

“十五”国家重点图书 新领域精细化工丛书

信息记录材料

XINLINGYU JINGXI HUAGONG CONGSHU

金养智 魏杰 刁振刚 陈胜恩 编著

化学工业出版社

精细化工出版中心



“十五”国家重点图书

新领域精细化工丛书

信息记录材料

金养智 魏 杰 编著
刁振刚 陈胜恩

化学工业出版社

精细化工出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

信息记录材料/金养智等编著. —北京: 化学工业出版社, 2003. 2

(新领域精细化工丛书)

ISBN 7-5025-4188-8

I. 信… II. 金… III. ①感光材料②磁记录材料
IV. ①TQ57②TQ58

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 004277 号

新领域精细化工丛书

信息记录材料

金养智 魏杰 编著
刁振刚 陈胜恩

责任编辑: 裴桂芬

责任校对: 陶燕华

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
精细化工出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 19 字数 518 千字

2003 年 5 月第 1 版 2003 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4188-8/TQ·1644

定 价: 40.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

精细化工，特别是那些尚未形成行业的新领域精细化工具有门类广、产品品种繁多、技术密集程度高、附加价值高、保密性强、市场竞争激烈等特点；它能为国民经济各部门及人民日常生活提供多品种、高质量、专用或多功能的精细化学品，已成为一个国家综合技术水平的重要标志之一，并成为国内外竞相发展的重点。

经过“六五”、“七五”、“八五”、“九五”四个五年计划的实施，精细化工在中国已初具规模。“十五”期间，中国将进一步加快精细化工，特别是新领域精细化工的发展。调整现有企业产业结构和产品结构，提高精细化率，提高经济效益是我们共同的目标。

为了配合我国精细化工的迅速发展，推动新领域精细化工在“九五”、“十五”期间尽快形成行业，加快普及这方面的生产和应用知识，推广精细化学品制造和应用技术，我社在中国化工学会精细化工专业委员会的大力支持下，组织国内各行业专家编写了一套《新领域精细化工丛书》。全书共 18 本，将陆续出版。

食品添加剂	饲料添加剂	生物化工产品
水处理化学品	造纸化学品	油田化学品
电子化学品	胶黏剂	皮革化学品
信息记录材料	纤维素衍生物	工业杀菌剂
缓蚀剂	混凝土外加剂	气雾剂
高分子合成助剂	有机颜料	印染助剂

本丛书分别按行业或门类介绍国内外精细化工最新技术和产品及发展趋势；同时，也结合国情反映我国精细化工研究开发、生产和应用的成果。全书内容技术含量高、实用性强。希望本丛书能对精细化工行业的广大从业人员有所帮助。

化学工业出版社

2001.7

前 言

银盐感光材料、非银盐感光材料和磁记录材料是三大类主要的信息记录材料。作为信息记录、储存、传输和再现的工具，在当今信息化社会中起着重要的作用。目前这三类信息记录材料已经广泛地应用于工业、农业、科技教育、文化体育、医疗卫生、国家安全、国防军事、航天遥感、电影、电视和照相、录像等领域，在国民经济和人民生活占有重要的地位。

信息记录材料的内涵是以影像信息为主体，影像信息则是通过光、热、磁、电等不同成像技术获取。银盐感光材料作为传统的信息记录材料，由于具有高感光度、高解像力、高影像质量，在影像信息产业中独占鳌头，无论从数量上、产值上和市场占有份额上都居于首位。但银盐感光材料不能重复使用、不能实时显示、加工复杂、易造成环境污染等缺点，影响其使用。而非银盐感光材料、磁记录材料等应运而生，利用各自的优势，在影像信息市场上占有一定的份额，相互依存，相互促进，使信息记录材料朝着多元化格局发展。

全书分三部分，分别介绍了银盐感光材料、非银盐感光材料和磁记录材料的成像原理、制造工艺、性能特点、品种、应用和最新发展。银盐感光材料部分由金养智撰写，非银盐感光材料部分由魏杰撰写，磁记录材料部分由刁振刚和陈胜恩撰写。由于我们水平有限，书中难免有不足和疏漏之处，恳请读者批评指正。如果本书能给读者有所帮助和收获，则是我们最大的愿望。

编 者

2002.12

内 容 提 要

本书内容包括三部分：银盐感光材料、非银盐感光材料和磁记录材料。银盐感光材料中讲述了银盐感光材料的制备、加工方法，性能测定与评价以及银盐感光材料的重要品种和发展方向。非银盐感光材料中讲述了非银盐感光性高分子结构、制备及其发展应用。磁记录材料中讲述了其基本原理、制造技术及重要品种。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 民用照相用感光材料	1
1.2 电影用感光材料	5
1.3 射线用感光材料	8
1.3.1 医用射线胶片	8
1.3.2 工业射线胶片	11
1.4 印刷用感光材料	12
1.5 遥感用感光材料	14
第 2 章 银盐感光材料制造技术	19
2.1 支持体	19
2.1.1 片基	19
2.1.2 照相纸基	26
2.1.3 附加层	27
2.2 照相明胶	29
2.2.1 照相明胶的制备	29
2.2.2 照相明胶的物化特性	31
2.2.3 照相明胶在感光材料中的作用	34
2.2.4 纯胶、化学改性明胶和代用胶	35
2.3 照相乳剂	37
2.3.1 配液	37
2.3.2 乳化	38
2.3.3 物理成熟	40
2.3.4 水洗脱盐	41
2.3.5 化学成熟	43
2.4 照相乳剂制备用的各种补加剂	44
2.4.1 改善照相乳剂性能的补加剂	45
2.4.2 多层彩色胶片专用补加剂——成色剂	51
2.4.3 改善乳剂物理机械性能的补加剂	56

2.4.4	其他用途补加剂	61
2.5	照相乳剂的涂布	64
2.5.1	涂布前的准备	65
2.5.2	涂布	66
2.5.3	干燥	68
2.6	整理和包装	69
2.6.1	储片	69
2.6.2	裁切	70
2.6.3	打孔	70
2.6.4	包装	70
2.6.5	工艺检验与质量检验	70
2.6.6	彩色胶卷的 DX 编码系统	70
第 3 章	银盐感光材料的加工	72
3.1	黑白感光材料加工	72
3.1.1	显影	72
3.1.2	停显	79
3.1.3	定影	80
3.1.4	水洗	83
3.2	彩色感光材料的冲洗加工	83
3.2.1	彩色显影	83
3.2.2	停显	89
3.2.3	漂白与定影	89
3.2.4	水洗、稳定与干燥	91
3.3	反转冲洗加工	92
3.3.1	反转冲洗加工原理	92
3.3.2	黑白反转冲洗加工	92
3.3.3	彩色反转冲洗加工	93
3.4	显定合一加工	94
3.4.1	黑白显定合一加工	94
3.4.2	多层彩色感光材料的显定合一加工	95
3.5	扩散转移加工	95
3.5.1	黑白扩散转移加工	95
3.5.2	彩色扩散转移加工	96

3.6 加厚、减薄与调色	97
3.6.1 加厚	98
3.6.2 减薄	99
3.6.3 调色	100
3.7 高温快速机器加工	101
第4章 感光材料性能的测定与评价	102
4.1 感光材料的照相性能	102
4.1.1 感光测定	102
4.1.2 灰雾密度 (D_0) 和最大密度 (D_{max})	106
4.1.3 感光度 (S)	107
4.1.4 反差、反差系数 (γ) 和平均斜率 (G)	108
4.1.5 宽容度 (L) 和有效宽容度 (L')	110
4.1.6 分辨率和清晰度	111
4.1.7 颗粒性和颗粒度	113
4.1.8 模量传递函数 (MTF)	114
4.1.9 感色性	115
4.1.10 保存性	115
4.2 感光材料胶片的物理机械性能	116
4.2.1 感光材料涂层的熔点	116
4.2.2 胶片各层厚度	118
4.2.3 感光材料吸水率	118
4.2.4 胶片耐折度	119
4.2.5 胶片卷曲度	120
4.2.6 胶片的防粘连性	121
4.2.7 胶片抗划伤力	122
4.2.8 胶片和相纸的脆性	124
第5章 银盐感光材料品种	126
5.1 民用照相用感光材料	127
5.1.1 民用照相感光材料的品种	127
5.2 电影用感光材料	149
5.2.1 电影用感光材料品种	149
5.3 射线用感光材料	158
5.3.1 医用射线胶片品种	158

5.3.2	工业射线胶片的品种	176
5.4	印刷用感光材料	183
5.4.1	印刷用感光材料的品种	183
5.5	遥感用感光材料	196
5.5.1	遥感用感光材料品种	196
5.6	其他照相用感光材料	203
5.6.1	缩微摄影胶片	203
5.6.2	荧光测井片	206
5.6.3	荧光信息记录片	207
5.6.4	光学仪器记录胶片(电镜片)	207
5.6.5	黑白高速流光记录片	207
5.6.6	示波纸	207
5.6.7	全息干版	207
5.6.8	光谱干版	211
5.7	特殊品种的银盐感光材料	212
5.7.1	一步摄影感光材料	212
5.7.2	银漂法感光材料	213
5.7.3	染印法感光材料	216
5.7.4	干银感光材料	218
第6章	影像技术的发展和信息影像工业的形成	222
6.1	银盐感光材料的最新进展	222
6.1.1	银盐感光技术的新突破——双电子给予体甲酸盐离子 掺杂	222
6.1.2	21世纪的新型彩色胶卷	223
6.1.3	新型彩色相纸问世	224
6.1.4	银盐感光材料的下式加工	225
6.1.5	银盐感光材料感光度的进一步提高	227
6.2	传统银盐照相市场	227
6.3	数字成像技术的迅猛发展	229
6.4	银盐成像与数字成像的特性比较	233
6.5	银盐感光材料与数字成像技术的结合	235
6.5.1	银盐彩色图像转换成数字影像	235
6.5.2	传统相机与数字成像结合	236

6.5.3 数码冲扩和数码相纸	236
6.6 世界信息影像工业正在形成	239
参考文献	241
第7章 非银盐感光材料概述	242
7.1 概述	242
7.1.1 非银盐感光材料	242
7.1.2 感光性高分子	244
7.1.3 光源知识	246
7.2 感光性高分子的功能	249
7.2.1 光固化功能	249
7.2.2 光成像功能	252
7.2.3 光降解功能	259
7.2.4 光致变色功能	261
参考文献	267
第8章 典型非银盐感光性高分子体系的构成与制备	268
8.1 混合型感光高分子体系	268
8.1.1 重铬酸盐体系	268
8.1.2 芳香族重氮化合物体系	269
8.1.3 芳香族叠氮化合物体系	272
8.1.4 其他感光性化合物体系	273
8.2 高分子主(侧)链带有感光基的聚合物体系	275
8.2.1 光二聚型感光性树脂	276
8.2.2 具有重氮或叠氮基的感光性树脂	286
8.2.3 具有特殊功能的感光性树脂	288
8.3 光聚合体系	290
8.3.1 光引发剂	291
8.3.2 光聚合齐聚物	304
8.3.3 光聚合单体	316
参考文献	321
第9章 非银盐感光材料的应用及发展	324
9.1 感光性印刷版材	325
9.1.1 感光性树脂平版	325
9.1.2 凸印感光树脂版	329

9.1.3	柔性感光树脂版	334
9.1.4	感光性凹版	337
9.1.5	感光性丝印版	338
9.1.6	激光直接制版	338
9.2	干膜抗蚀剂	349
9.3	数字光盘	352
9.4	紫外光固化油墨	358
9.4.1	UV 印刷油墨	359
9.4.2	印制电路板用 UV 光固化油墨	366
9.5	光固化涂料	371
9.5.1	木器涂料	372
9.5.2	UV 纸张涂料	373
9.5.3	UV 固化塑料涂料	374
9.5.4	UV 固化金属涂料	374
9.6	水基光固化材料	375
9.6.1	水基光固化体系的组成	375
9.6.2	水基光固化体系的应用	378
9.7	UV 光固化粉末涂料	380
9.7.1	UV 固化粉末涂料组成	382
9.7.2	UV 固化粉末涂料的制造、涂装及固化工艺	385
9.7.3	UV 粉末涂料的应用领域	386
9.8	感特殊光源的感光性高分子	387
9.8.1	电子束、离子束、X-射线抗蚀剂	388
9.8.2	远紫外抗蚀剂	389
9.8.3	激光感光性高分子	390
9.9	特殊领域的信息记录材料——防伪油墨	392
9.9.1	荧光防伪油墨	392
9.9.2	热敏防伪油墨	393
9.9.3	磁性防伪油墨	393
9.9.4	安全油墨	393
9.9.5	反应变色油墨	394
9.9.6	生化反应油墨	394
9.9.7	液晶油墨	394

9.9.8 印刷专用油墨	394
9.9.9 激光全息标识结合荧光加密防伪	395
9.9.10 防涂改油墨	395
9.10 数码喷绘	395
参考文献	396
第10章 磁记录材料	399
10.1 概述	399
10.2 基本原理	403
10.2.1 物质的磁性与磁化	404
10.2.2 记录和重放	407
10.2.3 记录过程中的能量损失	421
10.3 制造技术	423
10.3.1 主要原材料	424
10.3.2 涂布型磁记录介质的制造	453
10.3.3 其他制造方法	477
10.4 磁记录材料产品品种	479
10.4.1 音频磁带(录音磁带)	480
10.4.2 视频磁带(录像磁带)	486
10.4.3 仪器及计算机磁带	492
10.4.4 磁鼓	499
10.4.5 硬磁盘	500
10.4.6 软磁盘	511
10.4.7 磁卡	520
10.4.8 磁光盘	530
10.5 磁记录介质性能、测试及评价	538
10.5.1 磁粉的特性、测试及评价	538
10.5.2 磁浆的特性、测试及评价	542
10.5.3 磁记录介质的特性、测试及评价	543
10.6 磁记录材料的进步与发展	562
10.6.1 高性能和高密度化的发展	563
10.6.2 纳米磁记录材料	577
10.6.3 垂直磁记录与磁性存储高密度化	585
参考文献	594

第 1 章 绪 论

银盐感光材料作为传统的信息记录材料，自 1839 年发明至今已 160 多年的历史。随着科学技术的进步，感光科学和感光材料工业有了飞速的发展，感光科学已成为跨行业、多学科交叉的独立学科，感光材料工业也形成了一个新型的高技术的独立产业，在国民经济、国防军事和人民生活中占有重要的地位。

1.1 民用照相用感光材料

银盐感光材料最初是用于照相，发展历史最早可追溯到 1727 年，德国 J. 斯舒尔茨 (J. Schulge) 发现了 AgNO_3 的感光性能；1777 年瑞典谢勒 (Scheele) 用太阳光照在涂有 AgCl 的纸上，观察到紫光比其他光线更容易使 AgCl 变黑；直到 1839 年法国 J. M. 达盖尔 (J. M. Daguerre) 发明了“银版摄影术”，用汞蒸气显影相机中曝光的碘化银干版，得到明亮的左右颠倒的正像；英国 H. F. 塔博特 (H. F. Talbox) 用浸有 AgI 的纸，经相机曝光后，用 AgNO_3 和没食子酸显影， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 定影，得到一张负像，再涂上蜡后，有一定透明性，用它作底片，进行翻拍，可以得到多张正像照片。塔博特发明的负像照相过程开创了现代照相的先河，塔博特也被后人称为现代照相之父。1847 年 N. S. 维克多 (N. S. Victor) 用蛋清作感光物质的载体涂于玻璃板上，申请了蛋清玻璃板专利，由于感光度太低，不能作负片拍摄，只能作印相用，从而开始了湿版照相。1851 年美国 F. S. 阿契尔 (F. S. Archer) 用硝化棉胶作黏合剂，制得湿版，可作底片用。直到 1871 年英国物理学家 R. L. 麦道克斯 (R. L. Maddox) 发明用明胶代替硝化棉制成 AgBr 照相干版，感光度高，而且可以预制保存，不用现制现配，使用方便。干版代替湿版，这是感光材料制造的一项重要发明，标志着现代感

光制造技术的开端，从此市场上出现生产照相干版的公司。1881年美国伊斯曼（Eastman）干版公司成立，即现在世界上最大的感光材料制造商柯达（Kodak）公司前身。1888年第一台柯达便携式相机问世，为现代照相业的普及奠定了基础。1889年伊斯曼公司用硝酸纤维素片基代替玻璃板制成胶片，感光胶片的发明为感光材料打开了通向各个应用领域的大门。正是有了这种可卷曲的胶片，导致了电影的发明。1908年伊斯曼公司开始生产安全的三醋酸纤维素片基，并逐步替代易燃的硝酸纤维素片基。1955年杜邦（Du Pont）发明聚酯片基（涤纶片基），1956年柯达公司发明了涂塑纸基，感光材料用的支持体得到进一步发展。目前，除了民用胶卷、电影胶片用三醋酸纤维素片基，相纸大多用涂塑纸基，少数黑白相纸用钡地纸外，其余感光材料都用涤纶片基。

1873年德国 H. W. 伏格尔（H. W. Vogel）发明了增感染料，使卤化银感光材料感色范围向长波绿光和红光波段扩展，增感染料的应用为彩色感光材料发明和彩色摄影奠定了基础。1878年潘耐特发现并采用“奥氏成熟”——物理成熟工艺，制备出高感的干版。1925年谢巴德（Sheppard）发现了硫脲类化合物加入感光乳剂后会提高乳剂的感光度和感色性，即硫增感。1936年爱克发公司柯斯洛夫斯基（Kosłowski）发现金盐加入感光乳剂后，可使乳剂强烈增感，制造出高感光度和高解像力的感光材料。这种“硫增感”和“金增感”技术奠定了感光材料微粒高感的技术基础。

1861年英国科学家 J. C. 麦克斯威尔（J. C. Maxwell）发表了“任何一种颜色都可由红、绿、蓝三色按不同比例混合后得到的‘三原色’学说”，并在英国皇家学院演示了通过红、绿、蓝三色滤色液分别拍摄了三张透明片，再重叠投影到白色屏幕上，还原出一幅彩色图像。这就是加色法彩色成像原理，现在照相、电视和印刷都遵循此基本原理，三色分色及叠加方法为彩色照相奠定了科学依据。1909年法国卢米埃（Lumiere）发明了彩屏加式成像法，制造了 Autochrome 干版；同时 R. 贝司恩（R. Berthon）发明了柱镜法彩色胶片，这些材料均因成像质量差工艺复杂而难以普及应用。

1912年化学家 R. 费歇尔 (R. Fischer) 发明了成色显影法; 1921年 L. 曼内斯 (L. Mannes) 和 L. 戈德沃斯基 (L. Godowsky) 发明了利用化学耦合反应制造彩色染料的方法。1930年他们加盟柯达公司后, 直接促进了 1935年柯达公司率先推出外偶式彩色反转胶卷 Kodachrome——最早的多层彩色感光材料。这种胶片涂有感红、感绿、感蓝三个乳剂层, 但不含成色剂, 成色剂是分别加在三个显影液中。胶片曝光后, 分三次显影, 形成三层青、品红、黄影像, 叠加而成彩色影像, 但外偶法加工操作复杂, 不久即被内偶式多层片淘汰。1936年爱克发公司研制成功世界上第一种含水溶性成色剂的内偶式彩色反转片——Agfacolor Neue Film, 利用 G. 斯利埃姆斯 (G. Williams) 发明的把长碳链连接在成色剂分子上得到不扩散的成色剂, 加入相应的乳剂层中, 在感蓝层中加黄成色剂, 感绿层中加品红成色剂, 感红层中加青成色剂, 曝光时, 每个感光层对本层所感色光敏感, 生成潜影, 经显影后形成银影, 同时生成的显影剂氧化产物与该层银影附近的成色剂耦合生成染料影像, 经漂白、定影后, 除去银影和未曝光的卤化银, 留下纯的染料彩色影像。1939年爱克发公司生产出第一代彩色负片和用于这种负—正体系的彩色像纸。1942年柯达公司制成了采用油溶性成色剂的多层彩色负片, 由于油溶性成色剂比水溶性成色剂色彩鲜艳, 稳定性也好, 于是成为彩色感光材料的主导技术, 一直采用至今。与此同时, 1938年爱克发公司开始生产银漂法彩色感光材料潘塔克罗姆 (Pantachrome), 瑞士汽巴 (Ciba) 公司于 20 世纪 60 年代相继推出汽巴克罗姆 (Cibachrome) 印相片、印刷片和透明片。美国宝丽来 (Polaroid) 公司于 1963 年发明了采用扩散转移原理的彩色一步摄影照相, 1972 年推出了 SX-70 相机和正负合一整体结构胶片的新体系。

彩色显影生成的染料的色吸收并不理想, 都存在有害吸收, 造成偏色和影响色彩饱和, 为了校正有害吸收, 1950年柯达公司 W. 汉生 (W. Hanson) 发明了带色成色剂 (又称马斯克成色剂), 并应用于彩色负片。1951年柯达公司又在彩色电影负片中采用复层

技术，即同一感色的乳剂层分两层涂布不同的感光度乳剂，上层低感乳剂层含较多的成色剂，下层高感乳剂层含较少的成色剂，这样改进了感光度和颗粒度关系。1969年柯达公司又推出了显影抑制成色剂（DIR成色剂，Development Inhibiter Releasing Coupler），用于彩色胶片中不仅能改善影像颗粒性，提高影像的锐度，还可校正有害吸收，改善色彩还原；1972年柯达公司首先应用于 Kodakcolor II型彩色负片中。此后 DIR成色剂又不断得到改进，出现了带有延时基团具有适当扩散距离的 DIR成色剂，如柯达公司 DIAR成色剂，富士（Fuji）公司的超 DIR成色剂等，使彩色感光材料质量不断提高。1976年富士公司首先推出 ISO 400 的 F-II 400 彩色负片，在每个感色层高感乳剂层和低感乳剂层之间设有影像控制层。1982年柯达公司采用 T颗粒乳剂（Tabular，扁平状卤化银晶体），生产了感光度 ISO 1000 的彩色负片 Kodakcolor VR1000；T颗粒乳剂能吸收更多的光线，表面积大，能吸附更多增感染料，有利于感光度的提高，并改进颗粒度。1984年富士公司采用扁平状双重结构的西格玛晶体技术和聚合型成色剂，推出了感光度 ISO 1600 彩色负片 Fujicolor HR 1600。1987年柯尼卡（Konica）公司采用多重晶体结构技术，涂层为分离型单元层结构，即把三个高感乳剂层放于胶片上层，三个低感乳剂层放于胶片下层，生产了目前彩色感光材料最高感光度 ISO 3200 的彩色负片 Konicacolor SR-3200。

感光材料的冲洗加工则经历了从黑白到彩色，从手工到机器，从常温到高温，从人工控制到电脑全自动控制的发展过程。特别从减少公害，节省资源考虑，通过简化加工工序，省略了加工药液，缩短了加工时间，改进了冲洗加工工艺。柯达公司在推出 Kodakcolor II型彩色负片同时，推出 C-41 高温快洗加工配方，使用了 EDTA 铁钠盐代替毒性极大的铁氰化钾作漂白剂；后来又采用漂定合一的工艺，加工时间从 18min 缩短到 12 min。1984年柯尼卡公司首先研制成功不用水洗的 CPK-15E 无水加工彩相套药；1986年柯达公司出售无水加工套药 RA-4，这是一种集“快速、低补、