

照相卤化银乳剂的稳定性

E. J. 比尔 著

天津感光胶片厂资料室

序

我是在踌躇不决中为这部书写序言的，因为我曾考虑过此书不需要序言。所有从事感光材料稳定性研究的工作者都熟悉比尔博士的著作，而我自己对于这一领域的贡献却是微乎其微的。比尔博士很谦虚，他从不自翊在此学科里起的积极作用，因而留下了这篇序言未写。

稳定性是近十年来照相乳剂工艺获得进展的关键。这一进展以大量研制改进感光度而不影响颗粒增长时有机补加剂为标志。

乳剂工艺师们知道这样的事实，寻找提高感光度的补加剂并不困难，而令人失望的往往是保存性不佳：感光度衰退或较为普通的是无法控制灰雾的增长，从而使初步的改进归于失败。

柯斯洛夫斯基在阿克发公司（沃尔芬）实验室首先发现了贵金属的增感作用，为几经改进的感光度又向前跨进一步作出了贡献。阿克发的工作者们通过比尔发现的氮茛类稳定剂解决了这种增感所必须的稳定作用，而他们使用早期的稳定剂都有降低感光度或至少降低显影速度的副作用。在加入到乳剂里的许多补加剂中，氮茛类稳定剂显得十分重要，因此该类型稳定剂象征着一个很大的突破。

比尔博士不满足于发现这种新型的稳定剂，并同时探索其如何作用。我们感谢他全面地研究了稳定剂的物理化学作用和乳剂中的稳定作用机理。

这部书的内容相当丰富。它系统地概述了感光材料稳定性的各个方面和完整地综述了有关文献。倘若选定一部照相科学和工艺的书籍作为经典著作的话，那么，这就是一部。感光学界将不会有一位严肃的工作者不愿花费一些时间去读一读它。

比尔博士把他毕生的工作记述在这部适时的和最新的著作中。我们祝它成功，并愿它受到应有的赞赏。

W. F. 贝尔格

目 录

序	
第一章 绪 论	1-1
1.1. 卤化银明胶照相乳剂的照相 化学基本原理及其技术术语	1-2
第二章 感光材料在保存期间发生的变 化及其引起的反应	2-1
2.1. 保存期间照相性能的变化	2-1
2.1.1. 放射性物质对感光材料的影响	2-5
2.2. 卤化银乳剂在保存期间的反应	2-6
2.3. 照相乳剂的反常老化	2-10
2.4. 照相乳剂的自然老化和加速老化	2-12
第三章 感光卤化银乳剂的稳定方法	
3.1. 稳定照相乳剂层的间接影响法	3-1
3.1.1. 调整温度对稳定性的影响	3-1
3.1.2. 控制湿度对稳定性的影响	3-3
3.1.3. 改善感光材料稳定性的包装问题	3-4
3.2. 稳定照相乳剂层的直接影响法	3-8
3.2.1. 乳剂制造的稳定方法	3-10
3.2.2. 稳定剂和乳剂稳定性	3-13
3.2.3. PAG 和乳剂稳定性	3-16
3.2.4. 补加剂和乳剂稳定性	3-17

1101429

图书馆藏

3.2.4.1. 无机和有机金属化合物的

稳定作用..... 3-19

3.2.4.2. 有机化合物的稳定作用..... 3-28

3.2.4.2.1. 烃类和卤代有机化合物..... 3-29

3.2.4.2.2. 酚类及其衍生物..... 3-29

3.2.4.2.3. 脂族和芳族醇及其氧化

产物..... 3-31

3.2.4.2.4. 胺、衍生物和同系

化合物..... 3-35

3.2.4.2.5. 乙炔化合物..... 3-41

3.2.4.2.6. 亚磺酸及其衍生物..... 3-42

3.2.4.2.7. 硫代化合物、二硫

化合物和硫醚..... 3-43

3.2.4.2.8. 聚合物..... 3-52

3.2.4.3. 杂环化合物的稳定作用..... 3-55

3.2.4.3.1. 环上含一个杂

原子的杂环化合物..... 3-55

3.2.4.3.2. 含两个杂原子的

五节环化合物..... 3-60

3.2.4.3.2.1. 吡唑、

咪唑和二噁环戊烯..... 3-61

3.2.4.3.2.2. 噁唑、噻

唑和噻唑唑..... 3-68

3.2.4.3.3. 含两个杂原子的

六节环化合物..... 3-80

3.2.4.3.4. 含三个杂原子的	
五节环化合物.....	3-87
3.2.4.3.5. 含三个杂原子的	
六节环化合物.....	3-97
3.2.4.3.6. 含四个杂原子的	
五节环化合物.....	3-101
3.2.4.3.7. 两个或两个以上	
的稠合杂环化合物.....	3-104
3.2.4.3.7.1. 嘌呤和嘧啶	
.....	3-105
3.2.4.3.7.2. 其它含氮	
酸的稠环化合物.....	3-106
3.2.4.3.7.3. 含桥头氮	
的稠环化合物.....	3-110
3.2.4.3.8. 生物碱.....	3-134
3.2.5. 非明胶卤化银乳剂的稳定性.....	3-134
3.2.6. 在特殊条件下的稳定性.....	3-138
3.2.6.1. 光谱增感, 过增感	
和红外线增感乳剂.....	3-138
3.2.6.2. 金增感乳剂.....	3-141
3.2.6.3. 用显影改良剂增感	
的照相乳剂.....	3-147
3.2.6.4. 彩色乳剂.....	3-160
3.2.6.5. 潜影的稳定性.....	3-170
3.2.6.6. 防止特殊灰雾	
的方法.....	3-176

3.2.6.6.1. 黄色灰雾.....	3-176
3.2.6.6.2. 空气灰雾.....	3-180
3.2.6.7. 防止污斑的方法.....	3-181
3.2.6.8. 防止各种缺陷的 方法.....	3-185
3.2.6.8.1. 改进安全灯的 灯的容限.....	3-185
3.2.6.8.2. 防扭折剂.....	3-187
3.2.6.8.3. 防青铜剂.....	3-189
3.2.6.8.4. 防止其它 的有害影响.....	3-194
3.2.6.9. 防止片基的有害 影响.....	3-195
第 四 章 稳定剂与乳剂制备过程以及显影液的相 互影响.....	4-1
4.1. 稳定剂与乳剂制备过程的相互影响.....	4-1
4.1.1. 稳定剂和物理成熟.....	4-1
4.1.2. 稳定剂和化学增感剂.....	4-4
4.1.3. 稳定剂和光谱增感剂.....	4-17
4.2. 稳定剂与显影之间的相互影响.....	4-35
4.2.3. 稳定剂和显影活化能.....	4-35
4.2.5. 稳定剂和影象色调.....	4-51
4.3. 稳定剂与后期显影加工过程的相互影响.....	4-54
第 五 章 有机化合物稳定过程的机理.....	5-1

5.1.	稳定作用机理的各种理论.....	5~1
5.2.	防灰雾剂银盐溶解性.....	5~14
5.3.	防灰雾剂在卤化银上的吸附作用.....	5~23
5.4.	稳定剂对卤化银颗粒的吸附作用 及其照相效应.....	5~42
5.5.	防灰雾剂和稳定剂的分类.....	5~55
5.6.	防灰雾剂和乳剂稳定剂.....	5~59
专利索引.....		1
参考文献.....		35
作者索引.....		51
题录索引.....		51

第一章 绪 论

卤化银感光材料自问世以来，它的发展历程表明，其照相性能从未停留在初始的水平上。感光层在其保存过程中发生变化（即所谓感光乳剂的老化），以致报废。人们很早就着手研究改进干版，胶片和照相纸稳定性的方法。曾出在不同情况下采取的旨在保持感光层照相性能的各种方法称为感光材料的稳定作用。本书将陈述稳定作用的各种实际方法，同时对这些方法予以理论上的解释。

感光材料的稳定作用有其重要的实用意义，这由1910至1969年从事此项工作而申请专利和发表文章的统计数字所证明。从下表得知，到本书脱稿为止，稳定作用的研究工作仍在继续扩展着。

表1.1

专利和文章

时 期	专利	文章
1910-19	2	5
1920-29	19	25
1930-39	79	62
1940-49	98	49
1950-59	186	165
1960-69	456	284
1910-69	840	590

在上述期间里，照相术对感光材料提出越来越高的要求，例如提高感光速度，变换反差系数，减小颗粒度，以较好的方法在灰色标板上或用新的乳剂制备工艺使彩色再现。在改进乳剂层照相性能或革新乳剂制备工艺时，势必会找到稳定作用的新方法。

本书陈述：

1. 叙述感光材料在保存期间发生的变化和这些变化引起的反应。
2. 叙述一般感光层的各种稳定方法及其在特定情况下的应用。
3. 对其他补加剂和曝光后显影加工的影响。
4. 迄今有关稳定作用机理的论述。

本章第一节将以很简单形式解释一些照相术语和卤化银乳剂化学的基本原理，而未顾及照相教学上的需要，所以可能失去精通照相科学以外的读者。

1.1. 卤化银明胶照相乳剂的照相化学基本原理及其技术术语。

感光卤化银材料由分散在保护性胶体中的卤化银晶体颗粒即所谓照相乳剂组成。该乳剂涂布在如纸基或片基一类的支持体上。明胶是极好的分散剂，它可以使干燥的乳剂在曝光后进行湿加工。卤化银中的卤离子可以是氯化物或溴化物，或是两者的混合物，或是两者与碘化物的混合物。卤化银晶体对光反应的灵敏程度，即照相感光度取决于：

1. 银盐的卤化物。
2. 卤化银颗粒的尺寸（颗粒的投影面积越大，它吸收的光越多，晶体在曝光后显影时的反应就越强烈）。

3. 在卤化银颗粒的内部或表面生成感光中心。

制备感光卤化银乳剂，并使其达到所期望的照相质量是一项高超的特殊工艺。它包括如下步骤：

1. 卤化银的沉淀，通常是把硝酸银加入到过量的钾或铵的卤化物明胶溶液中（卤化物的浓度随着沉淀而减少），或同时将卤化物和银盐加入到明胶溶液里（双注法，卤化物浓度始终不变）。影响沉淀的其他因素有各溶液的浓度，往卤化物溶液中加入银盐的时间，间歇时间或温度变化等等。

2. 这样形成细小的卤化银晶体往往在乳化液里继续进行处理，而不再加入硝酸银，这个过程称作物理成熟。在此过程中沉淀时形成的卤化银晶体增长了。晶体的成长取决于：

(a) 过量的卤离子增加卤化银的溶解度，有助于物理成熟，即所谓奥斯瓦尔特成熟（小颗粒晶体消失，在此基础上大颗粒晶体增长）。

(b) 明胶中的杂质或溶液中的混合物被吸附在颗粒表面上，它们阻碍颗粒的成长（物理成熟抑制剂），或促使颗粒的成长（物理成熟促进剂）。

如果加入氨或铵盐进行物理成熟，则增加了卤化银的溶解度，并加速了颗粒的增长，这样制备的乳剂叫氨法乳剂；不加氨者则叫酸法乳剂或中性法乳剂。

3. 乳剂在物理成熟中，过量的卤化钾或卤化铵阻止照相感光度的增长。为了除去多余的卤化物，往乳剂中加入一定量的明胶，然后冷凝，形成胶冻，切成小块，进行水洗。除掉盐类的另一种方法是通过电解质使颗粒和明胶凝聚，除去表面溶液，包括多余的卤化物。然后把凝聚的卤化银重新分散在明胶溶液中。

4. 随之对水洗后的乳剂进行热处理，称之为化学成熟或化学增

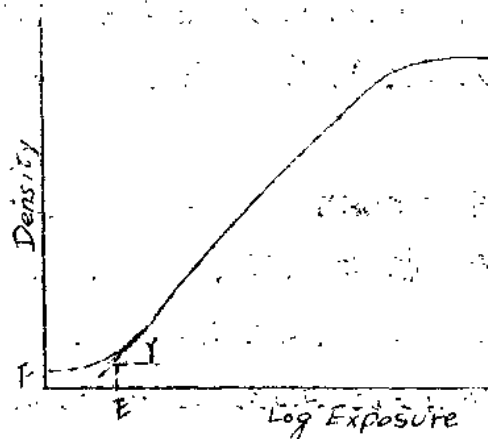
感，或后成熟。乳剂经过成熟颗粒的感光度增长了，而颗粒的大小却没有变化。明胶中存在的或加入乳剂中的增感剂在热处理中使晶体的照相性能发生了变化。这种增感剂在颗粒表面或颗粒内部形成与卤化银晶体缺陷有关的活性中心或感光中心。形成感光中心的补加剂有：

1. 含硫的化合物，它能够与银离子反应生成硫化银（硫增感剂）。
2. 有还原性能的化合物，使卤化银还原析出银（还原增感剂）。
3. 贵金属，尤其金（金增感剂）。

通过化学成熟控制剂，即稳定剂或抑制剂，来控制成熟过程，以防止乳剂成熟过份而产生灰雾。

当乳剂获得所希望的照相性能的时候，即可终止化学成熟。照相性能的测定过程一般是先把感光材料在一定条件下曝光，曝光后感光中心扩大而形成不可见的潜影，通过显影得可见影象。显影是将曝光的银粒还原成金属银。这时感光中心变为显影中心，它在显影液里使卤化银晶体还原成金属银起催化作用。显影后银影的密度（密度 = $1 / \log$ 透射率，在一定面积的感光层上进行均匀曝光，透射率等于透射光通量与入射光通量之比）。对曝光量或曝光量对数绘制的曲线成S形（图1.1）。

图1.1中曲线的最小密度表示乳剂的灰雾（ D_{min} ），是乳剂中卤化银颗粒未曝光而显影还原的银。曲线的直线部分跟最小曝光的灰雾水平线可得照相乳剂的测值。（照相感光度是按古典的赫德方法测定）。曲线直线部分的斜率为乳剂的反差系数或 γ 值。特性曲线表示的这三个性能标志着照相乳剂的基本特性（这里暂不提及乳剂颗粒度）。



曝光量对数

图 1.1 赫德特性曲线

($H \rightarrow$ 感光度, $F \rightarrow$ 灰雾, $r \rightarrow$ 反差系数)

经过化学成熟的照相乳剂仅感受光谱中的紫外线、紫光 and 蓝光部分, 如使乳剂的感色范围扩展到绿光、红光和红外线部分, 则必须往乳剂中加入称作光谱增感剂的染料。这些染料被吸附在颗粒表面上, 并将其吸收的能量传递给卤化银晶格, 使晶体也能感受为染料所吸收的那部分光谱。

在化学成熟终了时达到的化学增感剂和卤化银颗粒之间的平衡是不稳定的。因为在照相材料保存期间缓慢地发生变化, 其变化与保存条件有关, 为了完成硫增感剂与还原增感剂跟晶格中银离子反应, 形成活泼的显影中心。这样颗粒的显影能力增加了, 但同时乳剂产生了保存灰雾。因此, 在把经过化学成熟的乳剂涂布在片基上之前, 必须往乳剂中加入某种化合物, 以阻止或减缓在保存期间乳剂的老化。本书叙述采用乳剂稳定剂或防灰雾剂阻止老化过程及其测定方法。

在涂布之前还往乳剂中加入其他补加剂，其中有明胶坚膜剂，有助于提高乳剂涂布质量的涂布助剂，调节显影速度和银影色调的化合物。在彩色感光材料中还需加入与显影氧化物反应生成染料的彩色成色剂。

潜影是卤化物晶体的感光中心经曝光后发生变化的结果，它增强了颗粒的显影能力。潜影产生在颗粒的表面或内部，这同乳剂和曝光时的光辐射有关。在随后的显影过程中颗粒上的感光中心变成显影中心，显影溶液里的还原剂（显影剂）使之还原为金属银。如果卤化银晶格中的银离子在显影液的作用下直接还原成金属银，则称作化学显影或直接显影；如果晶格中的银离子首先被溶解，并在显影剂的作用下在显影中心上还原成金属银，则称作物理显影。物理显影取决于银离子在显影液中的溶解度，例如在有高浓度的亚硫酸盐或高浓度的卤化物存在的情况下才能提高银离子的溶解度。显影动力学取决于还原剂的种类及其浓度，显影液的PH值，卤化物离子浓度和温度。在显影加工中由于加入某些化合物（显影改良剂 Development Modifier）可使显影速度加快，例如聚乙烯氧化物或季盐，而加入防灰雾剂或稳定剂则可减缓显影速度。显影银的色调通常是灰的或黑的。若物理显影过度，色调则呈现黄的。影象色调可以用调色剂来改变。

灰雾是由卤化银晶体的活性中心形成的，它是未曝光的显影中心。在乳剂成熟中形成的称作乳剂灰雾，在保存过程中形成的叫作保存灰雾，在显影过程中形成的称为显影灰雾。灰雾一般呈灰色。在颗粒表面生成银或硫化银中心，则出现黄色灰雾（二色性灰雾），它在物理显影过程中起核心作用。含对苯二酚的显影剂在显影过程中有很强的空气氧化作用，则形成空气灰雾或氧化灰雾。

显影后的定影就是在卤化银溶剂例如硫代硫酸盐中除掉未显影的卤化银颗粒，以避免卤化银在光的照射下进一步变黑。

显影和定影的影象在提高温度下快速干燥中，尤其对于涂布在纸基上的乳剂（即热上光能改变银影的密度和色调，采用防青铜色剂（antibronzing agent）和防发花剂（anti-silvering agent）可防止这类弊病。

（关树茂 译）

2.1.1 保存期间照相性能的变化

感光材料在保存期间的老化过程可由灰雾度、感光度 and 反差系数等主要照相性能的变化上来观测。

随着感光材料保存时间的延长，通常可观测到的变化：

1. 灰雾增长。
2. 初期感光度略有增加，稍后不久就不断衰退。
3. 反差系数降低。

然而，老化现象往往并不完全表现为上述情况。它受许多因素的影响和诸因素间相互作用，使上述情况有增有减。这些因素是：

1. 乳剂制备条件，乳剂类型（中性法乳剂或氨法乳剂），乳剂配方，温度条件，乳化和成熟时间，PH和PA9值，以及乳剂中明胶的特性，尤其胶中成熟催化剂和抑制剂的含量和它的纯度（有无重金属离子）。

2. 加到乳剂中的补加剂，诸如光学增感剂，坚膜剂，稳定剂，润湿剂，软水剂，显影促进剂，调色剂和彩色感光材料中用的成色剂。

3. 乳剂涂布和干燥条件。

4. 片基或纸基。

5. 附加层，例如滤光层和保护层。

6. 成品包装。

7. 成品材料保存条件，例如温度、湿度、大气及其污染和放射性辐射的影响。

8. 各种辐射引起的曝光。

Smith⁴⁶³ 曾对老化现象，尤其对老化的环境效应做了大体归类。他观测到有如下可能性：

1. 感光度达到最大值之前，灰雾度保持恒定；达到之后，灰雾度开始增加。

2. 感光度达到最大值之前，灰雾度一开始就逐渐增加。

3. 感光度保持恒定，灰雾度开始增加。

4. 感光度开始衰退，灰雾度开始增加。

5. 感光度衰退，灰雾度保持恒定。

6. 感光度增加，灰雾度降低。

这些可能性表明保存期间感光度和灰雾的变化幅度多么大，它可能随保存条件的不同而变化，甚至往相反的趋势变化。

老化对一种或多种照相性能变化的研究情况如下：

1. 照相干版：Homolka¹⁹⁵, Stenger⁴⁹⁹, Wentzel⁵⁵⁴, Herve¹⁸⁷, Tunger¹⁴⁹, Kutaleb²⁷⁸, Carroll^{70, 73}。

2. 照相纸：Kieser²⁵⁵, Shor⁴⁵⁶, Ozhereva^{365, 366}, Katser 和 Kandilarova²⁴¹。

3. 正性乳剂：Polster³⁹⁰。

4. 盲色乳剂和光谱增感乳剂：B' ylinin⁶⁸, Sheberstov^{415, 419, 420, 422, 428}, Solov' ev 和 Parfenova⁴⁷³, Runyan⁴⁹³, Sambolic⁴⁰⁵。

5. 红外乳剂：Dieterle 和 Riester⁹⁸, Rheinman 等²⁴⁶⁻²⁵⁰。

6. 微粒乳剂：Himonova 和 Matreeva²⁹⁰。

7. 核子乳剂：Bogomolov 等^{54, 399}, Zivich 和