

内部资料 不得外传

2000 年的中国研究资料

第 27 集

感光科学技术国内外水平和差距

中国感光研究会

第 27 集

感光科学技术
国内外水平和差距

中国感光研究会

中国科协 2000 年的中国研究办公室

“2000 年的中国研究资料”（第 1—29 集）：60.00 元

本 册 每 本 收 费： 0.80 元

（内 部 资 料 注 意 保 存）

中国发明创造者基金会、中国预测研究会

《预测丛书》一九八四年已出版十七种

内部发行征订启事

为了适应社会主义四化建设的需求，更多更及时地为广大读者提供预测理论、方法、资料；发表优秀的预测理论研究、实际应用成果；介绍国外预测书刊；交流预测工作经验；促进我国预测理论和实际工作的发展，中国发明创造者基金会、中国预测研究会从一九八四年起，以单行本的形式，不定期的编辑，内部发行《预测丛书》。

编选《预测丛书》的宗旨是为各级领导部门提供实用性的预测决策的理论方法；为各行各业预测实际工作者推荐系统性的技术、方法、资料、经验；为各界科研单位的教学人员编选参考性的教材、教案和资料。《预测丛书》既可适用于预测、决策、对策理论研究和实际工作，又可作为资料长期保存。

一九八四年已编辑的第一批预测丛书一共有十七种。订阅目录见封三。

八四年出版的《预测丛书》订阅办法

1. 八四年发行的十七种《预测丛书》按每册的订价交款。集体订阅需加10%挂邮费。个人不收平邮费，如需挂号，每册另加0.12元。
2. 邮汇：请将订书款通过邮局汇寄
北京西城区安儿胡同11号《预测丛书》发行组
3. 信汇：请将订书款通过银行汇寄
帐户：中国发明创造者基金会
开户行：北京人行西长安街分理处
帐号：0891383
4. “报销凭证”发书时与书同时寄给订户。

一九八四年已出版的十七种《预测丛书》目录

书 号	书 名	单 价
Y-1	《实用预测学》（第一册）	4.60元
Y-2	《实用预测学》（第二册）	2.60元
Y-3	《实用预测学》（第三册）	1.50元
Y-4	《实用预测学》（第四册）	2.00元
Y-5	《通用科学方法三百种》	2.50元
Y-6	《中国经济基本资料》	1.95元
Y-7	《系统动力学》	2.00元
Y-8	《预测实例选编》	2.60元
Y-9	《工业企业经营预测》	1.20元
Y-10	《预测数学基础》	1.00元
Y-11	《国外预测概况》	2.20元
Y-12	《决策理论与方法》	1.60元
Y-13	《对策理论与方法》	1.60元
Y-14	《管理预测》 [美]	2.20元
Y-15	《测定科技进步对国民经济的 影响》 [苏]	0.80元
Y-16	《预测工作经验交流》	2.10元
Y-17	《新技术革命知识》	1.50元

（成套订
阅四册
共十元）

前 言

中国感光研究会于1984年4、5月间分别在山东济南、江苏无锡和广东汕头召开了《感光材料应用技术交流会》、《涂布工艺技术座谈会》和《银盐感光材料乳剂制备座谈会》。这部份研究资料，主要是从上述会议的综合报告中选择的。在内容上基本反映了七十年代末、八十年代初的国际水平和我们与之相比的差距。

由于时间比较仓促，我们的水平也很有限，因此，倘有不妥甚或是错误之处，希指正。

在信息时代，作为信息记录的主要材料—银盐体系感光材料有很大的发展，其应用范围日益扩大，已经形成了一个技术密集的工业体系。在国外，从五十年代到八十年代，银盐感光材料的产量增加七十多倍。

国外银盐感光材料的性能和水平，可以概括为：（1）感光度高（如美国柯达彩色片达1000ISO）；（2）解像力高（如美国柯达超微粒干板达3000条线/毫米）；（3）信息容量大（二十四卷的百科全书可以贮存在25平方厘米的缩微片上）；（4）纪录范围广（从宇宙射线到红外光信息）；（5）保存的稳定性和彩色效果完美等。

国外银盐感光材料的现状和发展趋势，可以概括为十个方面：（1）品种系列化，特种胶片在产品中所占比重上升（五十年代，电影胶卷占75%，x光片占20%，特种胶片为5%；到八十年代特种胶片上升到占40%）；（2）彩色化（电影、民用胶卷彩色化，负片彩色化达94%；相纸彩色化达78%）；（3）高温快速加工（意味着胶片坚膜技术有了突破，缩短了冲洗时间，提高生产效率4~5倍）；（4）胶片质量不断提高，产品不断更新换代（由于多年研究成果的积累和技术上新的突破，美国柯达公司产品三十年来已更新换代七次）；（5）重视应用技术研究，不断开发新的材料和新的照相体系（如美国柯达公司1982年推出了“圆盘相机，圆盘胶片”产品，包括相机、胶片显影和印相等，使系统进一步小型化，自动化）；（6）重视提高多层彩色片的保存性和色牢度，加强对新型成色剂的开发研究（主要是改进成色剂结构，提高保存性和色牢度）；（7）乳剂制备技术有了“质”的飞跃（可以按需要的感光特性设计乳剂，在工厂规模上自如地调制，是乳剂制造技术的彻底变革）；（8）涂布工艺技术不断完善发展（主要是一次多层、薄层、高速稳定和均一性）；（9）重视节银技术研究，发展非银体系和新的照相体系（银的回收率达85~90%，并积极开发无机、热敏、重氮、光敏、高分子、有机和电摄影系统）；（10）重视基础理论和应用技术的配套研究（主要是加强基础理论研究的同时，利用现代技术开发具有各种用途的新产品和新体系）。

目前，我国已经先后建立了十多个大、中、小生产厂和相应的研究机构，形成了一定规模的生产科研体系，但与世界水平相比差距很大，主要表现在：（1）生产工艺设

备落后（如涂层，国外6~9层/次；国内2~4层/次；车速：国外100米/分，国内15~20米/分）；（2）原材料、半成品质量不高，没有标准化；（3）品种少，质量不稳定，产品没有系列化，质量没有标准化，产品照相性能和物理机械性能比较差；（4）科研力量弱，科研经费少，基础理论和工程技术研究开展不够；（5）缺乏必要的测试手段；（6）技术管理落后。

我们必须有计划地引进国外先进技术，在消化国外技术的基础上，有步骤地改造我们现有的生产设备，把我国的感光工业搞上去。

另外，我们也应该注意到，磁性和光电记录材料的出现和发展，对传统的感光材料既是一个挑战也是一个促进。

在信息社会即将到来的时候，人类要处理的信息量与日俱增，大量信息需要记录、贮存、传输、检索和分析。作为信息记录材料的感光材料，正面临磁性记录材料、光学记录材料的挑战。但是，感光材料具有下述优点：（1）信息容量大（数亿比特/平方厘米），可以把二十四卷百科全书的内容贮存在25平方厘米的缩微片上；（2）成本低廉（如果把设备考虑在内，则磁性记录材料的价格是感光材料的30~400倍）；（3）记录具有直观性和永久性，使用方便等。因此，它仍然有着巨大的生命力。特别是近年来，银盐感光材料在乳剂制备技术上有了新的突破（如T-颗粒技术，有序结构体系），其感光度、清晰度、解像力和影像质量有很大的提高，从而扩大了其应用范围。另外，人们也在大力发展非银体系感光材料，这并非消极地为节省白银，而是因为它具有银盐体系所没有的优点，特别是工艺简单，使用方便，能直接写读并且能涂改。

感光材料和电子成像体系的结合以及感光材料和电子计算机的结合，为感光材料的发展和应用开辟了无限广阔的前景。

国外感光材料的应用是非常广泛的，特别在航摄遥感、缩微和印刷等方面的应用发展很快。下面简单介绍一下，感光材料在遥感和印刷上的应用以及对感光材料的要求。

遥感技术在农村水利、气象、海洋开发、铁路交通、石油地质、城市规划和军事上的应用取得了显著的经济效益。但遥感技术的发展，特别是遥感信息读出和应用，最终必须以图象的形式定量地提供给用户。因此，遥感技术是离不开感光材料及其图象处理技术的。

遥感传感器的种类及其使用的相应的感光材料品种、规格和型号繁多，因此对感光材料提出的要求也是多方面的。这些要求主要是平（1）高解像力（300~600条线/毫米），从而提高图象的分辨率；（2）几何尺寸的高度稳定性（控制在万分之0.2~0.4），从而保证测量精度；（3）性能稳定、保存性好、记录范围大的红外感光材料，因为农、林资源的考察需要红外波段的遥感判读；（4）感光度高、解像力高、宽容度大、反差大和有较好过滤空中烟雾性能的系列化的彩色感光材料，以满足航空摄影（其特点是：动态，受气象影响大，照度不均匀）的要求；（5）多光谱摄影胶片，以保证色彩鲜明，层次更为丰富；（6）要求高解像力、尺寸稳定、宽容度大的复制用感光材料，因为航摄和遥感摄影（卫星摄影）费用高，为了提高经济效益，应使同一资料可为更多部门应用，所以对复制用感光材料要求很高；（7）高温快速冲洗及工艺设备配套，以满足航摄和遥感图象尽快得到利用的需要。

新的印刷制版技术基本上是向着光电信息转换技术和感光成型的方向发展。其中虽也部分地采用了磁性载体，但感光材料仍不失为重要的信息记录媒介。例如美国航天飞机在太空中拍摄的图象信息，就是直接转录到印刷制版软片上，然后晒版印刷并及时见诸报刊的。另外，文字照相排版、彩色照相制版（包括电子分色系统）、非银感光材料照相制版、直接制版和有机光导体静电制版等，印刷技术的发展，为感光材料的应用开辟了广阔的前景。

目前世界上高感的彩色片有日本的1600ISO彩底及美国柯达VR—1000(1000ISO)。它们之所以在高感光度上有这样大的突破，主要是采用了“T-颗粒”技术。

T-颗粒的晶体是孪晶结构。其制备方法可用晶种法，也可用非晶种法，还可以将T-颗粒经化学增感后，外层包壳制成核壳的T-颗粒乳剂。T-颗粒乳剂与常规乳剂相比有很大优越性：（1）表面积大，可吸附更多染料，以提高感光度；（2）颗粒直径大，感光度高，但并不影响颗粒度；（3）颗粒定向排列，减少散射，提高清晰度；（4）改善乳剂光学增感后的颜色效应；（5）用于黑白片中，遮盖率提高，可达到省银的目的；（6）用于两面涂布的X光片可减少交叉效应；（7）用于彩色片中，适当调整涂层结构的排列，可大大提高清晰度。

近年来国外在制备乳剂时，从改进卤化银微晶的细微结构入手，以达到全面改善胶片性能的目的。归纳起来有下列七个方面：

- （1）调节碘在卤化银晶体中的分布来提高感光度；
- （2）铈盐增感；
- （3）硫醚增感；
- （4）空洞核方法；
- （5）外延生长晶体法；
- （6）制备AgX的立方体乳剂；
- （7）改变染料的加入方式。在AgX成核之后，一成熟完成之前加入染料。

近年来，先进的乳剂制备技术的注意力已从颗粒分布、颗粒外部敏度分布转移到颗粒内部的敏度分布上来，我国胶片与国外胶片在内敏度上有显著差别。

所谓内敏乳剂，即在采用含卤化银溶剂的深度显影液时，将颗粒内部的潜影显现出来，表现出有较高内部感光度的乳剂。颗粒内部潜影分布是连续的，随着显影液成分不同、显影方法不同所得内敏度也不同，内外潜象的划分完全是相对的。

国外感光材料工业生产的特点，可以概括为：“薄层、多层、高速、稳定”八个字。我们与之相比差距很大。诚然，这里有材料问题、设备问题和工艺技术问题，也有设计问题。但更主要的是，新技术的应用、质量控制和生产管理问题。

中国感光研究会办公室

目 录

前言	中国感光研究会办公室 (I)
银盐感光材料的现状与展望	姜子文 (1)
新技术革命与感光材料	任新民 (11)
新浪潮冲击中的感光材料工业前景	裘朱熙 (15)
航摄遥感技术发展动向及对国产感光材料的要求	杨可、蒙中羽 (17)
印刷技术与感光材料	车茂丰 (26)
国外T-颗粒乳剂	王素娥 (30)
非银盐信息记录材料	王艳乔 (35)

银盐感光材料的现状与展望

一、国外银盐感光材料的技术进展

银盐感光材料经历了一百多年的发展历程,在科学和技术上奠定了扎实的基础,已形成了一个技术密集的工业体系。银盐感光材料由于具有感光度高(彩色片柯达VR1000为1000ISO,富士彩卷为1600ISO;普拉612型黑白片20000ISO)、解象力高(超微粒干板3000条线/毫米, Kodak spec troscopic plate 649F)、信息容量大($\geq 10^6$ 信息单位/平方厘米)、良好的光谱增感特性(最大增感波长1200~1350毫微米)、可记录从宇宙射线到近红外光中的一切信息、生胶片和影象有良好的保存稳定性和彩色照相效果完美等优点,所以,作为一种信息记录材料,尽管受到日益发展的非银感光材料、磁性记录材料和电子记录材料的竞争,迄今它仍占主导地位。1982年世界银盐胶片产量约380亿米左右(折合35毫米胶片),与五十年代初的不足5亿米相比,三十年内增加了七十多倍。随着科学技术的发展,银盐胶片的记录和应用面日益扩大,涉及到社会生产和社会生活的各个领域,对现代科学技术的发展,也起着十分重要的作用。

近十多年来,国外银盐胶片发展中的特色及趋向主要表现在:

1、胶片品种系列化,特种胶片在产品中比重上升

品种多,规格多是银盐感光材料的特色之一。估计各类产品品种和规格有近万种,常用的银盐胶片有400多种,其中彩色胶片约110种,品种已实现系列化。民用电影胶片如此,特种胶片也如此。如美国伊斯曼柯达公司1977~78年发表的科学研究用胶片和干板就有20多种不同牌号,而规格则有300多种;航空胶片也有20多个牌号、250多种规格。同时每种感光材料均有专用加工套药和加工方法。

由于电视和录象机的普及、磁记录材料发展的影响,以及科学技术发展的需求,国外电影胶片的生产相对地趋向减少,而科技用特种胶片得到迅速发展,产品结构发生了明显的变化。以日本为例,五十年代末,电影胶片和胶卷产量占整个胶片产量的70%以上。其中电影胶片占一半左右,X光片约占20%,而特种胶片只占5%左右。到八十年代初,比例倒转,电影胶片只占11%左右,民用胶卷约占13%,而X光片和其他科技用片却占了70%左右,其中特种胶片约占40%,比重明显上升。

2、彩色化

用于可见光拍摄的银盐感光材料,如电影胶片、幻灯片、民用胶卷已基本实现彩色化,负片的彩化率目前已高达94%。相纸的发展方向是涂塑化和彩色化。在日本1976年

彩色涂塑相纸在相纸产量比例中占78%，1978年上升到82%，目前几乎全部取代了涂银相纸。

国外多层彩色胶片自四十年代问世以来一直存在以 Agfa 为代表的水溶性成色剂和以 Kodak 为代表的油溶性成色剂两大体系。经过三十多年的竞争，目前油溶性成色剂由于具有分子结构选择范围大，生成的染料色泽鲜艳、饱和、对乳剂物化性能影响小等优点而占主导地位。阿克发—吉伐公司也趋向柯达化。例如彩卷 CNS400 第一次可用柯达 C—41 冲洗加工。

3、高温快速加工

1972年~73年期间，伊斯曼—柯达公司投入市场的 5247—I 电影负片、5383 彩正、5243 彩中全部改用高温快速冲洗加工，这意味着胶片的坚膜技术有了突破，很快取代了原先的常温加工的片种，这不仅大大缩短冲洗加工时间，提高生产效率 4~5 倍，而且也有利于改善画面质量。尔后民用彩卷、彩纸也都转向高温快速加工，也出现了高温快速加工的 X 光片片种。

4、胶片质量不断提高，产品不断更新换代

美国伊斯曼—柯达公司自五十年代初将彩色电影底片、正片投入市场以来，三十多年中已更新换代七次，质量也在不断改进提高。1962年问世的 5251 片用了带色成色剂，改善了彩色还原，1972年投放市场的 II 型底片，开始使用了 D I R 成色剂，改善了清晰度，1972~1973年期间投放市场的彩底 5247—II、彩正 5383、彩中 5243 采用了新的坚膜技术，实现了高温快速加工的新工艺，而胶片在质感、解象力、清晰度、彩色还原上有了明显的改善，使胶片质量提高到一个新的水平。进入八十年代后，在感光度、宽容度、彩色色牢度方面又有了新的突破。日本富士胶片公司首先于 1980 年将 250 ASA 的彩底 8518/8526 投入市场，取代了原有的 8517/8527，而用与其配套的彩正 8814/8824 取代了 8813/8823。1982 年美国伊斯曼—柯达公司先后将 250 ASA 的彩底 5298/7293 和 400 ASA 的彩底 5294/7294 相继投入市场。这类高速彩底曝光宽容度大，适于在弱光及快速动作下拍摄。同期新的彩正 5384/7384 也投放市场，据报道该片更换了青成色剂后色牢度比其它正片高十倍，在正常条件下贮存，拷贝颜色在五十年内无明显变化，这在改善染料影像稳定性方面是个突出的进展，很快取代了彩正 5383/7383。

民用彩色胶卷的感光度和质量，近十年的提高尤为突出。1972 年柯达—II (100 ASA) 问世，1974 年樱花—II (100 ASA)，富士—II (100 ASA) 和阿克发 CNS—II (80 ASA) 投入市场，1976 年富士公司首先研制成功 400 ASA (27 定) 的高感彩色胶卷，一年后美国柯达公司、3M 公司、日本小西六公司、西德—比利时的阿克发—吉伐公司均相继制成 400 ASA 彩卷，1982 年 10 月柯达公司首先宣布研制成功超高感的 VR—1000 彩色胶片并于 1983 年投入市场，使彩色胶片的感光度达到空前的高水平。1983 年 2 月 3M 公司宣布研制成功 ASA1000 (31 Din) 的彩色反转片，该片为日光型，具有较高清晰度和分辨率，达到微粒高感目的，平均反差 1.7，在 $1/8 \sim 1/10000$ 秒范围内，无互易率失效，可按 E—6 工艺冲洗。时间刚过去一年，今年 2 月 28 日日本富士公司又宣布研究成功

1600ASA的超高感彩色胶片，彩色胶片感光度提高的这样快，实在令人惊叹！

在努力提高感光度同时，各胶片制造公司也在大力改进彩卷的其它性能，生产出了新一代产品。例如1983年柯达公司生产了VR—100、VR—200、VR—400、VR—1000系列产品。富士公司公布了HR—100、HR—400两种新的彩色胶卷。据介绍，HR系列彩卷由于采用了双层结构颗粒乳剂（Double structure grain）、胶乳型成色剂（L—coupler）和超显影释放抑制剂型成色剂（super DIR coupler）三种新技术，从而使影象的清晰度、颗粒度、彩色鲜艳性和质感有了飞跃进步，画面综合质量提高一倍，原先的F—II 100、400已停止生产。VR系列产品由于采用了T—颗粒乳剂，新型DIR成色剂、有清晰度的黄成色剂、能改善暗保存性的新型青成色剂等新技术，从而使影象的清晰度、颗粒度、颜色鲜艳性和保存性方面有了明显的改进。

最近问世的新的油溶性多层彩色胶片的质量，体现了高感、微粒、高解象力、高清晰度、颜色鲜艳、彩色还原好、保存性好等优越的综合性能，这是银盐感光材料在长期发展过程中积累的多种研究成果及技术秘密等精细化工技术的综合效果。其中主要的技术有：

（1）集中潜形颗粒乳剂、双重结构的颗粒乳剂、T—颗粒乳剂等高感乳剂的制造技术。

（2）高、低感双层、高、中、低感三层的乳剂分层涂布，乳剂层的配置排列技术（见图1～图4）。这是获得良好颗粒性、清晰度、曝光宽容度的技术之一。

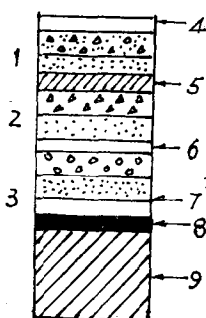


图 1 富士HR—100涂层结构

- 1—含无色成色剂的感蓝层
- 2—含黄色、品红色成色剂的感绿层
- 3—含红色、青色成色剂的感红层
- 4—保护层
- 5—黄滤色层
- 6—隔层
- 7—隔层
- 8—防光晕层
- 9—片基

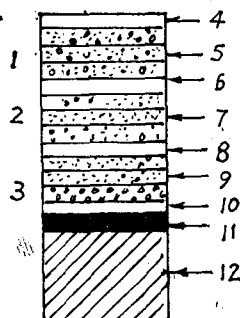


图 2 HR—400结构

- 1—含无色成色剂的感蓝层
- 2—含黄色、品红成色剂的感绿层
- 3—含红色的青成色剂的感红层
- 4—保护层
- 5—影象抑制层
- 6—黄滤色层
- 7—影象抑制层
- 8—隔层
- 9—影象抑制层
- 10—隔层
- 11—防光晕层
- 12—片基

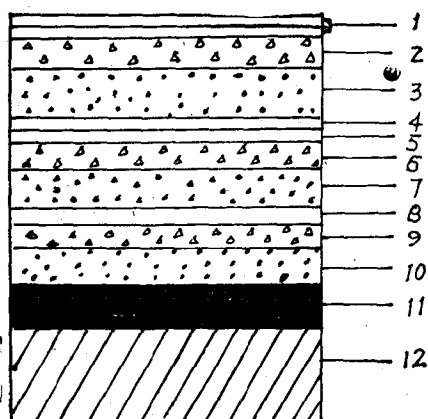


图3 VR100与VR200 结构

- 1—保护层
- 2—高感蓝层 (产生黄色影像)
- 3—低感蓝层 (产生黄色影像)
- 4—黄滤色层
- 5—隔层
- 6—高感绿层 (产生品红影像)
- 7—低感绿层 (产生品红影像)
- 8—隔层
- 9—高感红层 (产生青色影像)
- 10—低感红层 (产生青色影像)
- 11—防光晕层
- 12—片基

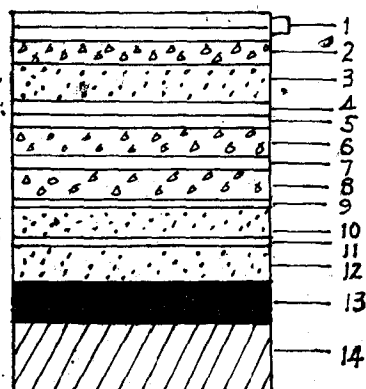


图4 VR—400 结构

- 1—保护层
- 2—高感蓝层 (产生黄色影像)
- 3—低感蓝层 (产生黄色影像)
- 4—黄滤色层
- 5—隔层
- 6—高感绿层 (产生品红影像)
- 7—隔层
- 8—高感红层 (产生青色影像)
- 9—隔层
- 10—低感绿层 (产生品红影像)
- 11—隔层
- 12—低感红层 (产生青色影像)
- 13—防光晕层
- 14—片基

(3) 二当量成色剂技术, 可减少 Agx 用量、减薄涂层, 有利于清晰度的改善。

(4) DIR技术。DIR成色剂或DIR化合物开始显影时即放出抑制剂抑制显影, 可防止染料云粗大, 改善颗粒度, 这种效应叫层内效应。释放出来的显影抑制剂, 在影像轮廓部位, 从高曝光区域向低曝光区域扩散, 抑制低曝光部位边界处的显影。另一方面, 从低曝光部位向高曝光部位扩散新鲜显影液, 以强化边界处显影, 结果使影像轮廓增加反差, 改善了清晰度, 这种效果叫作边缘效应。DIR成色剂显影时释放出的抑制剂向邻层扩散, 抑制邻层显影, 在一定程度上可以校正成色剂的有害吸收, 减少马斯克染料用量, 这种效果称为层间效应。

(5) 马斯克色罩技术。对改善彩色还原有重要作用。

(6) 薄层多层涂布技术。

5、重视应用技术研究, 不断开发新材料和新的照相体系

近几年这方面的成就如下:

利用多层油溶性彩色片技术, 开发了染料黑白片。1980年伊尔福公司和阿克发公司在国际摄影展览会上, 先后展出了 XPI—400 和 Agfapan Vario 专业片, 这种胶片具有曝光宽容度大、颗粒细、银可回收等优点, 前者适应于 50~1600ASA 的曝光条件, 强化显影感光度可达 800~1600ASA, 后者适合于在 125~3200ASA 的曝光条件下摄影。

利用一步摄影原理, 柯达公司 1981 年开发了 PCT 印相体系, 所谓 PCT 体系, 包括负片、反转片、印相、活化浴和印相机, 实际上是一步摄影材料的转移技术在彩色印相过程中的应用。此体系特点是单浴加工, 而且迅速、简便, 免去了一连串的湿加工步骤。

1982 年柯达公司公布了一种新的照相体系, 即“圆盘照相机、圆盘胶片”, 产品包括相机、胶片、显影机、印相机等, 在过去 126 和 110 照相体系基础上, 使相机进一步小型化、自动化了。所用胶片为柯达彩色高感盘式胶片, 即 HR 胶片 (High Response Disc Film), 画面尺寸 8.2×10.6 毫米, 相当于通常 35 毫米规格的 $\frac{1}{4}$ 那么大, 胶片不成卷而是圆盘式, 这种超小型画面, 不仅要求清晰度好、颗粒细, 而且还要求感光度高, HR 胶片采用减薄乳剂涂层、新成色剂和 DIR 成色等技术, 增强了邻界效应和边缘效应, 取得技术上突破, 曝光指数 200ASA, 比 II 型彩底高一倍。

6、重视提高多层彩色片的保存性和色牢度, 加强对新型成色剂的开发研究

进入八十年代后, 柯达公司受到一些名导演的责难, 敦促公司解决彩色影象的稳定性问题, 1981 年好莱坞的美国董事同业分会责成其专题委员会主持召开了关于“彩色片的保存”专题讨论会。会议讨论了柯达彩色片的染料稳定性、保存方法和修复技术等。为此, 近来国外在企业或研究机构内作了大量工作, 如建立模拟方法推测保存期, 制定保存性标准和改进影象保存性等。

提高多层彩色片的稳定性有两个主要途径: (1) 合成一种新成色剂, 使形成的染料具有较高的化学稳定性; (2) 合成具有这种作用的稳定剂。

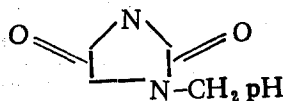
柯达公司多年来在改进彩色相纸和胶片稳定性方面做了不少工作, 除了严格控制贮存及加工条件外, 着重通过改进成色剂结构, 改善品染料在光照及湿热条件下的变黄问题、黄染料对光稳定性及暗保存问题, 以及青染料影象的暗退色问题。例如黄成色剂改进后, 埃克塔克罗姆 50 专业胶片 6118 和柯达彩色 II 型胶片的保存期从旧胶片的 3~7 年提高到 20 年以上, 青成色剂改进后使柯达埃克塔克罗姆复制片 6121 和 Vericolor print 胶片 4111 从旧片 5~8 年提高到 50 年以上。品影象基本上没有暗衰退问题, 在正常条件下可保存 50 年以上, 但是对光的稳定性很差, 解决办法是在品层上面涂布紫外线吸收层, 在品成色剂结构中引进增加稳定性的基团, 同时加入这类稳定剂, 结果使埃克塔彩色相纸的稳定性比 1960 年的产品提高一倍, 1982 年投放市场的彩正 5384/7384 片由于改变了青成色剂的结构, 色牢度比老产品提高约十倍。

近十年来, 国外为改进成色剂的各种照相性能进行了大量的研究工作, 基本动向如下:

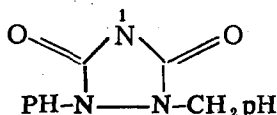
(1) 黄成色剂方面 目前黄成色剂的显著特点是二当量化了, 现有二当量黄成色剂

存在的主要特点是：偶合活性较低，灰雾与污染较大，对光、湿热稳定性较差，在高沸点溶剂中的溶解度不理想，为此，当前主要通过改变 α -一位上不同取代基来改进其照相性能，即在活泼亚甲基上引入各种吸电子的二当量取代基，如取代羧酸基（ MeNHCO_2 ， ClphNHCO_2 —）、芳基磺酰基（ $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ —）、磺酰基取代的芳烷氧基（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$

$\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ ）、含氮杂环基（N-苄基取代的咪唑二酮



N,N'-双代三唑二酮

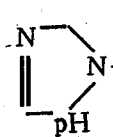


等等，以提高成色剂的偶合活性，改善染料

的稳定性；在防扩散基团上，近年试用烷基磺酰基及其衍生物如 $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{SO}_2$ —— C_6H_5 、 $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{H}_2$ 等来取代惯用的 2,4-二特戊基苯氧丁酰基，以改善成色剂的分散性和染料影象的稳定性。

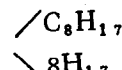
(2) 品成色剂方面 现有吡唑酮系的品成色剂，对光湿热的稳定性差，在高沸点有机溶剂中的溶解度还不理想，醛类等有害气体对稳定性也有较大的影响，为此，近年来，除了在品层上涂布紫外线吸收剂层外，主要靠 (1) 改变成色剂的结构，在分子的活泼亚甲基上引入增加稳定性的基团，如取代的酰胺基（ CF_3CONH —、 CCL_3CONH —）、

芳基磺酰胺基、烷氧基酰胺基、取代咪唑基、



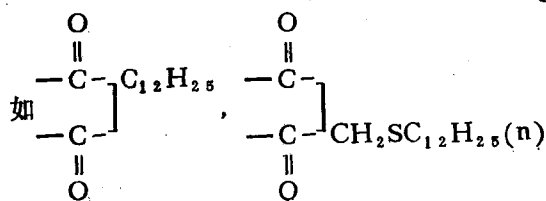
等，构成二当量品成色剂（七十年代中期，富士公司首先将二当量品成色剂用于彩底片）。这样既提高了成色剂的偶合活性，也改善了其稳定性，或者在吡唑酮环的活泼亚

甲基和羧基上同时引入稳定基团，如 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NHCO}$ —— S —、 PrCOO^- 等；(2) 改变防扩

散基团结构，选择长碳链脂肪族酰基或磺酰基，如 $-\text{COC}_{17}\text{H}_{35}$ 、 $-\text{CON}$  C_8H_{17} 、 8H_{17} 、

$-\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 、 $-\text{CO}$ —— OC_4H_9 、 $-\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 、 C_4H_9 、带有脂肪烃基取代的琥珀酰基，

如



等，来改善成色剂的油乳分散稳定性和品染

料的稳定性；(3)使品成色剂与某些助剂，如褪色抑制剂、紫外吸收剂、防污染剂等酚类或联苯三唑类衍生物组合使用，以降低贮藏过程中成色剂的反应活性，克服品灰雾的产生，防止醛类引起的染料黄变现象，从而提高品染料影象的光稳定性。

(3) 青成色剂方面 青二当量成色剂在七十年代初开始使用，早期的二当量取代基多为卤原子(-Cl, -Br)或基苯联吡唑等杂环基，近年来发现取代烷基 $[-CH_2 N$

$(CH_2 CH_2 OH)_2 -CH_2 N$  $N-CHO \dots]$ 取代烷氧基 $[-O (CH_2)_2 SCH_2 COOH,$
 $-O-CH(CH_2)_{13} CH_3 \dots]$ 取代羧酸基 $[-OOCCH=CHPh, -OOCNH-$  $\dots]$ 对


提高感光度、最大密度以及彩色牢度具有较好的作用。

为了提高偶合速度及染料影象稳定性，酚系青成色剂的苯环上取代基（主要是防扩散基），近年也有很大变化，突出的是2,5-位上引入了两个乙酰胺基和苯环上用氟代烷基取代 $(-CF_2 CH_2 F, -C_2 H_4 F \dots)$ ，作为防扩散基团引入苯环的还有长链脂肪胺基

$(-NHC_{16} H_{33})$ 、含有磺酰胺取代的芳醚烷基 $(\begin{array}{c} CHO- \\ | \\ C_{12} H_{25} \end{array}$  $-NHSO_2 R, -(CH_2)_3-O-$
 $-NHSO_2 CH_3)$ 等，这类防扩散基团，据称能够很好地克服青成色剂在明胶液中的结晶析出现象，并显著改善染料影象的稳定性。

(4) 新型成色剂

近年来在胶片上已实用的引人注目的新型成色剂有：(1) 新型DIR成色剂。其特点是显影成色时释放的抑制剂的扩散距离增大，且可以控制，提高了层间效应和层内效应，新片种上品、青层的高、低感乳剂中均已使用，(2) 胶乳型成色剂(L-coupler)。富士HR已全部采用。由于分子中发色母体多，涂层可减薄，光散射减少，有利清晰度提高，据说VR系列的黄成色剂也有可能是这种类型的。聚合型成色剂最早在片子上应用的是阿克发—吉伐公司，看来富士公司的L—成色剂在结构上、性能上又有了明显改变，值得注意。

7. 乳剂制造技术有了质的飞跃

近年乳剂制造技术有了显著的进步和发展，可以按需要的感光特性设计乳剂，在工厂规模上自如地调制，乳剂制造工艺中采用双注乳化制造均质乳剂，用电子计算机控制乳剂颗粒晶形，采用大容量乳化釜(3000升)和成熟釜(7000升)，体外循环连续乳化，釜内成熟，连续冷凝，沉降法脱盐水洗，以及湿乳剂特性曲线的自动检测。成色剂分散采用粗分散与高压乳化泵分散相结合的技术，乳剂分散粒度达到0.1~0.2微米，低沸点溶剂回收率达98%。

随着对乳剂微晶中潜影分布认识的加深，以及对结构缺陷重要性的认识，提出了改进乳剂设计的新方法。六十年代初第一次提出氯化银“壳”包封粗颗粒AgBr“核”的核壳乳剂，目的针对减少互易率失效，用于制造直接正性乳剂或用于设计彩色反转片。七十年代引起大家兴趣的是富士公司在400 ASA彩卷上采用的集中潜影技术，这种乳

剂和普通乳剂不同处是感光核少。乳剂曝光时，光子集中，为少数或单一感光核所吸收，潜影很易长大，形成集中潜影，所以感光度就高。八十年代，富士公司在集中潜影粒子的基础上又进一步发展，制成双重结构的颗粒乳剂，用于新的富士 HR 系列胶片中，新近报道，用这种乳剂已研制成功1600 ASA 的彩色胶片，1982年柯达公司公布的 VR—1000彩色胶片中使用了 T-颗粒乳剂，这种乳剂晶形为扁平板状，有较大的受光面积，可接受较多的光子，光量子效率高，所以感光度获得很大提高。这些都说明国外乳剂制造技术有了质的飞跃。如今可以按需要的感光特性设计乳剂，在工厂规模自如地调制。此外近来波拉公司正在研制有序结构的卤化银乳剂，在片基上先形成有规则的排列的微孔，AgX 均匀分布在微孔中，这一技术如能推向工业生产，将使乳剂制造技术、涂布技术发生彻底变革，值得注意、研究。

8. 涂布工艺技术在不断完善发展

二十多年来涂布技术一直在向薄层、多层、高速坡流式挤压涂布方向发展。六十年代伊斯曼—柯达公司开发出挤压涂布技术，大大促进了银盐感光材料工业的发展。涂布技术已经由一次涂 2~4 层发展到一次可涂 6~9 层。涂布车速由 40~60 米/分提高到 100 米/分。八十年代初正大力研究落帘式涂布技术。据报导，日本富士公司正在研究一次涂 9 层、车速为 400 米/分的涂布技术。干燥片路采用立式风道，气垫转向，平板折叠以及螺旋气垫等多种形式，用氯化锂除湿，采用低温低湿干燥，干燥片路长 300~500 米，除湿能力达 1440 公斤/时，生产过程全部实现自动控制。涂布中控制的技术指标如下：

涂布机温度精度 $\leq \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ；涂布宽度 1.7 米；计量泵供料精度 $\leq 1\%$ ；干燥风温差 $\leq \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ；干燥风相对湿度误差 $\leq \pm 3\%$ ；涂布机运行片速误差为 0.3~0.5%；涂布均匀度误差：横向为 2%，纵向为 1%，涂布成品率达 95% 左右。

9. 重视节银技术研究，积极发展非银盐体系感光材料和新的照相体系

银是银盐感光材料的基本原料，七十年代以来，两次银价大幅度上涨（1973~74 年每公斤银价格由 1~2 万日元涨到 4 万日元，1980 年上涨到 35 万日元，上涨 18~35 倍，严重影响企业收益。1978 年世界产银 8000 吨，资本主义国家耗银 12000 吨，用银量超过产银量的 50%，所以促使企业更加重视回收银和节银技术与非银盐材料研究。国外各胶片厂和加工冲洗服务部门均有银回收装置。银回收率达到 85~90%，日本近十年内节银 40%。杜邦公司宣称近年每年节银 10%。

处于开发中的节银技术有（1）采用二当量成色剂，减少多层片各层的 AgX 涂布量。（2）X 光片乳剂中加入适宜的增黑剂，提高银的遮盖率，可使医用 X 光片每平方米的银量，由以往的 14 克下降到 6~8 克。（3）银影象的染料强化节银。例如日本小西六公司提出用间氨基苯酚衍生物，或用双吡唑啉酮型成色剂加入乳剂涂布，经过彩显加工可得蓝黑或中性黑染料，从而使普通乳剂可以减银一半，X 光片可减到 1/4，感光度可提高 20%。富士公司提出用萘酚衍生物使其在加工时与乳剂中的 3-吡唑烷酮反应，形成黑色染料印象。（4）发展非银体系感光材料代替银盐感光材料。非银感光材料由于具有解象力高、加工简便，或可随机记录，实时显示，或可擦除多次重复使