

制版照相化学原理

沈斌仁 编



上海印刷学校

前 言

《制版照相化学原理》一书自1957年写成到1966年文化大革命以前，曾作为上海印刷学校平版照相制版与凸版照相制版专业教学用书。1966年上半年本书按修改稿又重新印刷。由于众所周知的原因，未能成书，原稿和书版也全部散失。

1978年我校复办，只得重新编写。在近年来国内外印刷技术突飞猛进的情况下，脱离专业教学十二年之久的我是否还能胜任？在领导的关怀信任、其他老师的支持帮助和各地历届毕业校友的期望勉励下，我只有奋起直追，努力迎头赶上，为复校尽自己一分力量。可惜手头没有比较新的参考资料，也缺乏实验条件，希望以后会有机会容许我作进一步修改。

感谢上海印刷技术研究所的有关同志为我校抢救和保管了大部分的外文图书资料，其中有我编写本书的一些参考书：照相过程理论（美 C. E. K. Mees）、棉胶湿片过程（英 Arthur Payne）、棉胶照相法（德 J. M. Eder）、照相的理论与实际（法 L. P. Clerc 英译本）、实用应用照相术（R. V. Dent）、照相化学（法 P. Glafkides 英译本）、照相过程（美 J. E. Mack）照相化学教本（英 D. H. O. John）、照相原理与实际（美 C. B. Neblette）写真及印刷材料化学（日长冈富百）、写真化学（日菊池真一）、现象之理论与实际（日菊池真一）等书。因此得以依照过去修改本书内容编写以应急需。

褚斌仁

1980年4月

目 录

第一章 概论	1—9
第一节 照相的发明	1
第二节 棉胶照相法	3
第三节 明胶干片照相法	6
第四节 照相在印刷制版上的应用	7
第二章 棉胶湿片的制造	10—42
第一节 硝化纤维素	10
第二节 棉胶	13
第三节 碘剂	17
第四节 碘棉胶的成熟	23
第五节 玻璃的准备	25
第六节 硝酸银水溶液	28
第七节 硝酸银水溶液浓度的测定	36
第三章 棉胶湿片的照相过程	43—69
第一节 湿片曝光	43
第二节 湿片显影	45
第三节 湿片定影	51
第四节 湿片加厚	54
第五节 湿片减薄	61
第六节 湿片黑化	64
第七节 浇保护液和剥膜液	65
第八节 湿片干用(拷版)	67

第四章 棉胶湿片的故障	70— 83
第一节 棉胶湿片的适宜工作条件.....	70
第二节 灰雾.....	71
第三节 砂眼.....	74
第四节 黑点.....	75
第五节 图影淡薄不黑.....	76
第六节 图影不匀、有条纹、花纹.....	79
第七节 发黄.....	82
第八节 棉胶膜破裂或脱落.....	83
第五章 明胶干片的制造	85—120
第一节 片基.....	85
第二节 明胶.....	91
第三节 乳剂制造配方举例.....	99
第四节 配料.....	104
第五节 乳化.....	108
第六节 物理成熟.....	111
第七节 凝固和水洗.....	112
第八节 化学成熟.....	114
第九节 涂布和干燥.....	119
第六章 明胶干片的性能	121—157
第一节 明胶干片的构造.....	121
第二节 明胶干片的感色性.....	127
第三节 密度和特性曲线.....	137
第四节 感光度.....	142
第五节 反差性.....	149
第六节 宽容度.....	151
第七节 解象力.....	153

第八节 灰雾密度与最大密度·····	155
第七章 曝光和潜影·····	158—176
第一节 潜影的本质·····	158
第二节 卤化银颗粒·····	162
第三节 潜影的形成·····	166
第四节 曝光的一些特殊效应·····	170
第八章 显影(一)·····	177—224
第一节 显影的本质·····	177
第二节 无机显影剂·····	182
第三节 有机显影剂·····	185
第四节 显影剂的氧化还原电位·····	193
第五节 显影剂与卤化银的反应·····	197
第六节 加速剂·····	200
第七节 保护剂·····	206
第八节 灰雾与抑制剂·····	210
第九节 显影过程中的一些问题·····	215
第九章 显影(二)·····	225—249
第一节 普通显影液·····	225
第二节 快速显影·····	227
第三节 两液显影·····	228
第四节 高温显影·····	230
第五节 低温显影·····	233
第六节 高反差显影·····	234
第七节 微粒显影·····	236
第八节 物理显影·····	239
第九节 逆转显影·····	242
第十节 减感显影·····	246

第十章 定影	250—282
第一节 定影的目的和定影剂	250
第二节 定影的化学变化	254
第三节 简单定影液	259
第四节 酸性定影液	260
第五节 酸性坚膜定影液	262
第六节 快速定影液	266
第七节 影响定影速度的因素	267
第八节 定影液的陈旧	269
第九节 定影液中银的回收	272
第十节 水洗	276
第十一节 干燥	280
第十一章 加厚	283—301
第一节 加厚的目的和方法	283
第二节 银盐加厚法	285
第三节 铬盐加厚法	286
第四节 酞加厚法	289
第五节 汞盐加厚法	291
第六节 铜盐加厚法	296
第七节 铅盐及铀盐加厚法	298
第八节 染料加厚法	300
第十二章 减薄	302—318
第一节 减薄的目的和方法	302
第二节 铁氰化钾减薄法	304
第三节 高锰酸钾减薄法	306
第四节 碘减薄法	307
第五节 铁盐减薄法	308

第六节	过硫酸铵减薄法	310
第七节	再显影减薄法	311
第八节	其它减薄法	312
第九节	腐蚀修版法	314
第十三章	彩色片	319—346
第一节	多层彩色片的构造	319
第二节	彩色显影与成色剂	321
第三节	彩色显影剂	325
第四节	彩色显影液	328
第五节	彩色显影应用的其它溶液	331
第六节	彩色负片的冲洗	334
第七节	彩色正片的冲洗	336
第八节	彩色印象纸的冲洗	337
第九节	彩色反转片的冲洗	339
第十节	外式彩色反转片的冲洗	342
第十一节	制版用彩色蒙片	344

第一章 概 论

第一节 照相的发明

人们很早就知道光能引起物质的变化，例如有色物质的褪色、植物对光的敏感。中世纪的炼金术士经常调弄金属与其它化学物质，无疑会有人曾经制成过硝酸银，甚至可能制成过氯化银；因而也很可能观察到这些银盐变色的现象。有些天然矿石中含有氯化银，也曾使人注意到银盐变色的现象。然而银盐变色的原因是什么，却还没有找出来。

在十七世纪发现了银盐变色是由于受到光线的照射。又更进一步发现氯化银在受光变色的同时发生化学反应，分解放出氯气而变为金属银。也知道了不同颜色的光线对氯化银的作用不同。十八世纪初人们尝试了用硝酸银和氯化银作为感光材料，把暗箱里的物体影象拍照下来。但是这样得到的影象不能长久保存，因为没有感光变色的氯化银在保存期间也能受光而逐渐变色。同时，为了取得这种影象还需要长时间的曝光，而且所得的影象还是阴图。

早年的发明家们还试用了银盐以外的许多感光性物质，来寻求更好的照相方法。1822年倪斯用沥青溶解在熏衣草油中，流布在石版或金属版上，干后装入暗箱。曝光以后，受光部分的沥青失掉可溶性而留在版面，未受光部分的沥青则可以用熏衣草油洗去，由此得到可以久存的影象。但是这种方法需要在

强光下曝光 6 ~ 8 小时，所得影象平而缺少细部，因此实际上没有多大价值。

1839 年达革勒发明银版照相法。他用银质或铜质镀银的底版，熏以碘的蒸汽，使版面生成碘化银感光层。然后把这样的底版装入暗箱曝光。曝光以后，又把底版移入下盛有汞的金属盘的箱子里，一面在盘下加热，使汞变为气体。气体汞附着在版面上曝过光的地方，使影象显现出来，附着的程度与曝光的程度成正比。最后用适当的溶液除去版面上未受光的碘化银，就能得到极好的影象。光亮部分为浅色的汞，阴影部分为深色的银，虽然左右颠倒，但所得的却是阳图。

银版照相法可以认为是比较完善而且具有实用价值的第一种照相方法，盛行在欧美各国十余年，直到棉胶湿片照相法兴起以后才过时。最初银版照相法需要在晴朗的阳光下曝光 10 至 20 分钟，但一年以后用氯、溴和碘的混合物代替单用碘的方法，使版面生成氯化银、溴化银和碘化银，便大大减少了曝光所需要的时间。再过一年，一种快速的人象照相镜头的发明更把曝光时间缩短到数秒钟。起初达革勒把用汞蒸气显影以后的底版放在浓氯化钠溶液中煮沸，使得未受光的卤化银溶解而达到定影的目的。后来才改用硫代硫酸钠来定影。

塔尔波特在与达革勒的同时也研究了照相，并且取得了巨大的成就。他起初是用氯化银作为感光材料，但后来又发现如果把纸浸入硝酸银水溶液，取出后趁湿曝光，感光度比纯用氯化银更为增大。他又发现食盐浓溶液可以溶解未感光的氯化银而使影象长久永存。

后来塔尔波特又进一步把纸先用硝酸银溶液浸湿，晾干后再浸入碘化钾溶液，使纸面上生成碘化银作为感光材料。在曝光之前再用没食子酸和硝酸银的溶液处理，以增加感光度。曝

光以后在纸面上看不见影象，必须再用没食子酸和硝酸银的溶液处理，影象方才会逐渐显现出来。最后再用硫代硫酸钠定影。在这样得到的阴图底片上涂蜡或油，使之具有一定的透明性，然后复盖在另一张经过同样处理的感光纸上面曝光、显影和定影以后，就可以晒出阳图象片。这样，塔尔波特就把照相的曝光时间缩短，先使底片上生成潜影，然后再用显影的方法显出影象。同时他也是第一个提供了从一张阴图底片翻晒出多张阳图象片的做法。

塔尔波特把他发明的这种照相法叫做美色法，在当时与银版法一同流行于世。美色法的影象不象银版法那样清楚分明，但具有的优点是价格低廉，又可以从一张底片翻晒多张同样的象片。

第二节 棉胶照相法

从银版法和美色法证明金属版和纸做感光材料都不够理想，人们开始试用其它材料作卤化银的支持体。曾经有人想用油布或薄铁皮来代替昂贵和笨重的银版，未得成功。又有人用玻璃和清漆、玻璃和蛋白、以及玻璃和蛋白牛奶等来支持卤化银用为照相底片，但效果也都不好。又有人将碘化钾溶入蛋白溶液，涂布在玻璃版上，然后再浸入硝酸银水溶液，等待反应完毕后取出用为照相底片。直到1850年阿丘尔发明了棉胶湿片照相法，用玻璃和棉胶作为卤化银的支持体，为照相历史写下了新的一页。这种照相法是那么完美优越，当时立即就得到推广应用，打倒了原有的其它种种方法。

棉胶湿片照相法的感光底片是由照相者临时制成的。将玻璃片洗涤干净，浇上接合液，干后再涂布含有适量碘化物与溴

化物的棉胶。等棉胶开始凝固时，将玻璃片浸入硝酸银液内，让硝酸银和片上的卤化物相互作用，在棉胶膜内生成卤化银，同时生成的可溶性硝酸盐则溶入水内。然后将做好的底片取出沥去余液，趁湿时放入暗箱中曝光。曝光时间无论如何长久，所得到的也只是潜影而不是可见的影象。以后再用含有硫酸亚铁还原剂和酸的抑制剂的药液来显影。显影剂使膜面的硝酸银还原成为金属银，并以微粒接受光部分曝光量的大小沉积在底片上面，构成影象。这样的显影叫做物理显影。水洗以后，用能溶解卤化银的氰化钾或硫代硫酸钠溶液定影。这时玻璃片上的银质影象用透射光看起来是不透明的，但用反射光看起来却呈白色，尤其是在衬着黑色背景的时候。定影及其以前的过程都必须在橙红色灯光下进行。定影以后，再经过加厚、减薄和黑化等步骤，就得到成品。棉胶湿片必须在底片表面湿润的状态下才有充分的感光性。如果曝光前底片表面已经干燥，或者另外用水洗去了附着在底片表面的硝酸银溶液，感光性就大部分丧失。

从图1-1和图1-2可以看出，对于到处旅行为人照相的工作，湿片的装备是非常沉重不便的。故此后来又有人研究如何防止湿片表面干燥。有人在玻璃涂布碘棉胶以后，再涂布一层蛋白或明胶溶液，等待干燥以后再浸入硝酸银溶液，最后再经水洗、干燥，便能存放较长久而仍可以使用。显影的时候另外再浸硝酸银溶液。这是由于蛋白或明胶代替了硝酸银液起吸收卤素而增强感光性的作用。后来又有人从换用增感剂的办法着手。先照常法涂布碘棉胶，浸入硝酸银溶液，使版面生成感光银盐。然后用水冲洗版面，把多余的硝酸银冲洗干净，再用10%丹宁溶液处理。烘干以后就可以贮存待用。显影时必须再在显影液中另加硝酸银，其过程与棉胶湿片相似。



图 1-1



图 1-2

1864年出现了制备棉胶乳剂的方法，做成的底片可以在干燥以后应用，因此叫做棉胶干片。先在棉胶中加入溴化物，然后再将硝酸银的乙醇溶液倒入溴棉胶。这样做成的乳剂里面含有不溶于醇醚混合液的溴化银微粒和其他可溶于醇醚混合液的硝酸盐类。为了除去这些可溶性的盐类，可以先将溴化银棉胶涂布在玻璃上成为薄层，干燥后用水充分洗涤，再度干燥以后，重新用醇醚混合液溶解，再涂布在玻璃上，干燥后便可以贮存待用。如果在棉胶乳剂中加入不同的色素，还可以用来作为照相分色之用。棉胶干片继湿片之后发明，曾经在照相界盛行一时，但自从明胶干片发明以后，棉胶干片的应用范围日益狭小，以至完全废除不用。它的主要缺点是制造麻烦，感光度却比湿

片更低。

第三节 明胶干片照相法

棉胶湿片和棉胶干片照相法的发明成就虽然很大，比起从前其他种种方法向前跨越了一大步，但还是有许多不便利的地方。人们进一步研究用别种物质代替棉胶。1871年马多克采用明胶代替棉胶作为卤化银的支持体，利用与棉胶干片类似的方法制备照相底片。但在当时看来，除了可以摒弃乙醇与乙醚而改用水为溶剂之外，似乎没有多大的好处。象市场上有棉胶乳剂出售一样，当时也有一种明胶乳剂出售，用者可以拿来浸水加温化开后，涂布在玻璃片上做成底片应用。

后来又经过许多人的研究，发现溴化银明胶乳剂在制造过程中，如果加以保温、煮沸或加氨水处理，可以把感光度大大提高。从1880年起，感光快速的明胶干片就充斥在市场上，三四年以后就完全取代了棉胶湿片和棉胶干片的地位。

由此以后，人们在提高感光材料的感光度、感色性方面又做了许多研究，相继发明了感光度更高和更能正确表达物体色调的正色乳剂，全色乳剂以至于彩色乳剂。照相的应用日渐广泛，照相的技术和理论也日渐进步了。

现代的明胶干片是将在明胶中由硝酸银和卤化物互相反应而生成的乳剂涂布在适宜的支持物上而得。这种感光乳剂曝光时没有生成可见的影象，除非经过很长时间的曝光以后，乳剂才从原来的微黄色略微加深一些。明胶干片和棉胶湿片一样，曝光后生成潜影，必须经过显影液的处理才能显现影象。显影液的主要成份显影剂是选自化学药品中的一种还原性物质。显出的影象是由直接从受光的卤化银还原而得的金属银所构成。

这样的显影与棉胶湿片的显影不同，我们把它叫做化学显影。化学显影所得的银粒通常是细小成簇的黑色微粒，在一定限度内保持原来乳剂晶体的外形。水洗以后，用能溶解溴化银的物质除去底片上未曝光部分的卤化银，通常用硫代硫酸钠作为定影剂。最后再充分水洗以除去可溶性的盐类，干燥后即成阴图底片。

第四节 照相在印刷制版上的应用

按照印版印刷部分与空白部分的高低不同，可以把印刷分为凸版印刷、平版印刷与凹版印刷三种。不论那一种印刷都不可缺少印版，因此制版是印刷行业中的一个重要环节。

有各种各样的制版方法：例如凸版制版，可以用手工排字、机器排字、手工雕刻、电子雕刻等方法。但是利用照相、晒版、腐蚀这样一套过程来制作成的凸版，可以把单色或彩色的线条文字或连续色调的原稿复制成为单色或套色的锌版和铜版。线条文字原稿用照相制版时逼真而不致走失原样；连续色调原稿用照相制版时可以利用加网屏的方法制成由许多大小网点组成的印版，使得原稿的浓淡层次借着印出来的大小网点表现出来；彩色原稿用照相制版时可以利用明胶干片感受通过滤色片透过来的原稿影像制成分色底片，由这些分色底片再通过翻拍为阳图底片与网点阳图底片，再晒制各色印版，用三色或四色套印把原稿的彩色复制出来。

凹版制版最早只有雕刻法，用线条的疏密和粗细来表现原稿的浓淡层次。自从照相术发明以后，在凹版制版中也采用了照相制版法，利用照相、晒版、腐蚀的过程把单色或彩色的线条文字原稿和连续色调原稿制成用网点深浅大小来表现层次的

凹版。

平版制版也有多种多样的方法，但手工制版和转写制版已经淘汰，大都应用照相制版法。平版照相制版经常复制的原稿是各种美术画稿和照相作品，当然也能复制单色线条文字的原稿，经过照相、修版、晒版等步骤而制成可供印刷的蛋白版、平凹版或预制版。近年来更发明了照相排字法，应用感光材料依照原稿把文字选出来逐个拍照制成原版，然后再晒制可供平版印刷的印版。

制版照相在将彩色原稿拍照为分色底片时必须应用全色明胶干片，其他如拍照单色或加网屏翻拍阳图底片等可以应用特制的制版明胶干片或者自制的棉胶湿片。照相底片不符合要求时，可以进行加厚或减薄处理，也可以局部减薄或用手工修正以矫正之。如果需要将影像左右倒转，可以在拍照时加三棱镜，或在拍照以后剥膜反转。施行剥膜还可以把许多块小版拼成大版以便同时印刷。由原稿第一次拍照所得的分色底片往往还需要再经过翻拍，因此在翻拍的过程当中就可以容许进行加网、修版，放大缩小等工作。利用逆转显影法得到与原稿黑白相同的阳图底片，可以省略一道翻拍手续，但除非应用适宜的照相乳剂和细致的操作手法，不容易获得良好的效果。为了修正色调有时还要进行蒙版处理。蒙片是用明胶干片翻拍而得，同样经过显影定影等过程。

由此可见，制版照相主要是利用棉胶湿片与明胶干片拍照制成阴图底片或阳图底片，经过修正以后供给晒版时作为原版之用。制版照相并不应用印象、放大、着色等过程，但却常用黑白象片、彩色象片、彩色透明正片、彩色透明负片等作为复制原稿。棉胶湿片反差大、密度高、解象力良好、容易加厚及减薄、价格低廉、尺寸随意，因此应用很广。棉胶湿片干用作

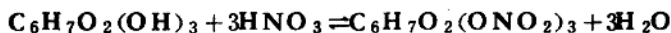
为拷贝也很普遍。棉胶干片则已完全淘汰。明胶干片应用简便，掌握容易，因此除了分色照相早已完全应用明胶全色干片以外，翻拍阳图底片与阴图底片以及拍照单色原稿等也逐渐趋向于废除棉胶湿片而改用明胶干片。近年来彩色照相逐渐普及，制版工作上除了大量采用彩色照相原稿之外，也已经开始利用特制的彩色蒙片来纠正分色误差。

第二章 棉胶湿片的制造

第一节 硝化纤维素

棉胶俗名罗甸，是由硝化纤维素溶于乙醇与乙醚的等量混合溶剂中所成的透明胶状液体。液状棉胶中的溶剂挥发以后，留下成为薄膜的固体棉胶。浇有接合液的清洁玻璃片涂上薄层棉胶，干后变为极薄、均匀、坚牢而透明的棉胶膜，可以用来作为湿片照相感光银盐的支持体。

硝化纤维素是纤维素的硝酸酯，可由纤维素经硝酸、硝硫酸或硝磷混酸处理而得。化学反应如下：



当纤维素中的全部羟基完全被取代时，生成含氮量14.14%的三硝基硝化纤维素。取代两个羟基时，生成含氮量11.13%的二硝基硝化纤维素。取代一个羟基则生成含氮量6.77%的一硝基硝化纤维素。

制造硝化纤维素时，由于酸的成分、温度、含水量以及处理时间的长短等因素的变化，可以得到含氮量多少不同的产品。通常把含氮量在12.5~13.6%的叫做高氮硝化纤维素，又叫火棉；含氮量在10.0~12.5%的叫做低氮硝化纤维素，又叫硝棉。硝棉中含氮量在10.7~11.2%者用于塑料工业制造赛璐珞；含氮量在11.2~11.7%者用于制造电影片、照相软片、X射线片、玩具、眼镜架；含氮量在11.8~12.3%者用于制造喷漆、人造