剂和通用的正性显影剂 D-16 差不多。二者相比，可以看出，钛显影剂的灰雾略高，感光度高到两倍，而反差和特性曲线的形状与 D-16 显影剂的类似。在药力的消耗方面，钛显影剂比 D-16 快，因为它在空气中会迅速氧化。关于这种显影剂冲洗底片的情况，没有作过试验。药力衰竭的钛显影剂，可以通过锌或锡的还原槽用电解法予以再生。

无机显影剂中，最有用的是钒显影剂。它的显影动力是两价的钒离子 V^{2+} 在显影过程中氧化为三价的离子：



最初尝试利用钒盐作为显影物质的，是上世纪末叶法人留米埃尔(Люмьер)兄弟。他们使用一种最便宜和稳定的钒化合物，即五氧化二钒(V_2O_5)，用锌把它在酸性溶液中还原。不久发现，药力衰竭的钒显影剂可以通过锌加工予以再生。不过，钒

显影剂在当时还是没有得到实际的应用，主要因其药力衰竭迅速。

后来，钒显影剂又受到注意。从1949年起，法国化学家罗曼 (Роман) 公布了几项研究工作，指明这种药剂具有实际应用的效果^[4]。他还证明，最合适的原始化合物，和以前一样，仍然是五氧化二钒 (V_2O_5)，并推荐了各种化药法及在溶液中还原为二价钒的方法。罗曼发现，如果把40克的 V_2O_5 溶解在320毫升48%的氢溴酸 (HBr) 里，加水到1升，然后，电解这个溶液，电解的规范和时间应保证使溶液中除含有 V^{2+} 离子以外，还残留大约10%的 V^{3+} 离子，此时，便可得到良好的结果。用上述方式还原的显影剂，其成分如下：

VBr₂0.4 克分子/升
VBr₃.....0.04—0.05 克分子/升
HBr1.4 克分子/升

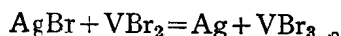
使用这种显影液进行显影正片或负片的试验，都获得了良好的效果。表 I·1 所列，是使用这种显影剂和实际应用的两种普通显影剂 (D-16 和 D-76d) 所得结果。

钒显影剂与 D-16 和 D-76d 显影剂的试验结果比较^[4] 表 I·1

感 光 材 料	显 影 剂	显影时间	t °C	感 光 测 定 指 数		
				D ₀	S	γ
微粒正片	D-16	15分钟	20	0.05	42	2.40
	钒显影剂	20秒	15	0.03	39	2.30
翻印用正片	D-76d	15分钟	20	0.03	1.8	1.55
	钒显影剂	5 秒	15	0.02	1.9	1.65
微粒负片	D-76d	15分钟	20	0.05	2300	0.75
	钒显影剂	20秒	15	0.10	2200	0.75

从表中看出，钒显影剂所表现出的照相指数，和一般实际使

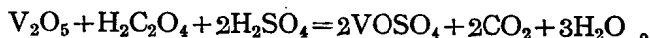
用的显影剂所表现出的大致相同，但是效速要快 45—180 倍。除了显影速度极大以外，钒显影剂还另有方便之处，即其活力可以通过电化学还原保持在固定的水平上。显影液由显影机流到电解器，再由电解器流回显影机，电化学还原就是通过这样连续循环实现的；阳极上损失的 Br^- 离子由显影反应时从感光层析出的 Br^- 离子予以补偿：



必要时， HBr 浓缩液可由专用的储液槽连续补充到显影液中。

柯达公司的实验室对于钒显影剂作了进一步的研究，并制定了显影过程的工艺规范^[5]。

还在很早就曾发现，溶解五氧化二钒的最好方法就是将其溶解到草酸的浓硫酸溶液中。进行这种方式的溶解时，草酸能把钒还原成四价的钒，其中的碳酸气是副产物，反应式如下：



五氧化二钒溶解以后，再根据显影配方加入一定数量的酸，把药液稀释到必要数量，加以电解，在电解过程中，四价的钒在阴极上还原成二价的，其中一部分还原成三价的。

曾经找出，用来电解的性能最为理想的显影剂，应当具有以下成分^[5]：

五氧化二钒 (V_2O_5)	40 克
HBr (48% 的溶液)	68 毫升
硫酸 (96%)	68 毫升
水	加到 1 升

(为溶解 V_2O_5 ，需要 28 克草酸)。

以上显影剂供显影微粒正性电影胶片使用。这种胶片显影