

산성법으로 제조된 AgCl과 AgBr유제의 특성

임 권 택 · 정 연 태 · 오 제 웅

부경대학교 공과대학 사진공학과, 부산 608-739

(1997년 5월 20일 받음, 1997년 6월 15일 최종수정본 받음)

Properties of AgCl and AgBr Emulsions prepared by Acidic Method

Kwon-Taek Lim · Yeon-Tae Jeong · Je-Woong Oh

Dept. of photographic Science and Engineering, College of

Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739

(Received 20 May 1997, in final form 15 June 1997)

Abstract

AgCl and AgBr photographic emulsions were prepared by acidic method and their physical and photographic properties were investigated. The more the citric acid was added, the smaller the grain size and the lower the speed of emulsion. It seems that the physical ripening is restrained due to strong adsorption of gelatin molecules on the surface of growing silver halide particle. The grain shape was shown as a typical cubic for AgCl crystal, and a mixture of cubic, triangular, and octahedral for AgBr crystal, respectively. When hydrochloric acid or sulfuric acid was used to control or adjust the same pH as citric acid, speed and contrast were found to be lower than in the case of citric acid.

1. 서 론

일반적으로 할로겐화 은 감광재료의 높은 성능은 할로겐화 은 미세결정의 제조, 유제의 도포, 기능성 유기 물질의 설계와 합성 등 여러가지 복합적인 기술에 의존하지만 그중에서 할로

겐화는 은 유제의 침전 과정이 가장 기초적으로 중요하다. 이 과정에서 할로겐화 은 미세 입자의 모양과 크기 그리고 크기 분포가 결정됨으로써 감광재료의 감도와 화상의 질이 물리적으로 결정된다. 침전은 보통 핵화와 성장이라는 두가지 주된 과정으로 이루어진다.¹⁾ 핵화는 균일계 용액에서 새로운 미세 결정상이 형성되는 단계이고, 성장은 존재하는 결정 표면에 격자를 이루는 물질이 첨가되는 단계이다. 단일 성분의 결정 성장은 기본적으로 두가지 반응으로 나눌 수 있는데, 첫째는 파포화 상태를 유지하면서 보다 미세한 결정이 녹아 큰 결정을 더 크게 성장시키는 오스트왈드 숙성이다. 이 반응은 전체 결정의 표면적이 감소함으로써 계의 에너지가 감소하는 경향에 기인한다. 둘째는 입자들이 상호 충돌 접촉함으로써 크기가 증가하는 coalescence이다. 성장 반응의 속도는 격자를 형성하는 물질이 용액으로부터 성장하는 결정 표면으로 이동하는 확산과 표면 침적 반응 속도에 의하여 조절된다. Gibbs-Thomson 효과에 기인하는 오스트왈드 숙성은 그 사이에 든다. 확산 조절 성장 반응에 의하여 좁은 결정 입자 분포의 모서리가 예리한 결정이 형성되며, 반면에 반응 조절 성장 반응과 Gibbs-Thomson 효과에 의하여 넓은 크기 분포의 둥근 결정이 형성되는 경향이 있다.^{2,3)} 현재의 할로겐화 은 침전 연구는 주로 핵화 과정과 입자 성장의 초기 단계에 대하여 활발하게 이루어지고 있다.⁴⁾

할로겐화 은 입자의 크기, 분포, 그리고 모양은 제조된 유제의 감도 및 contrast 와 같은 사진적 특성에 직접적인 관계가 있다. 일반적으로 입자가 클수록 고감도 유제이며, 분포가 좁을수록 contrast 가 증가하는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 할로겐화 은 결정의 침전 과정에 영향을 미치는 변수들로는 반응물의 농도, 반응물 주입 방법, 반응 온도, pAg, pH, 젤라틴의 종류 및 농도등이 있다.^{1,6,7)} 유제의 제조법을 크게 나누면 산성법 유제, 중성법 유제, 그리고 암모니아 법 유제로 나눌 수 있다. 암모니아 법은 현재 가장 많이 사용되는 방법으로 많은 연구가 되어있다.⁸⁾ 암모니아는 할로겐화 은의 용매 작용을 하여 물리 숙성을 촉진한다. 따라서 입자가 큰 고감도 유제가 얻어진다. 그리고 산성법에서 가장 작은 입자가 생성되는 것으로 알려져 있지만 이것에 관한 연구는 비교적 되어있지 않은 편이다. 본 연구에서는 산성법으로 AgCl 유제와 AgBr 유제를 제조함에 있어서 구연산의 첨가량에 따른 유제의 특성, 같은 pH로 조절하기 위하여 구연산 대신에 염산과 황산을 사용할 경우의 유제의 특성, 그리고 젤라틴의 종류에 따른 효과등을 위주로 입자의 모양, 크기, 분포 등 할로겐화 은 결정의 침전 과정에서의 영향 및 제조된 유제의 감도를 비교 연구하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약 및 실험기구

할로겐화은 유제 제조에 사용된 AgNO₃, KBr, KI, NaCl, HCl, 구연산등은 일급시약을

별도의 정제 과정없이 그대로 사용하였다. 젤라틴은 Litta사의 photographic 용으로 P-4575(active gelatin) 과 P-4576(inert gelatin)을 사용하였다. 제조된 유제를 도포하는 base로서 사용된 film은 일반 상업용 lith film을 hypo로 정착한 다음 사용하였다.

주사형 전자현미경(SEM)은 Hitachi사의 S-2700 model을 사용하였고, 입도분석기로는 Shimadzu사의 SALD-2001을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 AgCl 유제의 제조

할로겐화 은 유제를 제조하는 일반적인 방법은 다음과 같으며 할로겐화 은이 감광성이 있으므로 대부분의 실험을 암등 하에서 실행하였다.

먼저 초순수 증류수 25ml에 젤라틴 3g을 녹이고, 여기에 NaCl 1g(0.017 mole), 구연산 1.5g(0.0075 mole)을 녹인 용액을 A액으로 준비한다. 또 다른 비이커에 초순수 증류수 25ml를 넣고 AgNO₃ 2.5g(0.015 mole) 과 구연산 1.5g(0.0075 mole)을 녹여 B액을 만든다. 200rpm의 교반을 행하면서, 반응온도를 65℃에 고정시킨다음 A액에 B액을 1분 동안 천천히 주입한다. 주입이 끝난 후 같은 조건으로 1시간 동안 물리 숙성을 행한다. 물리 숙성이 완료되면 반응액을 4000rpm으로 원심 분리하여 상층액을 버리고 침전물을 2번 수세한다. 순수한 AgCl 입자 1.6g을 취하여 다시 6% 젤라틴 용액 20ml에 30분간 재분산한다.

2.2.2 유제의 도포

재분산된 유제 2.5ml를 취하여 35℃에서 미리 준비한 필름에 도포봉을 이용하여 도포한다. 도포봉은 지름 1cm의 중심봉에 지름 0.9mm 철사를 촘촘히 감은 것을 사용하였으며, 건조시에는 먼저 찬 공기로 setting을 하고난 다음 더운 공기로 건조하였다.

2.2.3 할로겐화 은 입자의 분석

원심 분리한 할로겐화 은을 SEM으로 촬영하여 입자의 모양과 크기를 분석하였으며, 재분산된 유제를 입도분석기로 분석하여 입자의 크기 및 분포를 관찰하였다.

2.2.4 유제의 사진적 특성 분석

건조된 필름을 step tablet와 밀착하여 20W 할로겐 램프로 노광을 주었다. AgCl 유제의 경우에는 3초 간 노광을 하였으며, AgBr 유제의 경우에는 1초 간 노광을 하였다. 이것을 PP-dol 현상액으로 현상을 한 다음 투과 농도계(DM550)를 이용하여 농도를 측정하여 특성곡선을 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구연산 양에 따른 AgCl, AgBr 유제의 특성

3.1.1 AgCl 유제

다른 조건을 일정하게 하고, 구연산을 넣지 않은 중성법 유제와 구연산을 3.0 g (pH= 1.5), 6.0 g (pH=0.1), 12.0 g (pH=0.05) 24.0 g (pH =0.025)첨가한 산성법 유제를 제조하여 각각의 특성곡선을 제작하여 Fig. 1에 도시하였다. 구연산의 양이 증가할수록 특성곡선을 비교하여 볼 때 감도가 낮아지고 포그도 안정됨을 볼 수 있다. 여기서 감도는 간단한 방법인, (fog + base 농도) + 0.1 인 점의 노광량의 대수치(Log H)를 비교한다. Contrast의 한가지 척도인 γ 값을

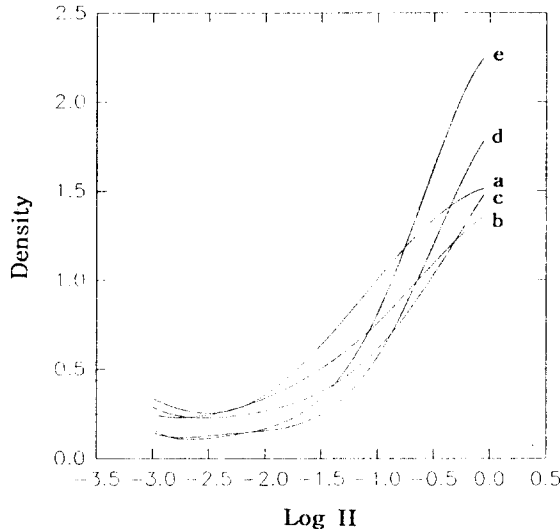


Fig. 1 Characteristic curves of AgCl emulsion prepared with variation of citric acid content

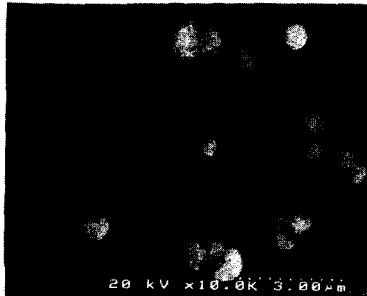
- a : citric acid 0g b : citric acid 3g
- c : citric acid 6g d : citric acid 12g
- e : citric acid 24g

계산하면 a, b, c, d, e 각 유제에 대하여 1.5, 1.2, 1.6, 2.7, 3.0 로 나타났다. 즉 구연산의 양이 12 g 이상으로 증가하게되면 contrast가 크게 증가함을 볼 수있다. 이것은 구연산 첨가량이 증가하면서, 구연산에 의한 점도 상승 요인과 더불어 pH가 등전점 이하로 되면서 젤라틴 분자가 길게 뻗으므로 용액의 점도가 증가되어, 결정 성장 속도에서 확산 조절 요인이 주로 작용하기 때문에 입자의 분포가 좁아져서 contrast 가 증가하는 것으로 생각된다.^{2,3)} Photo. 1에 각 유제의 AgCl 입자의 SEM 사진을 도시하였다. 대략적인 크기를 비교해 보면 중성법 유제(0.45 - 0.90 μ m)에

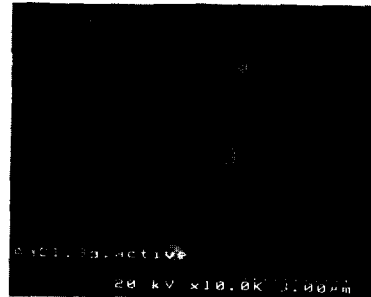
서 구연산의 첨가량이 증가 할수록 크기가 조금씩 작아져서 구연산 양이 24 g인 산성법 유제의 경우에는 0.03 - 0.06 μm 로 관찰되었다. pH가 낮아 질수록 젤라틴 분자의 결가지 작용기 중 많은 수의 아민기에 수소이온이 붙게 된다. 따라서 젤라틴의 알짜 전하가 점점 양으로 된다. 그리고 유제 제조시 과량의 alkali halide를 사용하기 때문에 생성된 할로겐화 은 표면에는 halide 이온이 흡착됨으로서 입자 표면은 음 전하를 띠게 된다. 일반적으로 젤라틴 분자는 할로겐화 은 표면에서 젤라틴의 아미드기와 은이온 사이의 약한 쌍극자-이온사이의 인력에 의하여 흡착하게 되지만, 많은 양의 구연산이 첨가된 경우에는 결정의 음전하와 젤라틴의 양전하 사이의 강한 정전기적 인력에 의하여 흡착의 정도는 매우 증가하게 된다.⁶⁾

따라서 젤라틴 분자가 양전하를 띠게 되면 결정 표면에 보다 강하게 흡착하게 되어 입자의 성장을 억제시키는 것이다. 입자의 모양은 서로 큰 차이가 없이 모두 edge 부분이 깎여 나간 입방체 형태로 나타났다.

입도 분석의 결과는 입자가 매우 작기 때문에 구연산의 양을 변화시키면서 제조한 유제들에서 큰 차이가 없는 분포 곡선을 나타내었지만 SEM 분석에 의한 대략적인 크기와 비슷한 값을 나타내었다.



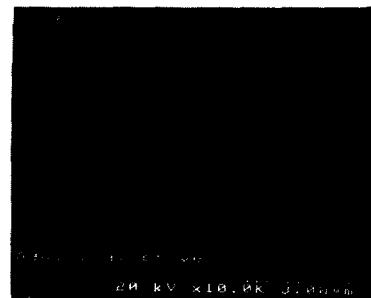
(a) citric acid 0g ($\times 10\text{K}$)



(b) citric acid 6g ($\times 10\text{K}$)



(c) citric acid 6g ($\times 30\text{K}$)



(d) citric acid 12g ($\times 10\text{K}$)

Photo. 1 SEM photographs of AgCl emulsion prepared with variation of citric acid content

3.1.2 AgBr 유제

AgBr 중성법 유제와 구연산 첨가량을 3g, 10g, 30g으로 변화시킨 산성법 유제를 제조하여 이들의 특성곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 구연산 첨가량의 증가에 따라 감도가 조금씩 감소함을 볼 수 있다. Photo. 2의 SEM 사진을 보면 AgCl의 결정과는 달리 삼각형 모양이 많이 존재함을 알 수 있다. AgCl 결정은 이온성 결합이 강하며 (100)면이 드러난 전형적인 입방체 결정 형태를 이룬다. 그러나 AgBr의 경우에는 이온성 결합 정도가 조금 떨어져 구조의 변화가 있을 수 있다. 특히 Br 이온이 과량 존재하면 이것이 (111) 면에 흡착하여 안정화시킴으로서 팔면체의 결정 구조를 이루게 된다. 또한 낮은 온도에서는 팔면체 구조의, 높은 온도에서는 입방체 구조의 성장 속도가 증가하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ Fig. 3에 입도 분석기에 의한 입자의 상대적인 분포를 비교하였다. 구연산 첨가량의 증가에 따라 입자의 크기가 작은 쪽으로 그래프가 편중되어 있다.

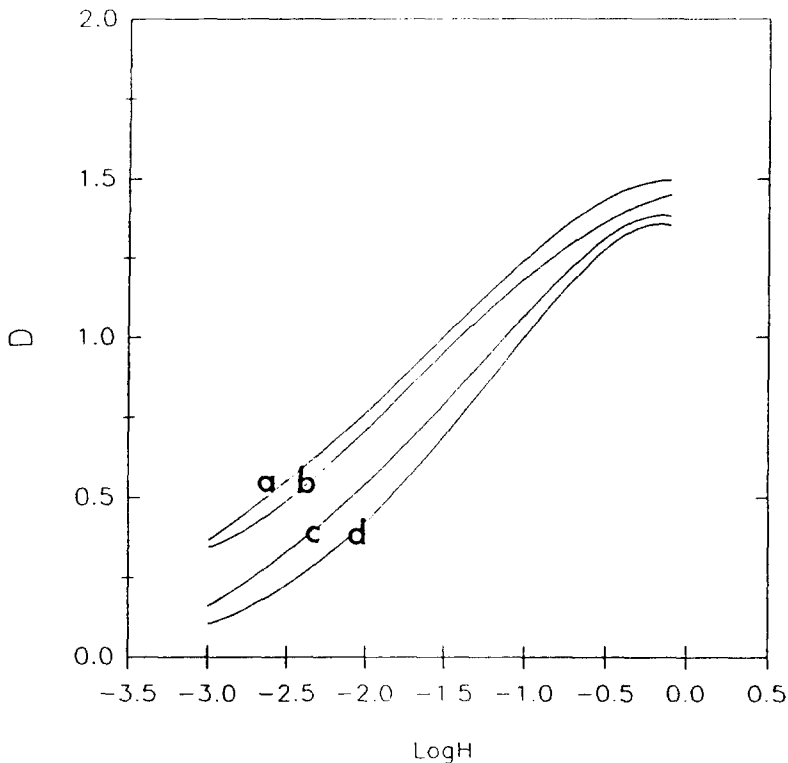


Fig. 2 Characteristic curves of AgBr emulsion prepared with variation of citric acid content

a : citric acid 0g b : citric acid 6g
 c : citric acid 20g d : citric acid 60g



Photo. 2 SEM photograph of acidic AgBr emulsion ($\times 20K$)

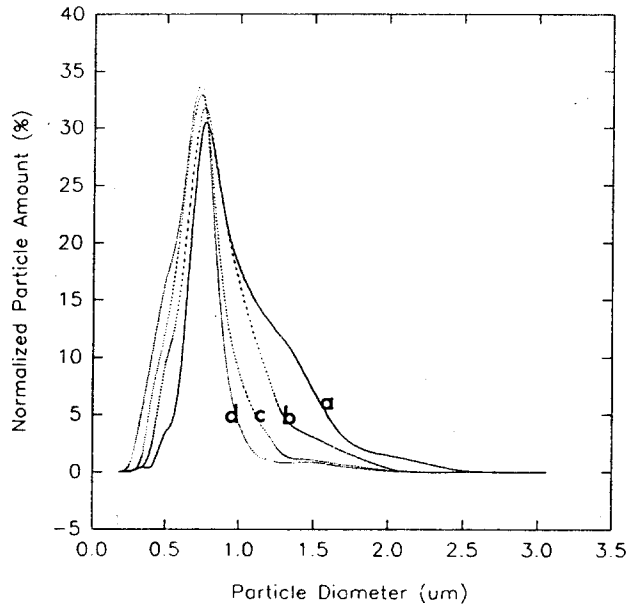


Fig. 3 Particle distribution curves of AgBr emulsion prepared with variation of citric acid content

a : citric acid 0g b : citric acid 6g
c : citric acid 20g d : citric acid 60g

3.2 산의 종류에 따른 유제의 특성

구연산 첨가량이 3g 일 때의 pH 값인 1.5가 되도록 염산과 황산을 각각 첨가하여 산의 종류에 따른 AgCl 유제의 사진 특성을 비교하여 보았다. Fig. 4에 이들의 특성곡선을 도시하였다. 구연산, 염산, 황산의 순으로 감도와 포그값이 감소함을 알 수 있다. 또한 contrast도 염산과 황산을 사용하여 동일한 pH를 만들 때 매우 낮음을 볼 수 있다. 같은 pH로 조절하기 위하여 구연산을 사용한 경우에 contrast 가 증가하는 이유는 비교적 많은 양의 구연산 첨가에 의하여 반응혼합물의 점도 상승을 초래하여 입자의 분포가 좁아짐에 기인하는 것으로 생각된다. 구연산을 첨가하여 제조한 AgCl 유제의 입자 크기는 $0.3-0.75\mu\text{m}$ 이며, 염산과 황산을 첨가하여 제조된 AgCl 유제의 입자크기는 각각, $0.3-0.6\mu\text{m}$, $0.15-0.45\mu\text{m}$ 로 관찰되었다. 구연산의 경우보다 염산과 황산의 경우에 입자가 작고 감도가 낮은 이유는 염산의 Cl 이온등에 의하여 pAg 값이 높아짐에 의하여 젤라틴이 보다 강하게 할로겐화 은 표면에 흡착됨으로서 입자 성장의 억제가 일어나기 때문으로 생각되지만 분명한 해석은 어렵다.

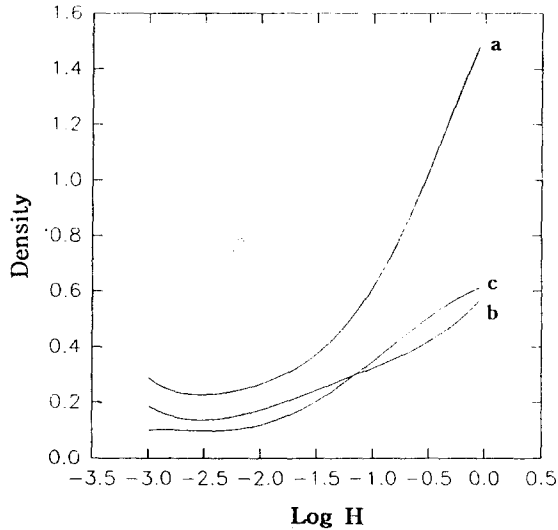


Fig. 4 Characteristic curves of AgCl emulsion prepared with different acids
 a : citric acid b : hydrochloric acid c : sulfuric acid

3.3. 젤라틴의 종류에 따른 유제의 특성

일반적으로 보호 콜로이드로서 사진에 사용되는 젤라틴은 active 젤라틴과 inert 젤라틴으로 나눌 수 있다. active 젤라틴은 사진적으로 활성이 있는 물질이 젤라틴 내에 존재하

는 것이고, inert 젤라틴은 그것을 제거한 것이다. AgCl 유제를 제조함에 있어서 두가지 젤라틴의 영향을 조사하였다. 중성법 유제와 구연산을 3g 첨가한 산성법 유제를 각각 active 젤라틴과 inert 젤라틴을 사용하여 제조하였다. Fig. 5에 나타낸 특성곡선으로부터 알 수 있듯이 active 젤라틴의 경우에는 같은 조건에서 증감 효과가 있음을 알 수 있다. active 젤라틴속에 존재 가능한 불순물로서 핵산은 입자의 성장을 억제시키거나 화학숙성을 느리게하지만, collagen중에 함유된 cystin은 trithionate, tetrathionate등으로 분해하여 황증감의 원인이 되기도 한다. SEM사진에서 입자의 모양은 비슷하였으나, 크기는 inert 젤라틴의 경우에 중성법 유제에서 $0.07\mu\text{m}$ 정도 작음을 관찰 할 수 있었다. 그러나 산성법 유제의 경우는 입자 형태와 크기가 거의 유사하였다.

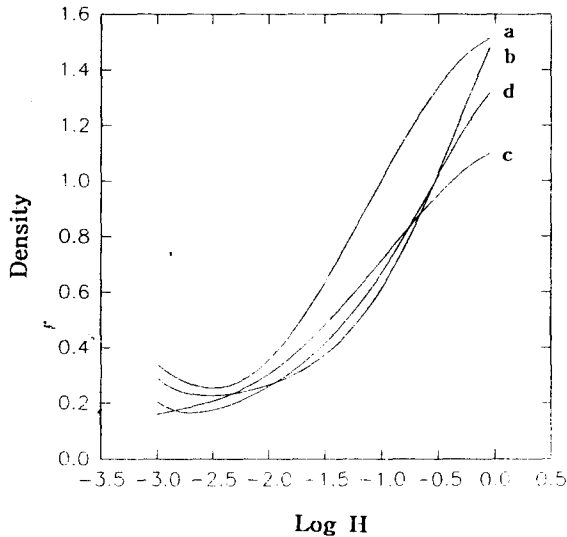


Fig. 5 Characteristic curves of AgCl emulsion prepared with different gelatin types
 a : active gelatin, citric acid 0g b : inert gelatin, citric acid 0g
 c : active gelatin, citric acid 6g d : inert gelatin, citric acid 6g

4. 결 론

산성법 유제를 제조함에 있어서 구연산의 첨가량을 변화시키거나, 산의 종류를 변화시키면서 제조한 AgCl 과 AgBr 유제의 입자 형태와 크기 그리고 사진적 특성을 연구하였다. 구연산의 첨가량이 증가할수록 미세하지만 입자의 크기와 감도가 작아짐을 관찰할 수

있었다. 이것은 pH의 저하에 따라 젤라틴의 할로젠화 은 입자에 흡착 정도가 강해지고 반응계 점도의 상승에 따라 이온 확산성의 저하에 의하여 입자 성장이 억제되기 때문으로 생각된다. AgCl 입자 형태는 입방체를 나타내었고 AgBr 의 경우에는 입방체, 정팔면체, 삼각형 구조가 공존하였다. 구연산 대신에 같은 pH로 맞추기 위하여 염산이나 황산을 사용하였을 때에는 구연산의 경우보다 감도가 낮고 contrast 가 낮으며 입자 크기가 작은 유체가 제조되었다. 이 이유는 설명하기가 어렵지만, 구연산 유체의 경우에는 구연산에 의한 점도 증가 효과 때문에 입자 분포가 좁아져서 contrast 가 상대적으로 높으며, 염산과 황산의 경우에는 Cl 이온과 SO₄ 이온의 작용에 따라 pAg의 증가에 의하여 입자 성장이 더욱 억제되기 때문으로 생각된다. 젤라틴의 종류를 변화해 본 결과 active 젤라틴과 inert 젤라틴 사이에 그렇게 큰 차이가 나타나지 않았다. 이것은 active 젤라틴 속에 증감성 물질이 포함되어 있는 반면에 어느 정도의 억제성 불순물도 포함되어 있기 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. (a) C. R. Berry, in the Theory of the Photographic Process, 4th ed., T. H. James, Ed., Macmillan, New York, 1977, p. 89. (b) R. Berry and D. C. Skilman, J. Photogr. Sci., 16, 137 (1968)
2. R. W. Berryman, J. Photogr. Sci., 12, 121(1964)
3. (a) C. R. Berry, Photogr. Sci. Eng., 18, 4(1974) (b) C. R. Berry, Photogr. Sci. Eng., 20, 1(1976)
4. T. Tanaka, J. Imaging Sci. Tec., 38, 5(1994)
5. (a) A. P. H. Trivelli and W. F. Smith, Photogr. J., 80, 381(1940) (b) R. Shaw, Photogr. Sci. Eng., 16, 395(1972)
6. E. Klein, E. Moisar and E. Roche, J. Photogr. Sci., 19, 55(1971)
7. F. Orban, J. Photogr. Sci., 19, 59(1971)
8. C. R. Berry and D. C. Skillman, Photogr. Sci. Eng., 6, 159(1962)
9. F. H. Claes and H. Borginon, J. Photogr. Sci., 21, 155(1973)