

Lith Film 現像液의 製造에 關한 研究

나형석 · 구철희 · 조가람 · 윤종태

부경대학교 공과대학 인쇄정보공학과

(1998년 5월20일 받음, 1998년 6월25일 최종수정본 받음)

A study on the manufacture of Lith film developer

Hyong-Seok Na, Chul-Whoi Koo, Ga-Ram Cho, Jong-Tae Youn

Dept. of Graphic Arts Information,

Pukyong National University

(Received 20 May 1998, in final form 25 June 1998)

Abstract

The developing agent is the materials which first acts on silver grain and make it into metallic silver by reducing reaction.

There are several types in developing agents, and according to Lumiere-Andresen principle, substitution product which has amino or hydroxyl group in benzen nucleus has a developing power, but all reducing substances are not in used.

In the developing effect, not only the role of developing agent but also that of assistant materials are important.

But in this work, we have studied effect, change by lith developing agent which require high contrast image. We made an developing experiment after having manufactured developing solution used hydroquinone and another developing agents like chlorohydroquinone, pyrocatechol and pyrogallol as developing agent. And we added that did in addition of diethanolamine and ascorbic acid, and then we examined the possibility of use.

1. 서 론

현상액은 현상주약과 보조제로 구성되며 현상주약은 선택성 환원성이 있는 약품으로 사진유체의 할로겐화는 입자에 작용하여 잠상이 형성된 은염 입자를 우선적으로 선택하여 신속하게 은으로 환원반응을 진행시켜 흑화한다. 잠상에 도달한 현상액의 전자가 핵으로 이동하며 할로겐화는 결정 내부 및 표면의 Ag^+ 이 핵과 결합하여 중화되고 금속은을 형성한다. 이 반응이 음이온의 잠상 부분에서 일어나고 이것이 주체가 되어 동일한 반응이 계속 반복됨으로써 금속은이 축적되어 흑화된다. 결과적으로 화상은 현상이라는 화학반응에 의하여 생긴 것이라 할 수 있다. 일반적으로 이온의 환원은 음전하의 증가나 양전하의 흡수값 감소 등이 같은 물질 내에서 일어나며 산화는 반대로 일어나는 현상이다. 금속은에서 은이온으로의 환원과 은이온상에서의 전자 정착과 관련하여 모든 현상을 중성은 원자로 전이시키는 결과가 된다.^{1~2)}

초경조의 화상을 얻기 위한 lith현상액에서는 히드로퀴논의 자기촉매작용에 의한 전염현상이 경조화의 주 요인이다.³⁾

본 연구는 위와 같은 현상주약들의 사진적 효과를 비교 검토하기 위하여 시판용 lith현상액 4가지를 현상 실험하고, lith현상액의 조성에서 현상주약을 hydroquinone, chlorohydroquinone, pyrogallol, pyrocatechol로 바꾸어 제조하여 실험하였다. 또한 여기에 ascorbic acid 및 diethanolamine 그리고 sodium carbonate를 첨가하여 시판용 lith현상액과 pH 및 현상시간, 현상 온도에 따른 사진효과를 비교 검토함으로써 현상액으로서 사용하고자 하는 것이 본 연구의 목적이다.^{1~7)}

2. 실 험

2-1 시료(Test film)제작 및 분석 기기

시료용 film은 국산 Fil Tech Co.의 Bright light contact film FTB-100A를 사용하였으며, Step guide는 Fuji Co.의 Fuji step guide P(photo mask film용)를 사용하였다. 필름의 노광은 인성카메라사의 밀착노광기를 사용하였고, pH 및 온도는 Hanna Co.의 HI 8314 membrane pH meter에 HI1332B probe를 이용하여 측정하였다. Film의 농도는 Dainippon screen Co.의 DM-500 투과농도계를 사용하여 측정하였다.

2-2 시 약

본 연구에 사용한 약품으로 현상주약은 Katayama chemical Co.의 hydroquinone($C_6H_4(OH)_2$)과 Junsei chemical Co.의 pyrogallol($C_6H_3(OH)_3$), resorcinol($C_6H_4(OH)_2$), pyrocatechol($C_6H_4(OH)_2$)과 ACROS Co.의 chlorohydroquinone($C_6H_3Cl(OH)_2$)을 사용하였으며, 보조제로는 Katayama Co.의

sodium hydrogen sulfite{ Na_2HSO_3 }, Yakuri pure chemical Co.의 boric acid{ H_3BO_3 }, paraformaldehyde{ $(-\text{CH}_2\text{O}-)_n$ }, Junsei Co.의 sodium sulfite{ Na_2SO_3 }, potassium bromide{ KBr }, diethanolamine{ $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ }, ascorbic acid{ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ }, DukSan Co.의 sodium carbonate { Na_2CO_3 }로 일급 시약을 사용하였다.

2-3 현상액 제조

본 실험에서 제조한 lith현상액의 기본 조성은 아래와 같이 3차에 걸쳐 제조하여 실험하였다. 1차 실험은 <Table 1>의 기본조성에 <Table 2>와 같이 현상주약을 각각 혼합하여 lith현상액을 제조하였다.

Table 1. Basic composition of lith developer

Additives	Compositious	Coutent
Preservative	Sodium sulfite	30 g
	Paraformaldehyde	7 g
	Sodium hydrogen sulfite	2.5 g
Restrainer	Potassium bromide	1.5 g
Stabilizer	Boric acid	6.5 g
Solvent	water	1000 cc

Table 2. Various developing agents using experiment

Experiment No.	1	2	3	4
Developing Agents	Hydroquinone	Chlorohydroquinone	Pyrogallol	Pyrocatechol
Contents	22g	28.9g	25.2g	22g

2차 실험은 1차 실험 조성에 Ascorbic Acid 41.9g과 Sodium Carbonate 60g을 첨가하였으며, 3차 실험은 1차 실험 조성에 Diethanolamine 25g과 Sodium Carbonate 60g을 첨가하여 실험하였다.

2-4 실험 방법

본 실험에서는 각 lith현상액의 pH를 측정하고, 현상온도를 자동현상기의 일반적인 현상온도 25℃를 전후로 20℃에서 32℃까지 3℃간격으로 변화를 주었으며, 중탕으로 ±0.3℃의 온도 오차 내에서 tray현상을 하였다. 현상시간은 30초 간격으로 30초, 60초, 90초, 120초로 하였으며 필름을 lith현상액에 넣은 후 10초간 교반하고 나머지 시간은 정지현상을 하였다.

정지는 물에 5초간 세척으로 대신하였고, 정착은 10분 이상, 수세는 흐르는 물에 10분 이상하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 시판용 lith현상액

시판용 lith현상액의 pH는 A사 제품이 11.9, B사 제품이 11.13, C사 제품이 10.89, D사 제품이 10.84로 나타났다. 4개 회사 lith현상액의 현상시간을 각각 30초, 60초, 90초, 120초로 변화시키고 현상온도를 20℃에서 32℃까지 3℃간격으로 변화를 주어 현상 실험하여 비교한 결과, 현상시간이 길어질수록 C사 현상액의 highlight부 농도가 타사 제품에 비해 높게 나타났으며 A사, B사, D사의 제품은 비교적 안정적으로 나타났다. Shadow부에서는 각 회사의 제품별로 차이는 있었지만 전 제품이 3.0이상의 최고 농도 값을 나타내고 있으며 A사의 제품이 가장 높게 나타났으며 이들 결과를 Fig.1에 나타냈다. 또 전 제품이 현상시간이 길어질수록 최고 농도 값은 조금씩 증가하였고 contrast는 비슷한 경향을 보였다. A, B, C사의 제품은 실험범위 내에서 전체적으로 60초에서 좋은 결과를 나타내었으며 D사의 제품은 120초에서 좋은 결과를 나타내었는데 이것은 자동현상기용과 수동현상용의 차이로 자동현상기용이 수동현상용보다 짧은 시간에 현상이 이루어지는 것을 알 수 있다.

3-2 히드로퀴논을 주약으로 사용한 lith현상액

히드로퀴논(hydroquinone)을 현상주약으로 제조한 lith현상액의 사진 효과는 lith film 현상용으로 적절한 결과를 나타냈지만, 이 기본조성에서 아황산나트륨을 제외하고 아스코르빈산을 넣은 lith현상액은 32℃의 5분 현상에서 최고농도 2.72로 나타났으며, 디에탄올을 넣은 lith현상액은 32℃의 5분 현상에서 최고농도 1.53으로 낮게 나타났다. 그러므로 lith현상액으로 사용하기에 부적합하였다. 따라서 아황산나트륨을 포함한 기본조성에 아스코르빈산을 아황산나트륨과 같은 몰비로 첨가하고, 탄산나트륨을 넣어 제조하였고, 다시 디에탄올과 탄산나트륨을 첨가하여 여러 가지 현상시간에서 실험한 결과를 Fig.2에 나타냈다.

제조한 lith현상액에서 히드로퀴논을 주약으로 사용한 lith현상액(이하 HY로 표기함)은 pH가 10.21로 나타났으며, 여기에 아스코르빈산과 탄산나트륨을 첨가한 lith현상액(이하 HYAS로 표기함)은 pH 10.43이고, 디에탄올과 탄산나트륨을 첨가한 lith현상액(이하 HYDI로 표기함)은 pH 9.34로 나타났다.

이들 lith현상액을 현상온도 20℃에서 현상시간을 변화시켰을 때 HYDI는 시간에 관계없이 최고 농도가 3.0정도로 나타났으나 기본조성인 HY와 HYAS는 저온에서 현상시간 30초에 최고농도가 2.21과 2.3으로 HYDI와 비교해서 낮게 나타났다. 그러나 60초 이상 현상시간을 증가시키면 3가지 모두 현상농도가 3.0 이상으로 전체적인 현상농도가 비슷한 경향을 보였다.

현상온도를 변화시킨 결과, 저온에서는 각 lith현상액의 contrast 및 최고 농도의 차이가 크게 나타났지만, 온도가 증가할수록 그 차이는 적어졌으며, HYDI가 HYAS나 기본조성인 HY보다 좋게 나타났다. 현상시간 60초 이후에는 현상온도를 각각 증가시켰을 때 shadow부에서만 0.3정

도의 차이가 나며, highlight부 및 contrast는 큰 차이가 없었다. 특히 HYDI는 저온과 고온에서의 사진적 효과는 큰 차이가 없고 짧은 현상시간에 lith현상액으로 만족할 만한 현상결과를 얻을 수 있었으므로 현상시간 및 온도를 높일 필요가 없었다.

3-3 피로카테콜을 주약으로 사용한 lith현상액

Lith현상액의 기본조성에 피로카테콜(Pyrocatechol)을 현상주약으로 사용한 lith현상액(이하 PC로 표기함)은 pH가 10.60으로 나타났으며, 여기에 아스코르빈산과 탄산나트륨을 첨가하여 제조한 lith현상액(이하 PCAS로 표기함)은 pH 10.48, 그리고 PC에 디에탄올과 탄산나트륨을 첨가하여 제조한 lith현상액(이하 PCDI로 표기함)은 pH 11.45로 나타났다. 이들 현상액을 온도 및 시간을 변화시켜 현상한 결과, PC와 PCDI는 현상시간이 증가함에 따라 현상농도도 점차 증가하였으며 PCDI가 PC보다는 현상능력이 좋았고, PCAS는 20℃, 23℃에서는 120초까지 현상을 해도 현상이 진행되지 않았으나 29℃, 90초 현상하였을 때 최고농도가 급격히 증가하여 Fig.3(C)와 같이 높은 contrast를 나타냈다.

온도변화에 따른 효과는 PC와 PCAS는 짧은 현상시간(30초)에서 온도에 관계없이 현상이 진행되지 않았으나 120초로 현상시간을 연장하였을 때 온도가 증가함에 따라 현상농도도 높게 나타났다. 그러나 PCDI는 30초의 짧은 현상시간에는 온도가 증가함에 따라 현상농도도 점차 증가하였으며 26℃, 60초 이후에는 현상온도 및 시간을 증가시켜도 현상농도에는 큰 변화가 없었다. 이 결과로 보아 PC는 현상온도 및 시간 증가에 따라 농도도 점차 증가하고, PCDI는 온도와 의 영향은 적었으나 일정시간 이후에는 높은 농도를 나타내었으며, PCAS는 낮은 온도에서 반응이 약하지만 일정온도(약 26℃)에 이르면 환원반응이 급격히 일어서 높은 농도를 나타내었다.

3-4 클로로히드로퀴논을 주약으로 사용한 lith현상액

히드로퀴논보다 환원력이 큰 것으로 알려진 클로로히드로퀴논(chlorohydroquinone)을 현상주약으로 사용한 lith현상액(이하 CH로 표기함)은 pH가 9.54로 나타났으며, CH에 아스코르빈산과 탄산나트륨을 첨가하여 제조한 lith현상액(이하 CHAS로 표기함)은 pH가 10.06으로 나타났다. 또 디에탄올과 탄산나트륨을 첨가하여 제조한 lith현상액(이하 CHDI로 표기함)은 pH 10.88로 나타났다. 이들 현상액을 현상온도와 현상시간을 변화시켜 실험한 결과, CH는 현상온도 20℃에서 현상시간을 증가시켰을 때 최고농도가 0.2, 0.85, 1.09, 2.02순으로 증가하였으며 현상온도를 점차적으로 증가시키고 현상시간을 증가시키면 따라 현상농도도 점차적으로 증가하여 32℃, 120초 현상하였을 때 최고 농도가 3.1로 나타났다. CHDI는 CH보다 현상효과가 좋았으며 현상시간을 증가시키면 현상효과도 점차 증가하였고 23℃이후에는 현상온도와 시간을 증가시켜도 최고 농도와 contrast에는 큰 변화가 없었다. 그러나 CHAS는 20℃, 30초 즉 저온, 짧은 현상시간에도 Fig.4(A)에서 보는 바와 같이 최고농도가 3.0에 가까운 뛰어난 사진효과를 나타내었다. 그러므로 CH와 CHDI는 온도와 시간에 비례하여 농도가 증가하였으므로 만족할 만한 현상효과를 얻기 위해서는 현상온도와 시간을 증가시켜야 한다. 그러나 CHAS는 현상온도와 시간에 관계없이 높은 농도를 나타냄으로 저온 신속현상액으로 충분히 사용 가능하다고 사료된다.

3-5 피로갈롤을 주약으로 사용한 lith현상액

피로갈롤(Pyrogallol)을 주약으로 제조한 lith현상액 pH가 9.75로 나타났으며, 여기에 디에탄올과 탄산나트륨을 첨가하여 제조한 lith현상액은 pH 11.17로 나타났다. 현상온도 및 현상시간을 증가시켜 현상한 결과, 현상은 되었으나 현상한 필름이 적갈색으로 착색되었다. 그러므로 PY와 PYDI는 lith현상액으로 사용할 수 없다는 결론을 얻었다. 그러나 PY에 아스코르빈산과 탄산나트륨을 첨가하여 제조한 현상액은 착색되지 않고 pH는 10.18로 정상적인 사진효과를 나타냈다. PYAS의 현상결과는 Fig.5와 같이 20℃, 30초에서 농도가 1.29로 나타났지만 온도를 29℃까지 증가시키면 농도가 2.4로 증가했다. 그러나 현상시간을 60초 이상 증가시키면 온도와 관계없이 현상농도가 3.0정도를 나타냈다. 결과적으로 PYAS의 사진효과는 뛰어나지 않았지만 23℃, 60초 이후에는 온도 및 시간을 증가시켜도 현상효과는 큰 차이가 없으므로 현상온도와 시간의 영향이 적었다.

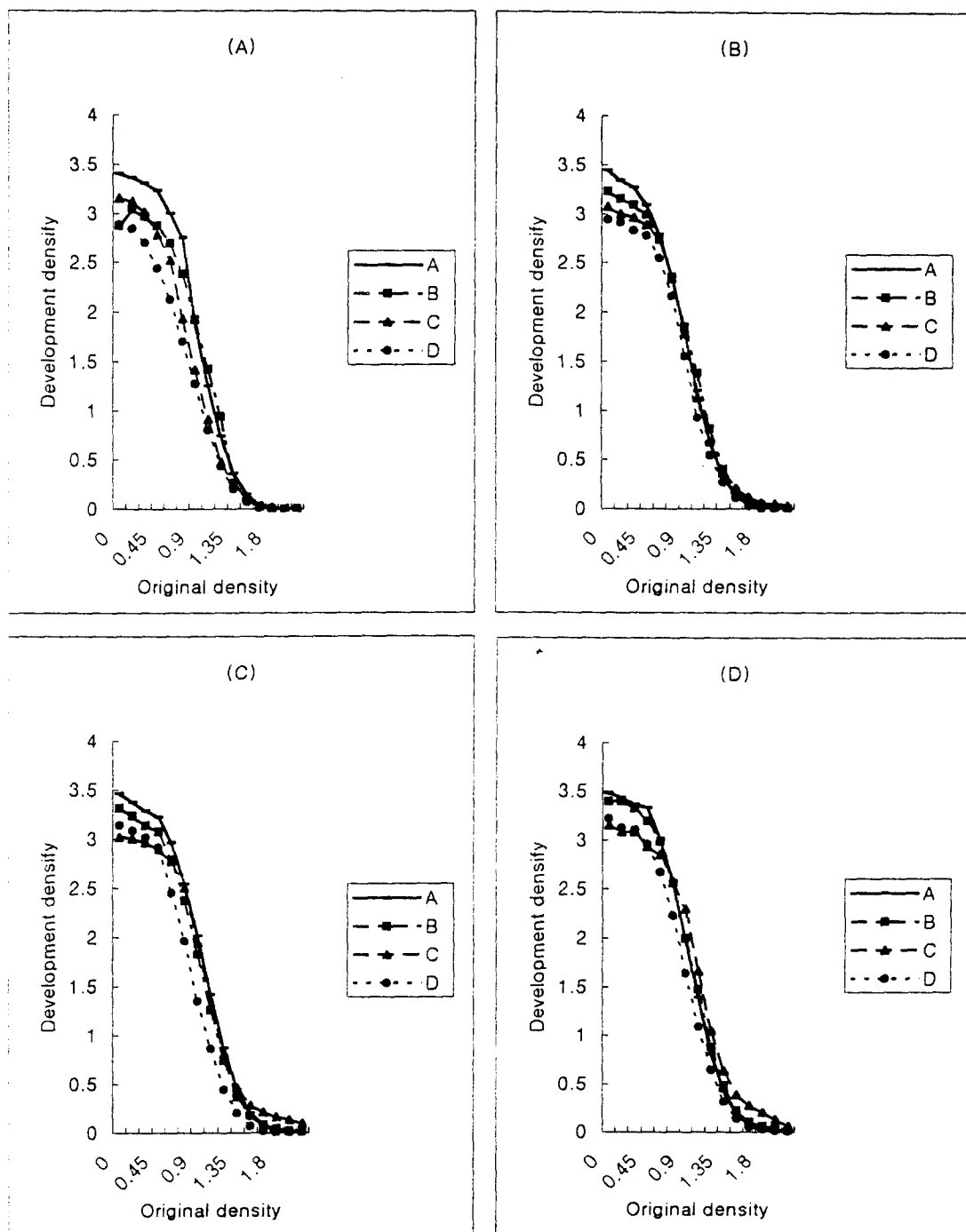


Fig.1. The photographic effect of developer on the market for various time at 23°C. (A: 30sec., B: 60sec., C:90sec., D: 120sec.,)

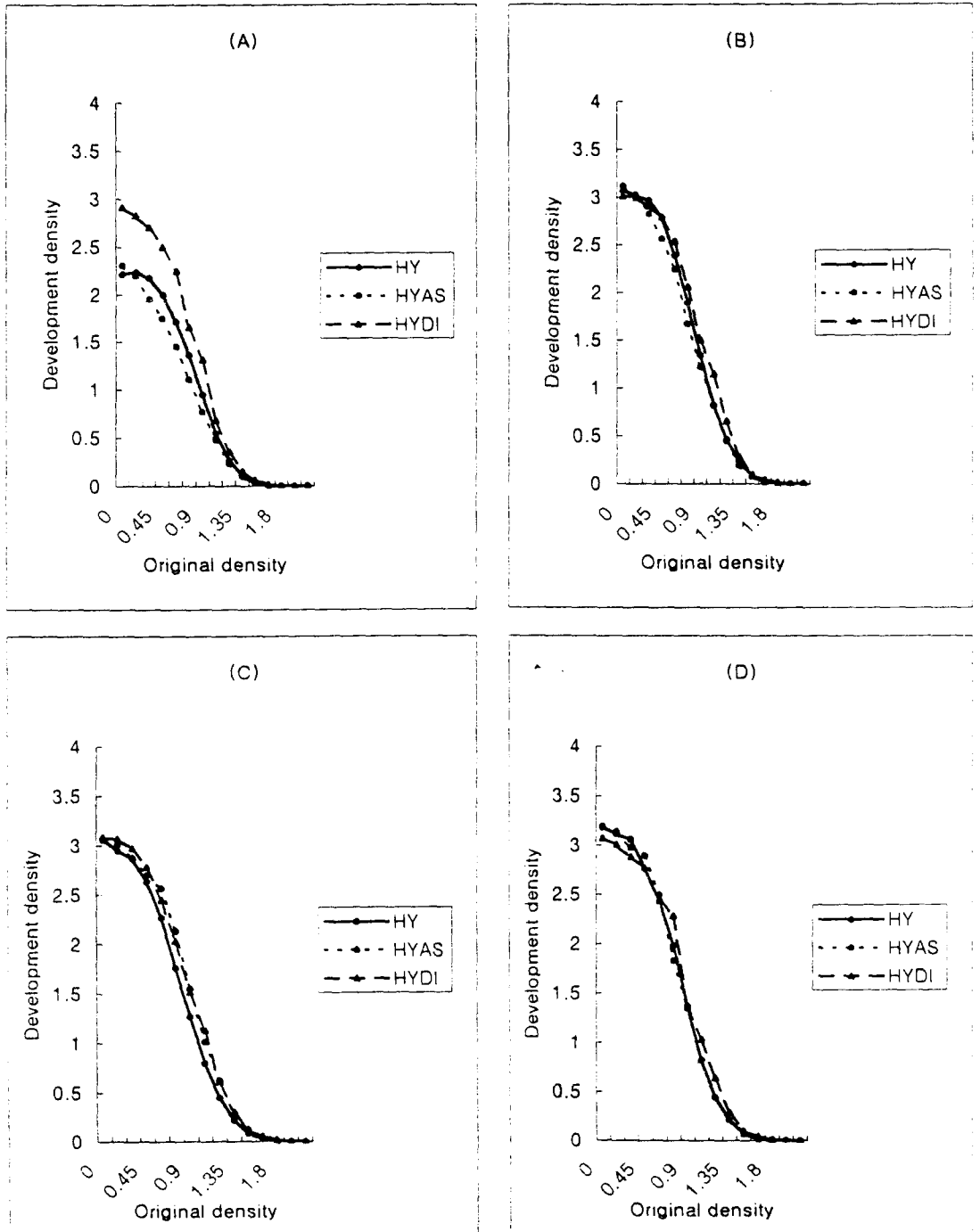


Fig.2. The photographic effect of developer using hydroquinone at 20°C for various time. (A: 30sec., B: 60sec., C:90sec., D: 120sec.,)

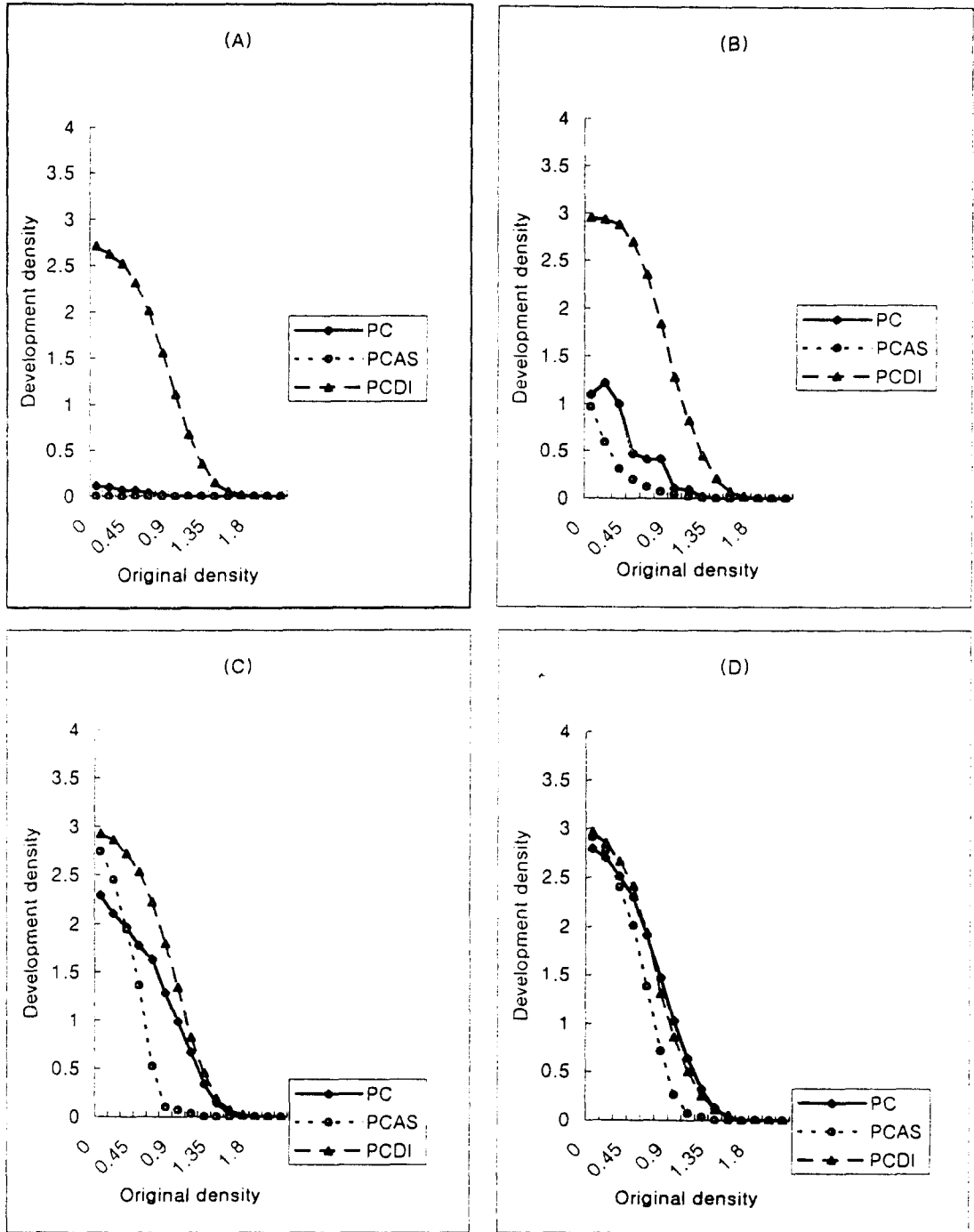


Fig.3. The photographic effect of developer using pyrocatechol at 29°C for various time. (A: 30sec., B: 60sec., C: 90sec., D: 120sec.,)

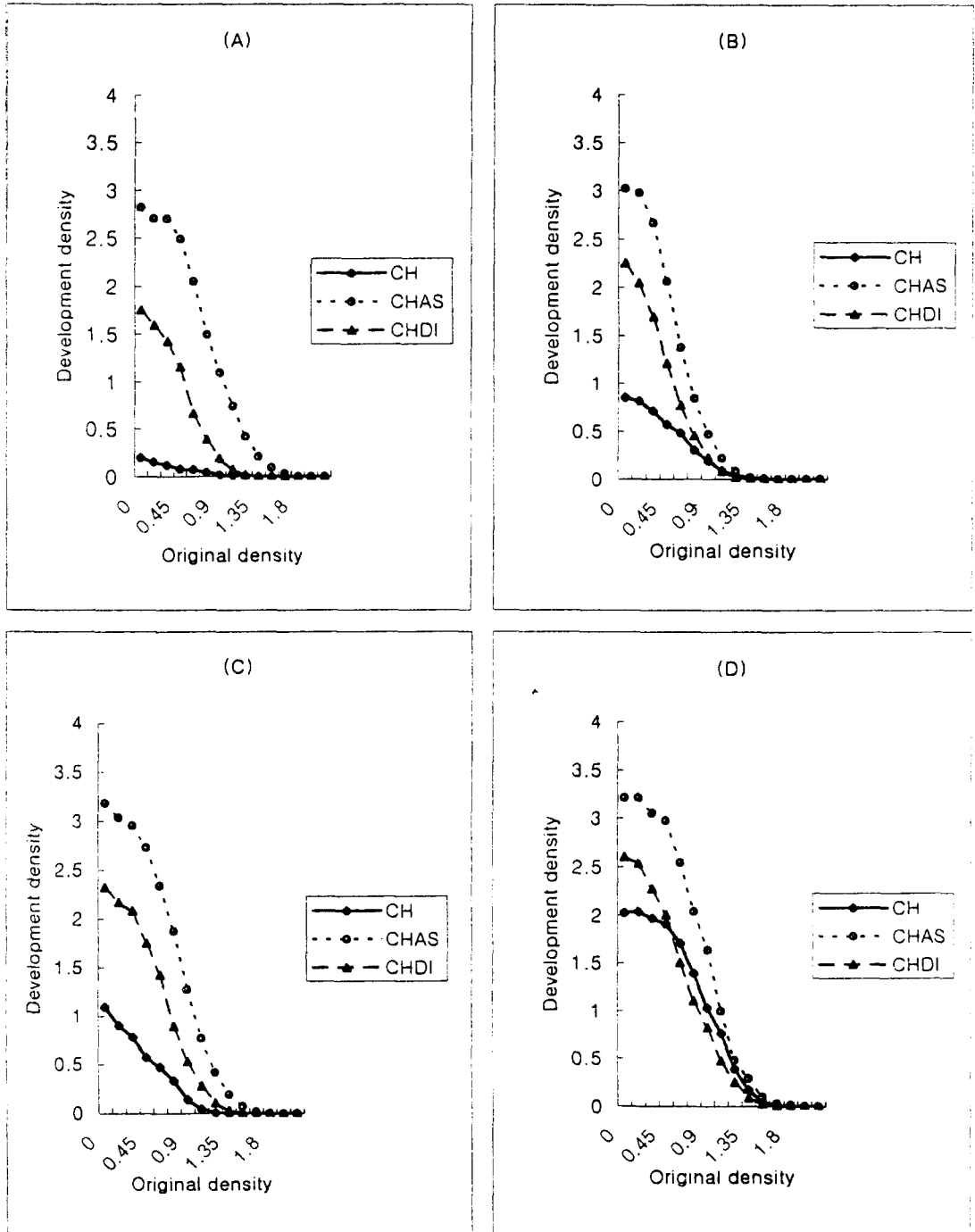


Fig.4. The photographic effect of developer using chlorhydroquinone at 20°C for various time. (A: 30sec., B: 60sec., C:90sec., D: 120sec.,)

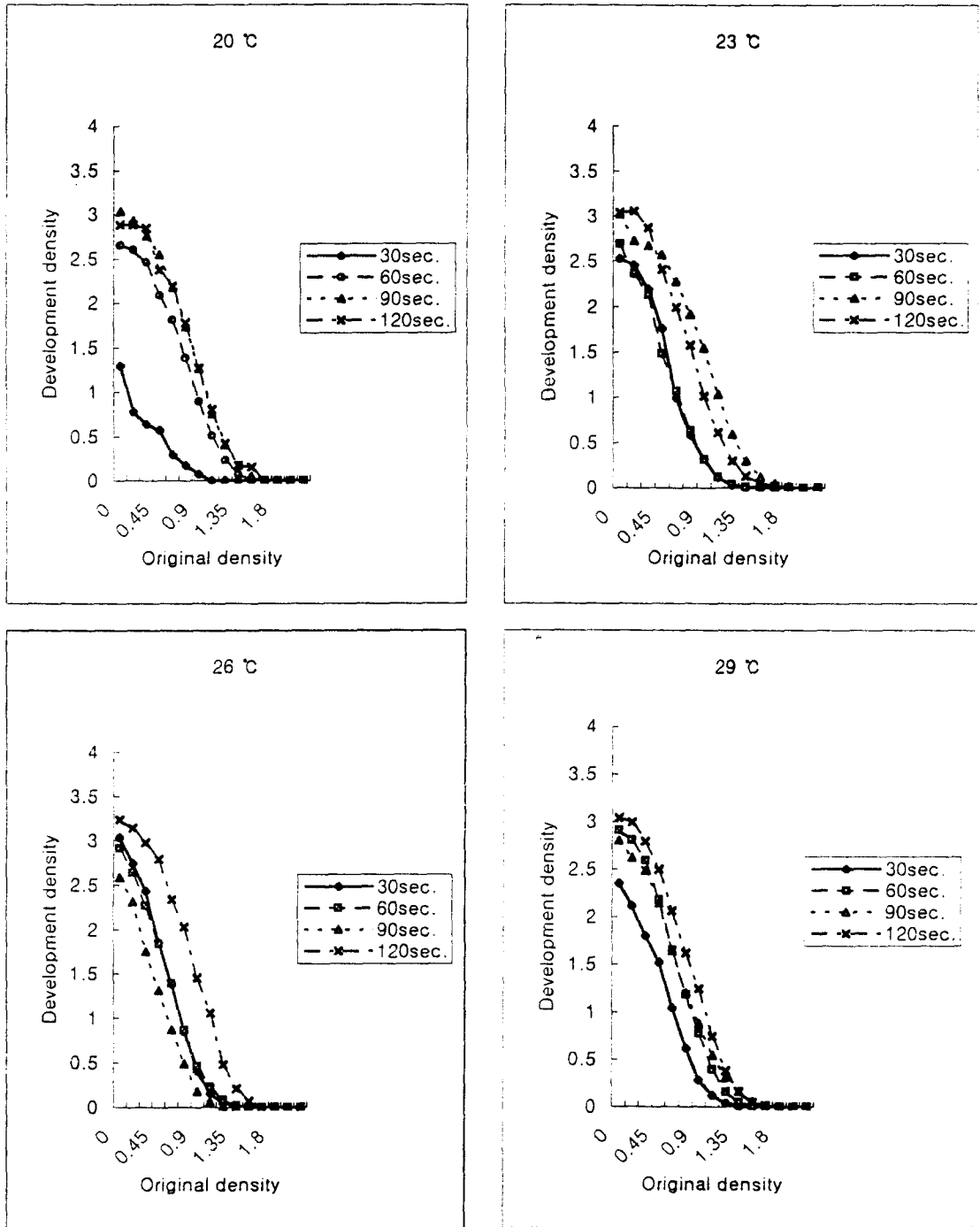


fig.5. the photographic effect of developer using pyrogallol at various temperature (20°C, 23°C, 26°C, 29°C) for various time.
 (A: 30sec., B: 60sec., D: 120sec.)

4. 결 론

현상주약을 바꾸어 제조한 lith현상액으로 실험하여 기존 시판용 lith현상액의 실험 결과와 사진적인 관계를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Hydroquinone을 현상주약으로 사용한 lith현상액과 ascorbic acid를 첨가한 lith현상액은 현상온도 26℃와 현상시간을 60초 이상으로 한 경우 시판용 lith현상액과 같은 lith현상효과를 나타내었지만, diethanolamine을 첨가한 lith현상액은 저온 신속현상액으로 적합한 현상효과를 나타내었다.

2. Pyrocatecol을 주약으로 한 lith현상액은 온도와 시간에 비례하여 농도가 증가하였으며, 디에탄올을 첨가한 lith현상액은 온도와는 관련성이 적었고, 현상시간 60초 이후에 급격한 농도증가를 나타냈으며, 아스코르빈산을 첨가한 lith현상액은 현상온도 26℃와 현상시간 60초 이후에 급격한 농도증가로 high contrast를 나타내었지만, 신속현상액으로는 부적합하였다.

3. Chlorohydroquinone을 주약으로 한 lith현상액과 diethanolamine을 첨가한 lith현상액은 현상시간을 길게 해야만 lith현상액으로 사용할 수 있으며, ascorbic acid를 첨가한 현상액은 저온에서 짧은 시간 현상으로 우수한 사진효과가 나타난 것으로 보아 저온 신속현상액으로 사용된다고 사료된다.

4. Pyrogallol을 주약으로 한 lith현상액과 diethanolamine을 첨가한 lith현상액은 필름이 적갈색으로 착색되어 lith현상액으로 사용할 수 없으며, ascorbic acid를 첨가한 lith현상액은 현상시간을 길게 해야만 lith현상액으로 사용할 수 있다.

참고문헌

- 1) M. Abritat, Phot. J., Vol. 92B(1952).
- 2) Breiding, Eder's Jahrbuch(1895).
- 3) J.A.C.Yule, J.Frank. Inst., 239, 221(1945).
- 4) William de W. Abney, "A New Developer," Phot. News, 24, 345(1880).
- 5) Frederick Scott Archer, "On the Use of Collodion in Photography," The Chemist, 2, 257(1851).
- 6) J. H. Eder and V. Toth, "Neue Entwickler mit Pyrocatechin and Resorcin," Phot. Corr., 17, 191(1880).
- 7) 笹井明, "寫眞の化學", 東京, 寫眞工業出版社, 184(1976).
- 8) 安弘國, "黑白寫眞", 서울, 法經出版社, 192.