

照相化學概論

改訂一版

林余 啓成 昌添 著

美術印刷技術叢書 3B

10870

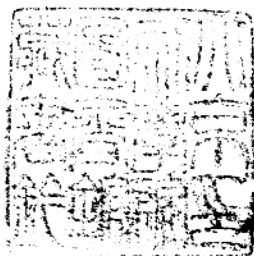
TS813.3

5

照相化學概論

改訂一版

林余 啓成 昌添 著



美術印刷技術叢書 3B

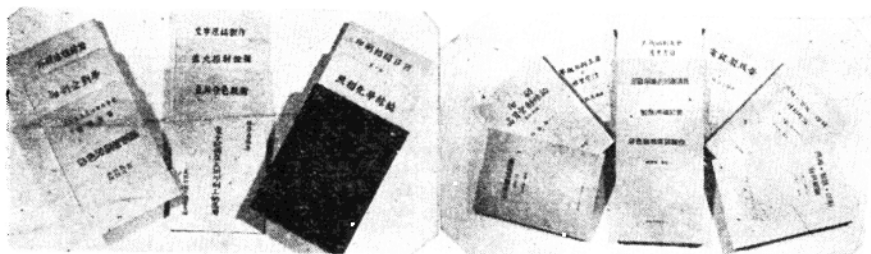
員工在職訓練必備
在學學生進修必須

之「印刷叢書」出版了

※即時供應※

印刷叢書第一輯

印刷叢書第二輯



※ 美術印刷技術叢書第三輯預告

- | | | |
|----------|------------|------------|
| ① 平版製印綜論 | ② 印刷工廠設計管理 | ③ 原稿色調修正技術 |
| ④ 彩色製版技術 | ⑤ 彩色照相製版技術 | ⑥ 光電製版綜論 |
| ⑦ 彩色照相概論 | ⑧ 照相感光材料 | ⑨ P S 版製印論 |
| ⑩ 裝訂概論 | | |

印刷資料中心
服務處

臺北縣板橋公園
國立臺灣藝術專科學校美印科

電話：966136 • 966137

照相化學概論

改訂一版

美術印刷技術叢書 3B
總經銷：五洲出版社
經銷者：全省各大書局



合著者：林啓昌 余成添
發行人：丁 廌 庶
發行所：五洲出版社

照相化學概論

目 次

第一篇 林啓昌執筆

第一章 照相術的發達

第一節 照相術的起源.....	1
第二節 照相化學的研究概況.....	10
一、初期的照相化學.....	10
二、日本照相化學工業概況.....	11
三、照相感光材料之原料及其動向.....	12
四、感光材料性能及其動向.....	14

第二章 照相的種類

第一節 照相的種類.....	16
第二節 照相的應用.....	17

第三章 照相光化學反應

第一節 銀鹽之變色.....	23
第二節 光化學反應與逆反應.....	24
一、第一次光化學反應.....	24
二、逆反應與回退現象.....	26
第三節 感光核的存在.....	29

第四節 潛影的形成.....	30
第五節 濛霧的產生.....	33
第六節 有潮照相的各種現象.....	34
第七節 電子線及放射線感光原理.....	42
第八節 光電潛影的形成.....	43
第九節 照相用光源.....	48
一、各種光源的發光原理.....	48
二、光源的種類及其選擇.....	49
三、各種照相用光源.....	50

第四章 照相後處理

第一節 露光與顯影作用.....	56
一、露光與溫度的關係.....	56
二、顯影的方式與理論.....	56
三、顯影液的組成與配方.....	67
四、顯影應注意事項.....	97
第二節 定影及其作用.....	99
一、定影作用.....	99
二、定影液配方.....	106
三、水洗乾燥的作用.....	109
第三節 加厚與減薄處理.....	112
一、加厚處理.....	112
二、減薄處理.....	116
第四節 調色與染色.....	120
一、直接調色法.....	120
二、氧化劑調色法.....	123
三、其他調色法.....	125
四、染料調色法.....	127

第二篇 余成添執筆

第五章 照相感光層的構造及其製造過程

第一節 原料概說.....	131
一、照相用白明膠.....	131
二、鹵化銀及其增感.....	141
三、其他原料.....	163
第二節 照相感光層的構造.....	164
一、軟片構造.....	164
二、乾板構造.....	165
三、印相紙的構造.....	166
四、照相乳劑層.....	166
第三節 照相感光材料之製造.....	170
一、照相乳劑製造概說.....	170
二、照相感光材料之製造.....	172
三、實驗室乳劑製造簡介.....	177
第四節 各種乳劑介紹.....	182

第六章 照相感光材料的特性

第一節 照相感度測定.....	199
第二節 照相感度測定實例.....	201
第三節 特性曲線與感光度.....	208
第四節 特性曲線製作實例.....	210

第七章 照相感光材料分類

第一節 負片照相感光材料.....	216
一、概說.....	217
二、負片感光材料的構造.....	217

4 照相化學概論

三、負片感光材料製造	218
四、負片感光材料的種類	223
五、負片感光材料後處理	225
第二節 正片照相感光材料	226
一、概 說	226
二、正片感光材料之構造	227
三、正片感光材料的種類及特性	228
四、正片感光材料後處理	233
第三節 彩色照相感光材料	235
一、概 說	235
二、彩色感光材料構造	236
三、彩色感光材料的種類	238
四、彩色感光材料後處理	240
第四節 複照用照相感光材料	251
一、概 說	251
二、複照感光材料的種類	251
第五節 特殊照相感光材料	261
一、概 說	261
二、特殊照相感光材料的種類	261

第八章 照相感光材料之新趨勢

第一節 銀鹽系感光材料	265
第二節 非銀鹽系感光材料	269
第三節 彩色照相感光材料	272
第四節 照相後處理藥品	273

照相化學概論

第一章 照相術的發達

第一節 照相術的起源

一、暗箱

光線經由針孔 (Pin hole) 可得倒立的影像，早在紀元前350年前希臘之哲學家 Aristotle 即有此種發現。

至1214～92年 Roger Bacon 也由實驗中發現，並證實此種現象的存在。

1797年法國之 Leonardo da Vinci 曾以此利用作寫實畫。

總之十六世紀，此種暗箱在意、德已普遍。

至於暗箱前加設透鏡之簡易相機係意大利之 Daniello Barbaro 所發明 (1568年)，並曾發表在透視學雜誌上。

1665年 Zahn 發表利用透鏡、暗箱、檢影板所組成的輕便相機。

故至十八世紀中葉後利用此種攝影箱以描繪影像一事，已相當流行了。

二、銀鹽的感光性

銀鹽因光而變黑之事實早已發現，具體之實驗，始於1727年

2 照相化學概論

Schulze 由實驗證實此事（當時用銀之氯化物）。

1800 年 Wedgewood、Davy 等以硝酸銀塗在紙面將木葉放在上面，經日光照射可生影像。

後來亦有以塗氯化銀之紙照得影像，但迄未有定影之方法，故影像不能保存。

三、定影液之發現

1819 年英人 John Herschel 發現鹵化銀鹽可以硫代硫酸鈉，俗稱大蘇打者溶解，造成日後研究定影液之綫索。

1826 年法人 J. Nicéphore Niepce 利用土瀝青溶於 Lavender Oil 中，流布金屬板或石板上，則於乾後置暗箱內露光 6~10 小時，再以 Lavender Oil 現影，可使影像久存，如更以酸液腐蝕之，並可作為印版印刷，故 Niepce 實為發現定影法之第一人。

1829 年法國之 J. M. Daguerre 在磨光之銅板蒸以碘氣，使形成碘化銀層暗箱中攝影，再以氯氣現影，以硫代硫酸鈉定影。

1835 年 Fox Talbot 以氯化銀紙使用食鹽水定影成功。

1841 年 Fox Talbot 以碘化銀紙用沒食子酸現影，再以硫代硫酸鈉定影，已近似現代照相術之雛型了。

四、玻璃濕板之發明

1847 年 Niepce 以前述之感光紙之底紙透明度不足，改用蛋白與碘化鉀混合液塗玻璃上，乾後浸入硝酸銀液中用以攝影，是為蛋白濕板法。

1851 年英國之 F. S. Archer 發明棉膠濕板法，應用在目前之製版照相上。

五、玻璃乾板之發明

1847 年英人 B. Errard 研究蛋白濕板在乾後仍能攝影至 1871 年英人 R. L. Maddox 利用白明膠（Gelatine）溶於水中，加過量之硝酸銀與溴化鉀，製成溴化銀乳劑，塗在玻璃上成為乾板以行攝影。

剛好 1868 年英人 W. H. Harrison 發明碱性現影液應用此以現影得優良效果。

1873 年英人 J. Burgess 發明乳劑水洗除去可溶性鹽類之方法，使感度上升。

1879 年英人 J. Ansfield 試驗乳劑加熱熟成之方法感度上升。

1874 年英國 Liverpool 乾板公司，製作上述之乾板應市。1879 年之後英、美、德比諸國相繼設廠製造。

六、軟片的發明

1889 年 Eastman Co；感到溴化銀紙攝影後必須剝膜轉貼於玻璃板上，使用不便，故以塞珞珞代之是為軟片之始 其後因其有可燃性改為不易燃之醋酸纖維素基層。

七、增感色素之發現

鹵化銀之感色域只限於青—紫—紫外綫領域，及至 1873 年德國之 Vogel 發現染料可改變其感色性，其後不斷有新發現乃有各種正色、全色乳劑之出現。

八、現影藥的發明

1839 年法國人達給耳（Daguerre）發明銀板照相法，利用汞蒸氣來現影。

1841 年 Fox Talbot 始用沒食子酸為現影液。

1852 年 Scott Archer 用鄰苯三酚 (焦性沒食子酸) “Pyrogallol” 爲現影液。

1882 年發現利用亞硫酸鈉爲氧化抑制劑。

1844 年 Hurrt 發現利用硫酸亞鐵爲棉膠濕版法之現影劑。

1880 年英國之 Abney 發明對苯二酚 (Hydroquinone) 爲現影藥，用途很廣，同年奧國之 Eder 也發現鄰苯二酚 (Pyrocatechin) 也可作現影藥。

1889 年 Anderson 發現氨基苯酚 (Eikonogen) 爲現影藥。

1891 年 Hauff 發明硫酸甲基對氨基酚 (Metol) 爲現影藥，爲目前重要之現影主劑。

1892 年發明二氨基酚 (Diaminophenol) 俗稱 Amidol。

1896 年發明對苯二酚 (Ortol) 此爲 HQ 與甲基鄰氨基酚 (Methyl-O-Aminophenol) 之混合物。

1898 年發明 Adurol 即爲一氯對苯二酚 (Monochlorohydroquinone)。

1903 年 Lumiere 兄弟發明 HQ 與 Metol 之混合物 Metoquinone。

1913 年又發明 Chloranol 此爲 HQ 與甲基對氨基酚 (Methyl-*paraminophenol*) 之混合劑。

1906 年發現磷酸三鈉可加入作爲微粒現影藥之組成成份。

1898 年發現丙酮及甲醛也可以應用爲現影劑，前者今已不用，後者今已應用於製版上。

1889 年 Mawson 發明使用硫酸氫鉀與硫酸氫鈉爲氧化抑制劑。

1946 年發明含硼砂之微粒現影液。

九、銀鹽印相法之發展

1841 年英人 Talbot 擬將攝影負片晒印於紙上以便製得陽像，試以適當紙浸入弱酸性液內，乾後再浸入硝酸銀內數分鐘，乾後用以印相，以大蘇打定影以得陽圖。

1849 年 Le Gray 發明以氯化銀代硝酸銀色調更為明顯。

1850 年 Le Gray 採蛋白粉紙先浸於鹽液，次塗以硝酸銀液，實為銀鹽印相紙之改進。

1870 年奧國 Adolphost 發現加入檸檬酸鹽可保持蛋白硝酸銀相紙數月之久，因而可預製大量印相紙。

1865 年 G. Wharton Sipson 以 Collodion 代蛋白，1867 年德國之 Obernetter 發明氯化銀珂羅酊於 1886 年正式由 Liesegang 廠製售。

1866 年 Smith 試製白明膠氯化銀印相紙成功，至 1882 年由 Abney 設廠製造，不數年英、德、奧、法、各國均開始製造。

上述均為不須現影之直晒式印相紙（P.O.P. 印相紙）亦即印相紙覆於底片下露光立出現陽圖。

1874 年英國利物浦乾片公司，始用溴化銀白明膠乳劑製印相紙，於是感光後必須現影、定影，始建立完美之印相法，不久歐美各國均製造供應市面。

1883 年 Eder 製氯溴化銀白明膠印相紙，此種印相紙晒印可得柔和之畫像，目前之印相紙即為此種。

十、鉻鹽印相法之發明

1839 年英人 M. Ponton 發現以鉻酸鹽塗於紙上乾後可以感光，至 1858 年 A. Poitevin 以重鉻酸鉀混合染料及白明膠製印相紙，可晒印但不夠理想。

1864 年 Swan 製轉寫感光膠紙，利用重鉻酸鉍與顏料混入白明

膠中塗之以行晒印。

至 1873 年完成臭素印相紙 (Ozotype print paper)，1905 年發展為溴素印相紙 (Ozobrome print paper)，1919 年 H. F. Farmer 改良成為碳溴素印相紙 (Carbro print paper)。

十一、製版照相法的發明

A. Poitevin 發明重鉻酸銨白明膠感光液塗於金屬版上，乾後於負片下晒印，再水洗現影，已感光部分硬化殘留，可吸附油墨反撥水份，未感光部份膠膜可溶於水吸收水分反撥油墨，利用平版印刷法印刷。

1855 年法國之 Gamier 及 Salmon 發明碳粉現影法。此即為利用 Poitevin 之重鉻酸銨白明膠感光液於露光後，浸入水內，於未感光部份可以溶於水時立即取出，塗佈碳粉，於碳粉黏着於未感光部份得陰圖。此稱為碳粉法。

十二、照相機之發明

1816 年 Nicephore Niepce 發明之攝影機為 6×6 吋之木箱，前置一滑筒安置透鏡而已。

其後 Daguerre 所製者為兩個木箱，其一略大，另一略小可以套合滑動以便調整影像、檢定焦距。後附以檢影板。

1840 年 Voightlander 製造一種可攜帶之攝影機，由兩節金屬筒合成，可滑動調整焦距。

1850 年～1860 年均用濕板故照相機均笨重。但自從乾片問世後，袖珍型及手提式照相機問世，重量也隨着減輕了。

1864 年英人 Thomas Suttan 設計反光式照相機 (Reflex Camera) 檢影板在上方，1864 年改進，對光及攝影由不同之兩種透鏡

分別完成，使用更方便。

1888 年 Eastman Kodak 公司製造第一架捲片照相機。

1860 年法人 Bertsch 設計小型可攝 6×6 cm 濕片照相機。

1865 年英國之 C. P. Smyth 製 2.2×2.5 cm ($1'' \times 1''$) 小型照相機附特種光學透鏡可於平坦區得清晰影像，也可放大為 $10 \times 10''$ 影像仍保持清晰。頗為有價值。

1885 年德國之 Leitz 公司之 Oskar Barnack 設計小型照相機可利用 35% 電影片以行攝影，畫面為 $1 \times 1\frac{1}{2}''$ 因世界大戰延至 1924 年始以“Leica”之名上市，暢銷一時。

其後演進之小型照相機漸漸講究自動對距使用更為簡便，當然攝影透鏡之不斷改良也是促成進步之主要原因，最近更發展成為單眼自動照相裝置之新產品了。

十三、快門之發展

攝影術發展之初期因露光時間較長於透鏡前加鏡蓋以控制露光時間。

後來因感光片之感度增大，露光時間減少有必要在透鏡前設快門，以求精密控制露光時間。

1845 年 Fizeau, Foucault 二氏設計 Guillotine 式及 Dropshutter 式快門。

1860 年發展為 Rotary Shutter，露光時間在 $1/10 \sim 1/25$ 秒之間，但不能變更。

其後發展為鼓翼式快門 (Flap Shutter) 只宜於人像攝影機，但快門不適於短時間的露光，嗣後又發展為風箱式快門 (Bellows Shutter)。

1855 年發明捲簾式快門 (Roller Blind Shutter) 但用途不大。

其後發明焦點平面快門 (Focal Plane Shutter) 速度較為正確。

1882 年發明中間式快門 (Between the Lens Shutter)。

十四、彩色照相

可分為兩類：(A)直接法；(B)間接法

1. 直接彩色照相法

1810 年 Seebeck 發現氯化銀在光線下對彩色略有感光。

1844 年 Becquerel 以 Daguerreotype 作分光感度測定。

1897 年 Lipmann 利用光綫干撓原理以行天然彩色攝影，將無顆粒之蛋白感光膜置平面鏡（塗有水銀）之前露光，然後以弱氰化物定影，即得一與照射在平面鏡之彩色相同而反射在感光膜上之彩色影像。影像柔弱不能複製其後無大發展。

2. 間接彩色攝影法

以色彩學之原色分解與加色原理加以研究成功，1861 年 J. C. Maxwell 首先利用此原理以三原色色溶液為濾色片分別攝成分色負片，又分別利用原濾色片使與分色正片密着投光以再現彩色，因濕板對綠、赤之感度太低未成功。

1869 年 L. D. du Hauron 發表

(1)三色攝影機可一次露光攝取三負片。

(2)三彩色正片重貼玻璃面上利用透過光可看出彩色之再現。

(3)利用碳素印相法以三張彩色負片晒印彩色像片。

(4)網目版法。

1895 年 Hauron 氏發表三重彩色攝影機 Tripack，將三張乾片重疊，兩張乾片間介以 Filter 可以一攝得三負片。詳細看 E. J. Wall 之 “History of Three Color Photography” 一書。

十五、減色印相法

自 Hauron 氏首創炭素減色印相法 (Subtractive Printing Process) 以晒製三色相片後其他方法相繼而起：

- | | |
|----------------------|---------------------|
| (A) 染料法 | (B) 硬度不同之 gelatin 法 |
| (C) Relief gelatin 法 | (D) Dye gelatin 法 |
| (E) 金屬銀鹽法 | (F) 炭溴染料法 |
| (G) 彩色現影法 | (H) 偶氮染料法 |

十六、微細分色法

1868 年 Hauron 氏因感彩色攝影使用 Filter 之不便，試製彩色網目片以代濾色片，此法由無數很小肉眼無法看出之小彩色網目均勻分佈於膠片上形成多色之網點。1894 ~ 1907 年間英、美各國相繼製 Screen Plate 供彩色攝影之用。

1897 年德國之 Liesegang 發明近似透鏡網目法之一，“Lenticular screen process”在感光片上加以“Lenticular screen”以形成小透鏡作用，并藉 Filter 一組，放攝影機前形成影像。

至 1908 年 Berthion 研究本法實用化後取得是項專利權。至 1928 年將專利權專售 Kodak CO.，應用於 Kodak color 上。

Hauron 氏依彩色吸收原理以行彩色攝影，其 Tripack 攝影與目前之 Color film 原理同。後終成為 Mono-pack。

1903 年 J. H. Smith 曾製 Bi-pack。

1909 年 Sforza 設計一種合成三重彩色軟片的方法，製造方法雖不難，但三種負片翻成適當陽像有困難。

1935 年 Mannes 及 Godowsky 製成合成三重彩色軟片“Integral tripack”並出品“Kodachrome”。

1942 年 Kodak 又製合成三重彩色軟片稱為 Koda color 及陽圖

印相材料，此後可複製彩色相片。

Gaspar 博士發明 Gaspar color 係利用三重彩色軟片中之兩層乳劑膠合於支持體之一面，另一層乳劑則膠於支持體之另一面（支持體兩面均塗有不同色感之乳劑），此種 Film 只供商業上彩色電影片陽圖翻照之用。

1936 年德國 Agfa Co，製成三重彩色完全透明之 Agfa color。

其後彩色軟片又將用現色現影法，分為外式與內式兩系，各有陽圖用與陰圖用，已有多種產品。

第二節 照相化學的研究概況

一、初期的照相化學

歐洲在第一世紀有 Pling 發現銀化合物在大氣中可以感光。

第八世紀 Geber 發現硝酸銀能受光變黑之事實。

1556 年 G. Fabricus 發現角狀銀粒及未煉熟之氯化銀 (Silver chloride) 兩者在空氣中可以變黑及蒸發。

727 年 Altdorf 大學之 J. H. Schulze 發現氯化銀在大氣中變黑的原因係因光綫之作用，由試驗並製氯化銀紙曝以日光可獲透空影像 (Stencil image)，但因未用照相機影像不能久存，故此人實為發明攝影法之第一人。

其後瑞典化學家 C. W. Scheele 研究氯化銀之變黑之作用，係氯化銀受光後使銀還原，如受光量愈多，濃度也愈深，此人實為照相化學之創始人。

繼此種研究，英人 T. Wedge wood 與 Humphrey Davy 二氏於 1800 年利用照相機在氯化銀感光紙上形成影像，但因無適當之定影方法故仍不能保存。