

# 寫眞用 제라틴과 Polyvinylpyrrolidone으로 製造된 寫眞乳劑의 할로겐銀 結晶 및 寫眞特性 研究

大韓寫眞 필름 株式會社

姜 泰 誠

=Abstract=

## A Study on the Photographic Characteristics and Crystalline Forms about Photographic Emulsion Prepared from Photographic Gelatine with Polyvinylpyrrolidone

Tai Sung Kang

*Dai Han Photographic film industrial Co. , Seoul, Korea*

The photographic characteristics have been studied in relation with various molecular weights of Polyvinylpyrrolidone (PVP). The shape of silver halogen crystals by physical ripening of mixture of photographic gelatine and various molecular weights of PVP were observed. Then, the photographic characteristics have been studied by chemical ripening.

Results were concluded as follows:

1. All of the crystals have formed in the shape of (100) or (111).
2. Photographic characteristics were inferior by using PVP of higher molecular weight.
3. Photographic characteristics were superior by using PVP of lower molecular weight.
4. Photographic characteristic were compared with various Emulsion thickness and Tested Resolving power.

## 目 次

- I. 緒 論
- II. 實驗方法
- III. 結果 및 考察
- IV. 結 論

## I. 緒 論

E Klei 과 E Moisa<sup>1)</sup>는 순수한 제라틴으로 製造된 寫眞乳劑中の Ag Br 은 Ag I < 5% 및 Ag I > 10%에서 結晶構造가 (100) 및 (111)으로 形成됨을 發表했고 C·R Perry 와 D·C Skiuman<sup>2)</sup>은 Ag Br, Ag I의 結晶의 成長 즉 Ostwald 熟成

Coalescence 및 結晶과 結晶의 結合에 대해 說明한바 있으며 Perry<sup>3)</sup>는 Polyvinyl pyrrolidone (PVP) 으로 中性乳劑를 만들 경우 物理熟成時에는 PVP가 粒子成長의 抑制作用을 한다고 發表했고 GAF의 Derschf<sup>4,5)</sup>는 寫眞乳劑 製造時 PVP가 安定劑로 使用됨을 發表한바 있으며 G.Pueskuelev<sup>6)</sup>의 研究됨을 活性제라틴과 PVP를 混合物理熟成時 PVP는 強한 抑制作用을 나타내어 高解像力 3200 1/mm을 얻었다고 發表한바 있다.

本 研究에서는 分子量 10,000, 36,000, 40,000 의 各 PVP와 제라틴의 混合으로 製造된 高感度 寫眞乳劑의 結晶構造 및 寫眞特性에 대한 研究를 實施하였다.

## II. 實驗方法

Polyvinylpyrrolidone (PVP) (分子量 10,000, 36,000, 40,000) 티오우레아, 메타놀 Mucochloric acid, Saponin 및 Thymol 은 東京化成 製品과 제라틴은 日本皮革製 KDP-102 를 취화가리, 흑화가리, 질산은, 로단가리 및 염화 금 가리는 日本和光製 試藥特級으로 使用하고 乳劑處方은 石川<sup>7)</sup>의 處方を 다음과 같이 變形하여 實驗하였다.

### 2-1) 高感度乳劑의 處方

A 液 (63 °C)		B 液 (55 °C)	
蒸溜水	500 ml	蒸溜水	625 ml
취화가리	85 g	질산은	90 ml
흑화가리	1.25 g		
KDP-102 + PVP	40.5 g	D 液	
C (Dry)		蒸溜水	100 ml
KDP-102	104 g	KDP-102	30.5 g

物理熟成은 A液의 溫度를 63 °C로 유지 攪拌하면서 B液을 3等分 (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>) 하여 B<sub>1</sub> 全液을 55 °C에서 30秒에 注入 混合하고 10分後 B<sub>2</sub> 全液을 같은 溫度에서 30秒에 注入한 다음 5分後 B<sub>3</sub> 全液을 같은 溫度에서 注入하고 계속 攪拌하면서 40分間 熟成시킨후 C의 제라틴을 一時에 添加한 後 60分間 熟成시켰다.

이 乳劑의 熟成을 抑制키 위해 溫度를 10 °C

로 冷却 유지하고 檢査할 할로겐銀 粒子試料을 취하였다.

한편 乳劑를 -5 °C 冷凍器에서 24時間 凝固시킨후 이 乳劑를 四方 5mm의 크기로 절단하여 12 °C 流水로 90分間 水洗하고 D液을 넣어 全量을 2,500 g로 調整하였다.

이 乳劑를 溫度 60 °C에서 PH 5.8로 調整하고 티오우레아 0.003mol/Ag mol를 添加하여 80分間 熟成시키고 1% 로단암모늄액과 1% 염화금 가리용액의 混合液 8 ml을 PH 6.8로 다시 調整한 乳劑에 添加한 後 90分間 熟成시켰다.

다음 增感色素 S 950 (max 6600A°)과 S 304 (max 5600A°)를 各各 메타놀 100 ml에 100 mg씩 溶解시켜 乳劑에 넣고 5% Mucochloric acid 용액 30ml 2% Saponin 용액 40ml 및 5% Thymol 액 15ml를 添加후 溫度를 35 °C로 유지하였다.

乾燥된 乳劑두께가 10μ가 되도록 하여 寫眞特性을 高찰하고 PVP 10,000과 제라틴으로 만들어진 유체를 두께가 5μ, 7μ, 10μ, 12μ, 15μ로 도포하여 寫眞特性和 解像力을 알기 위해 시편을 266 °K의 光源을 靑色 filter를 통과시킨 光에 1/50秒 노광시켜 現像液 D-76 原液으로 溫度 20 °C에서 5分間 現像했다.

## III. 結果 및 考察

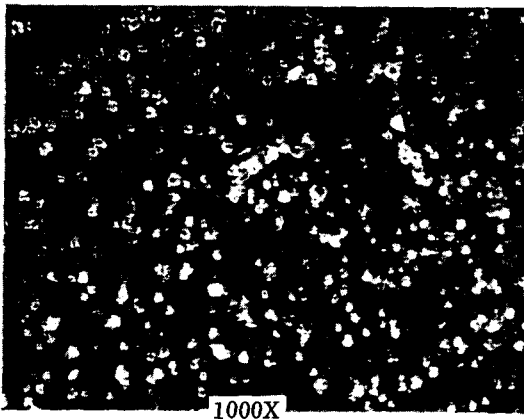
3-1) 표 1과 같이 A液에 PVP 및 KDP 102을 使用 PVP의 分子量 및 使用量을 變化 시키면서 製造한 乳劑의 粒子는 Fig. 1,2,3과 같이 分子量의 大小에 關係없이 (100) (111) 면만이 生成됨을 確認하였다.

3-2) 표 1로 製造된 乳劑의 寫眞特性 曲線은 Fig. 4,5,6과 같이 同一 分子量의 PVP로 製造된 乳劑에 있어서는 PVP의 使用量이 적을 경우 寫眞特性이 向上되고 使用量이 많을 경우 特性이 低下되었다.

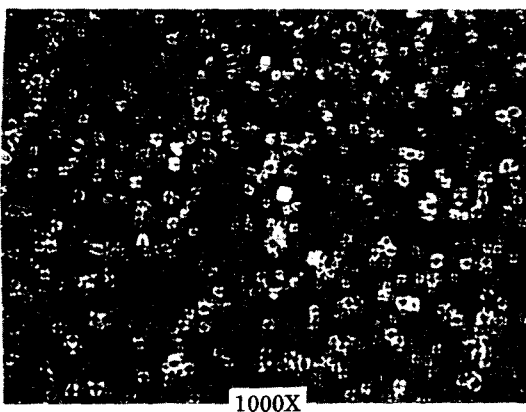
分子量의 크기와 寫眞特性和의 關係는 Fig. 7과 같이 PVP의 分子量이 큰것을 使用할 경우 寫眞特性이 低下되고 分子量이 작은 PVP를 使用할 경우 이 特性이 向上되었다.

Table 1. Scheme of various concentration of PVP and KDP-102 gelatine

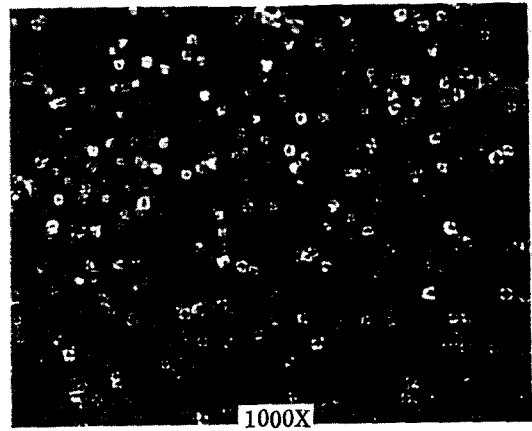
PVP (m.w)	PVP (g)	KDP-102 (g)
10000	10	30.5
	20	20.5
	30	10.5
36000	10	30.5
	20	20.5
	30	10.5
40000	10	30.5
	20	20.5
	30	10.5



Fig, 1 Grain of emulsion with 20 g of PVP (10000) and 20.5 g of gelatine



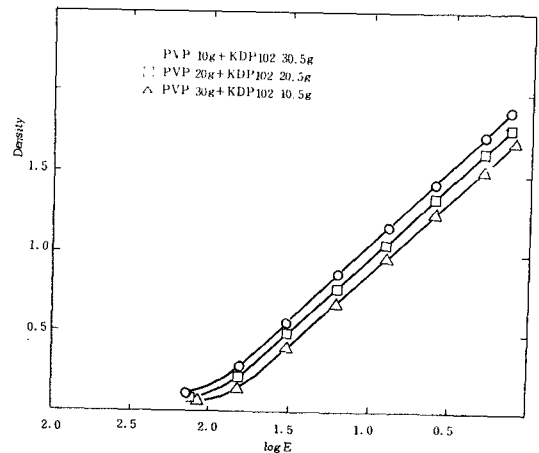
Fig, 2 Grain of emulsion with 20 g of PVP (36000) and 20.5 g of gelatine



Fig, 3 Grain of emulsion with 20 g of PVP (40000) and 20.5 g of gelatine

Table 2. Photographic characteristic of various PVP molecular weight

PVP gelatine weight (g)	Dmax	Cont rast	s	Fog
PVP (m.w.10000) 20 KDP-102 20.5	1.8	0.8	76	0.08
PVP (m.w.36000) 20 KDP-102 20.5	1.5	0.54	58	0.03
PVP (m.w.40000) 20 KDP-102 20.5	1.4	0.3	42	0.03
KDP-102 40.5	1.53	0.5	56	0.28



Fig, 4 Characteristic curve film with PVP (mw. 10000) and KDP-102 gelatine

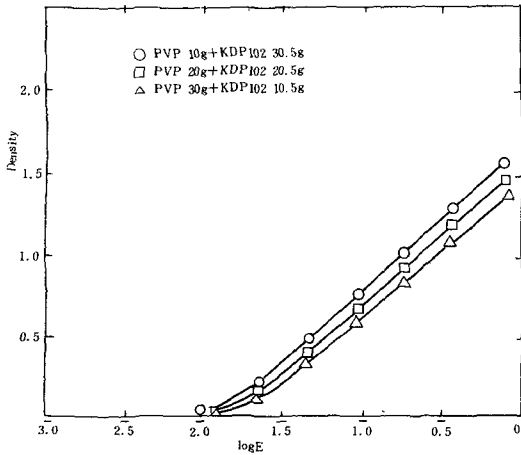


Fig. 5 Characteristics curve of tested film with PVP (mw. 36000) and KDP-102 gelatine

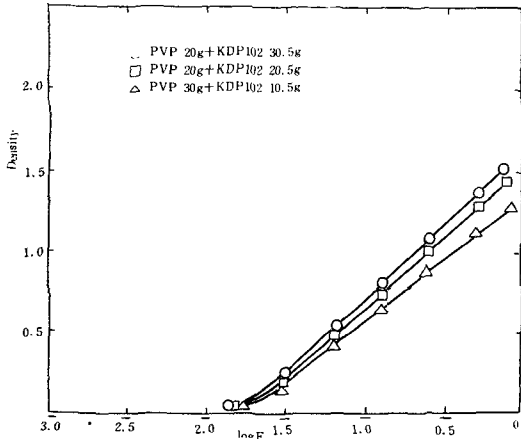


Fig. 6 Characteristics curve of tested film with PVP (mw. 40000) and KDP-102 gelatine

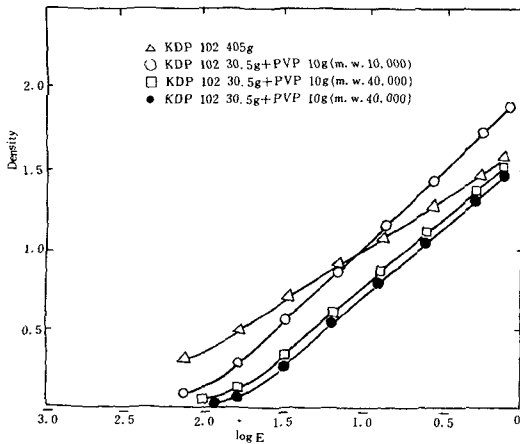


Fig. 7 Characteristics curve of tested film prepared KDP-102 with PVP and KDP-102 alone

예로서 A액에 PVP 20g과 KDP-102 20.5g를 사용하여 제조된 乳劑와 A액에 KDP-102 40.5g만을 사용하여 제조된 乳劑의 寫眞特性의 比較는 表 2와 같다.

즉 PVP 분자량이 큰것을 사용했을 경우 Fog는 安定되나 最大濃度 感度 階調가 低下되었으며 PVP의 분자량이 작은 것을 사용할 경우 Fog는 不安定하나 最大濃度, 感度 階調는 向上됨을 알수 있었다. 또 KDP-102 제라틴만으로 본 處方에 의해 제조된 乳劑의 特性에 있어서는 Fog가 不安定할 뿐 아니라 다른 特性도 PVP을 添加하여 製造된 乳劑보다 若干 低下됨을 알수 있었다.

Table 3. Photographic characteristic of various emulsion thickness.

Emulsion Thickness( $m\mu$ )	D max	Contrast	Sensitivity	Fog
5	1.2	0.4	42	0.02
7	1.5	0.56	52	0.02
10	1.8	0.8	76	0.08
12	1.3	0.86	94	0.1
15	1.9	0.92	116	0.12

Table 4. Resolving power of various emulsion thickness.

Emulsion Thickness ( $m\mu$ )	(1/mm) Resolving power
5	58
7	61
10	78
12	72
15	69

表 3과 같이 유제m의 두께가 두꺼울수록 寫眞特性은 向上되나 Fog가 증가되고 얇을수록 寫眞特性은 低下되었다.

表 4은 解像力을 비교한 것이며 두께가 두껍거나 얇아도 解像力이 좋지 않고 10  $m\mu$ 에 가까울수록 像像은 좋았다.

3 - 3) 製造된 高感度 네가필름의 有効 期間 內의 時間에 따른 變化試驗을 실시한 結果 표 2와 같은 處方에 의해 製造된 네가필름의 試片을 關係濕度 60% 濕度 60℃에서 60時間 保管후에 時間에 따르는 寫眞特性을 관찰한 結果 표 5과 같이 分子量이 작은 것을 使用하는 것이 分子量이 큰 것을 使用하는 것보다 時間에 따르는 變化는 없음을 確認하였다. 解像力은 10m $\mu$ 의 두께에 가까울수록 좋음을 알았다.

Table 5. photographic characteristic by hydrothermo method

PV & gelatine weight (g)	D <sub>max</sub>	Cont rast	S	Fog
PVP (m.w.10000) 20	1.67	0.72	68	0.1
KDP-102 20.5				
PVP (m.w.36000) 20	1.0	0.24	33	0.00
KDP-102 20.5				
PVP (m.w.40000) 20	0.6	0.17	12	0.00
KDP-102 20.5				
KDP-102 40.5	1.2	0.4	46	0.35

#### IV. 結 論

本 實驗에서 채택한 處方에 의해 製造한 寫眞乳劑에 使用되는 PVP의 分子量의 크기와는 關係없이 粒子的 結晶面은 (100) 및 (111)임을 確認하였고 PVP의 分子量이 작고 이의 使用量이 적을 경우 寫眞特性이 向上되어 이 乳劑로서 高感度 네가필름을 製造할 수 있음을 알 수 있었다.

#### 參 考 文 獻

- (1) E. Klein and E. Moisar: International Congress of photographic Science Tokyo 1967.
- (2) C.R. Pery, Feilow and D.C Skillman : J photo Sci 16, 137-147, 1968.
- (3) Perry : photogr Sci and Engns 5,6 1961.
- (4) GAF Derschf : USP 2,995,444 (26,9.57)
- (5) GAF Derschf : USP 3,055,544 (6,3,59)
- (6) G Pueskuelev, VZA RNORECHKL and v1 KA BALVANOV : J photo Sci 22,235 1974.
- (7) 石川敏雄, 旭洋一, 飯口富, 原田三郎: 千葉大學 工學部 研究報告 25.171 1973.