

# 9-Phenyl-5,5'-Diphenyl-3,3'-Bis(3-sulfopropyl)Benzoxazolo Carbocyanine Triethyl Ammonium Salt의 분광증감과 사진특성

김영찬\*

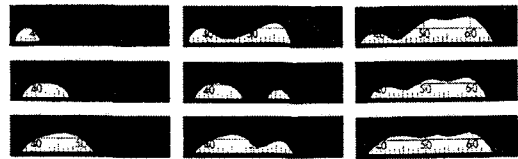
..... 목 차 .....

- I. 서론
  - II. 실험
  - III. 결과 및 고찰
  - IV. 결론
  - 참고문헌
  - Abstract
- .....

## I. 서론

은염(AgX)은 사진 감광재료로서 흑백 또는 천연색의 필름, 인화지에 광범위하게 이용되고 있는데 감도를 높이는 방법으로 이용되는 증감제에 의한 은염 자체를 증감하는 방법은 중요한 기술 중의 하나인데 크게 나누면 화학증감과 분광증감으로 나눌 수 있다[1]. 본 연구에서는 은염 사진 유체에 분광증감색소를 첨가하여 은염에 색소가 흡착되게 하여 분광증감이 일어나도록 하는 방법을 택하였다. 유제 중에 존재하는 순수한 은염들만의 감광성은 자외선이나 청색광의 단파장광에만 있고, 녹색광이상 황색광이나 적색광에 대한 감광성은 사실상 없다. 그리고 Paul B. Gilman [2]의 연구에 따르면 AgX 고유의 분광감도는 AgCl : 410nm, AgBr : 470nm, AgClBr : 470nm,

AgBrI : 500nm, AgClBrI : 500nm 정도이며 그림 1에 비교 설명하였다.



(그림 1) 1행 Chloride, 2행 bromide, 3행 iodobromide 유체의 wedge spectrograms  
(1열 : Unsensitized, 2열 : Erythrosin, 3열 : Thiocarbocyanine계통)

청색광만을 흡수하는 은염으로 만든 사진 감광재료를 가지고 사진을 촬영할 때 녹색광이나 적색광을 흡수하지 않아 음양 즉, 그늘진 곳은 선명하게 화상이 나타나지 않는다. 이와 같이 부족한 파장을 흡수하기 위해 녹색이나 적색색소를 사진 유체에 첨가하여 가시광의 전 영역을 완전히 흡수하게 하여 은염 고유의 분광감도를 보다

\* 중부대학교 회장품공학과 부교수

장파장단까지 이동시키기 위한 것을 분광 증감이라 한다[2,3]. 이와 같이 분광증감색소를 이용하여 전가시광을 흡수하여 증감함으로서 흑백 사진 유체에 있어 정확한 콘트라스트를 재현할 수 있었으며, 3층으로 도포된 천연색 사진에서 선택적인 증감이 없었으면 현재까지도 천연색 사진이 존재하지 못했을 것이다. 이에 대해서는 이미 1873년 Hermann Vogel에 의하여 그 바탕이 이루어졌던 것이다. 그는 콜로디온 건판에 anti-halation을 위하여 첨가한 coralline 적색 색소에 의하여 녹색광에서 높은 감도가 있음을 알게 되어 색채에 의한 증감을 제시했으나 당시엔 받아들여지지 않았던 것이다. 그러나 1876년 최초의 실용적인 증감 색소인 eosin이 J. Water-house에 의하여 발견되었던 것이다. 이로서 분광증감색소 또는 분광증감제에 의하여 장파장에 대한 감도를 갖는 유체의 제조가 가능하게 된 것이다. 분광증감은 유체제조시 제2속성이 끝나고 분광증감색소의 첨가에 의해서도 가능하고 또한 유체도포 후 분광증감색소 처리를 해도 가능하다. 감색성을 크게 세가지로 분류하면 다음과 같다[4,5].

#### 가) 비감색성(Regular)

은염은 자외선으로부터 청색광(250nm-520nm)까지 감광되며 인화지 종류가 이에 속한다.

#### 나) 정색성(Orthochromatic)

녹색광으로부터 황색광(530nm-600nm)에 걸쳐 색증감이 되며 복사필름, X-선 필름 등이 있고, 안전광은 적색에 진한 적색이면 된다.

#### 다) 전정색성(Panchromatic)

자외선부터 적색광까지 가시광선 전역에 감광하며, 흑백필름은 물론 3층의 감색성을 가진 천연색 필름이 이에 속한다. 분광증감제는 화학적

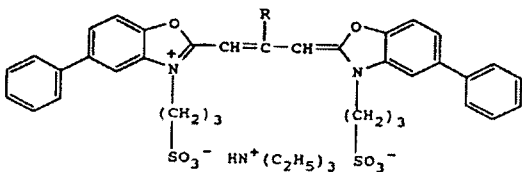
으로 대단히 순수하여야 하며 불순물이 아주 적은 양이 함유되어도 증감효율이 나쁘며, 증감역과 증감극대의 위치가 현저하게 변화가 온다. 증감색소는 보통 대단히 저농도에서 이용되며, 유기용제로서는 일반적으로 메칠알콜, 에칠알콜, 또는 아세톤의 용액으로서 사용된다. 시아닌계 색소는 질소를 복소환의 일부로 포함시켜 복소환과 복소환을 메틴사슬(-CH=)로 연결된 구조를 가지고 있다. 복소환핵이 동일한 경우는 공역 메틴사슬의 증가에 따라 흡수극대( $\lambda_{max}$ )가 장파장으로 이동한다. 또 분광증감색소를 은염에 흡착시켰을 때의 감광극대( $S_{max}$ )는 용액중의 흡수극대보다 20~50nm정도 장파장으로 이동하는데 이것은 은염 표면에 색소가 흡착해 상호작용이 일어나기 때문이라고 생각되어 진다[6]. 분광증감색소에 의하여 은염(AgX)의 분광 감도를 향상시키기 위해서는 색소 분자가 AgX 결정 표면에 잘 흡착되어 저야 그 효율이 증가된다. 또한, 흡착된 색소는 바라는 분광 흡수가 가능해야 한다. 극성인 cyanine계 색소는 ionic band를 하고 있는 AgX 결정과 이온작용에 의하여 흡착되며, 용액 중에서 색소의 농도가 묽거나 중성인 색소는 Vander Waals Force에 의하여 AgX 결정에 흡착된다. 색소 분자가 AgX 결정표면에 흡착되는 형태는 색소의 농도가 묽을 때에는 AgX 결정 표면에 평행으로 색소분자가 흡착되어 소위 Flat-On Type이 된다. 색소의 농도가 증가하여 AgX결정에 흡착되는 색소의 양이 증가하게 되면 이들 색소분자 상호간에 Van der Waals Force가 작용하게 되어 색소분자들끼리 서로 평행으로 응집되어 이들이 AgX 결정 표면에 Edge-On Type으로 흡착하게 된다[7,8]. 화상형성에 이용되는 발색제는 분광증감색소를 탈착시켜 감도를 나쁘게 하는 것이 있고, 이것을 방지하기 위해서는 친수성기를 가진 색소를 이용한다[9]. 화상형성용 색

소와 달리 분광증감색소가 필요한 것은 노광할 때이며 그것이 끝나면 가능한 존재하지 않아야 한다. 만약 잔존하면 불필요한 착색이 생기기 때문에 사진 특성에 악영향을 준다. 따라서 분광증감색소의 소기의 목적을 달성하고 현상시 현상액이나 정착액 중의 성분과 반응에 의해 색이 없어져야 하는데 만약 색이 잔존하면 마지막 수세단계에서 용출성을 높이기 위해서는 분광증감색소에 친수성을 갖는 기를 도입해야 한다[10,11].

## II. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

본 실험에서 사용한 시약은 Aldrich제 특급시약으로 NaCl, AgNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dioctyl sulfosuccinate sodium salt, methanol이며, Junsei Chemical사의 특급시약으로 KBr, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 Tokyo Chemical사의 특급시약으로 1-phenyl-5-mercapto-1-H-tetrazole을 사용하였으며, 젤라틴은 프랑스제 고순도를 사용하였고, 분광증감색소는 직접 합성을 하여 사용하였다[12]. 그리고 사용한 기기는 shimadzu UV-256 spectrophotometer, densitometer 및 sensitometer이다.



〈도표 1〉 분광증감색소인

9-phenyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt의 분자구조

### 2.2. 사진유제제조 및 응용

9-Phenyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt의 분광증감색소에 대한 분광감광 및 감광도 측정용을 하기 위해 다음 3종의 용액으로부터 유제 제조를 하였다.

A용액(증류수: 186ml, 젤라틴: 3.6g, KBr: 7.6g, NaCl: 1.65g )

B용액(증류수: 15.5ml, AgNO<sub>3</sub>: 15.5g )

C용액(증류수: 49.6ml, KBr: 1.86g, NaCl: 4.2g )

A용액을 70℃로 유지하면서 B용액과 C용액을 동시에 1분간 주입하고, 교반속도를 200~300rpm으로 조절하여 40분간 물리숙성을 한 다음 냉각수로 급냉시켜 15℃로 되게 한다.

물리숙성이 완료된 유제에 10% 황산용액 2ml를 가하여 pH가 3.6 부근이 되면 AgX 입자가 침전된다. 은염 침전물을 20℃ 증류수로 3회 세척하여 과잉의 염들을 제거하고, 최종 수세수의 전도도가 600μmho/cm로 되게 한 후 젤라틴 26g과 추가 수를 첨가하여 젤라틴의 농도가 9%, 전체 무게가 500g이 되게 맞춘다. 수세가 완료된 유제 100g을 취하여 화학숙성을 하기 위하여 안정제(PMT-0.1%, 0.3ml), 증감제(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.01%, 3ml)를 첨가하여 60℃로 유지시키면서 80분간 숙성을 하고, 경막제(5%, 3ml) 및 계면활성제(1%, 10ml)를 첨가하여 화학숙성을 완료한다. 또한, 유제 속에 포함된 AgNO<sub>3</sub> 0.03mole 당 색소 첨가량은 메탄올에 녹인 0.1% 분광증감색소를 각각 1ml, 2ml씩 넣어 인화지에 도포한 후 분광감광기 및 감광도측정기를 이용하여 분광감광영역과 사진특성을 측정하였다.

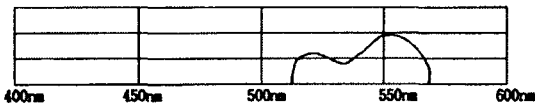
### III. 결과 및 고찰

#### 3.1. 분광증감색소의 U.V 흡수스펙트럼

메탄올 용매 하에서 UV-Vis Spectrophotometer로 측정한 결과, 9-Phenyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt의 UV 흡수최대피크값은 507nm였다.

#### 3.2. 사진유제의 분광감광도

Benzoxazolo carbocyanine계 증감색소는 녹감유제층에 사용되는 색소로서  $527 \leq \lambda R_{max} \leq 590nm$ 의 파장범위를 가지는 것인데, 분광감광측정을 해본 결과 분광영역이 513~569nm였으며,  $\lambda R_{max}$ 값은 553nm였다[13-17]. 따라서 이 계통의 색소는 녹감유제층에 사용될 수 있음을 알 수 있었다. 분광감광측정기로 측정한 파장영역은 그림 2에 나타내었다.

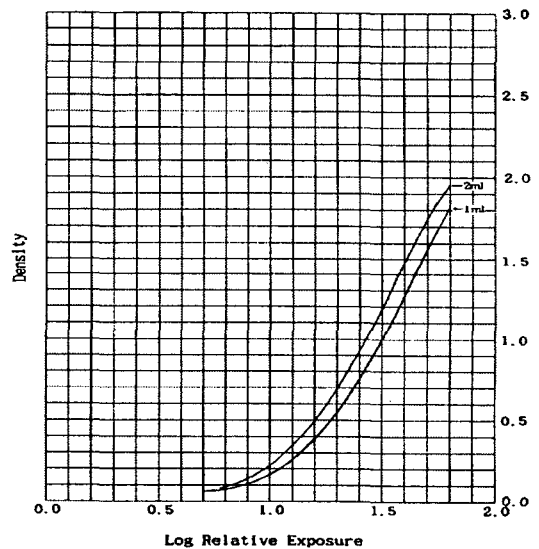


〈그림 2〉 9-phenyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt를 함유하는 천연색 인화지의 Wedge spectrograms

#### 3.3. 사진특성

$AgNO_3$  0.03mole 당 benzoxazolo carbocyanine계 증감색소를 메탄올에 녹여 0.1%가 되게 하여 각각 1ml, 2ml씩 사진유제에 첨가하여 사진특성

을 측정한 결과는 그림 3에 나타내었다. 분광증감색소를 1ml 첨가시 contrast는 2.6이었고, 감도는 48이었으며, Fog는 0.08이었다. 그리고 2ml 첨가시 contrast는 2.6이었고, 감도는 57이었으며, Fog는 0.08였다. 따라서 증감색소가 1ml 더 첨가될 때 contrast는 변화가 없었고, 감도는 약간 증가하였고, fog값은 동일하였다. 그리고 분광증감색소를 사진유제에 각각 1ml, 2ml 첨가하여 사진작업처리과정을 거친 후 인화지에는 잔존하는 색소가 약간 있었는데 사진특성에 악영향을 주지는 않았다.



〈그림 3〉 사진유제에 9-phenyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt를 첨가한 천연색 인화지의 사진특성곡선

### IV. 결론

천연색 인화지의 분광증감과 사진특성에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. UV-Vis Spectrophotometer로 측정 한 결과, 분광증감색소의 흡수최대피크값은 507nm였다.

2. 분광감광영역은 513~569nm였으며,  $\lambda_{R_{max}}$  값은 553nm였다. 따라서 이 계통의 색소는 녹감 유제층에 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

3. 분광증감색소를 1ml 첨가시 contrast는 2.6 이었고, 감도는 48이었으며, Fog는 0.08이었다. 그리고 2ml 첨가시 contrast는 2.6이었고, 감도는 57이었으며, Fog는 0.08였다. 분광증감색소가 1ml 더 첨가될 때 contrast는 변화가 없었고, 감도는 약간 증가하였으며, fog값은 동일하였고, 사진작업처리과정을 거친 후 인화지에는 잔존하는 색소가 약간 있었으나 사진특성에 큰 영향을 주지는 않았다.

## 참고문헌

- 吳濟雄, 「寫眞工學」, 淸文閣, 1999.
- 姜泰誠, 「寫眞化學」, 圖書出版 光書, 1987, p.81.
- 井上英一, 「寫眞工學의基礎」(非銀鹽寫眞編), 코나社, 1992, p.39.
- B. H. Carroll, G. C. Higgins, & T. H. James, *Introduction to photographic theory (the silver halide process)*, A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons New York, 1980, p.53.
- Kurt I. Jacobson, & Ralph E. Jacobson, *Imaging systems*, John Wiley & Sons New York, 1976, p.59.
- Hisashi Nakatsui, Yasushi Hishiki, Dependence of the Photoconductive Sensitivity on Dye Concentrations for Dye-sensitized CdS, *J. Imaging Sci., Vol.29, No.2*, 1985, pp.76-80.
- 安弘國, 「寫眞材料學概論」, 法經出版社, 1987, p.174.
- J. W. Mitchell, The supersensitization of spectral sensitizing systems, *J. Imaging Sci., Vol.30, No.3*, 1986, pp.102-110.
- 池森忠三郎, 住谷, 「特殊機能色素」, シーエムシ一, 1986, p.222.
- R. L. M. Allen, *Colour chemistry*, Appleton-Century-Crofts, 1971, p.11.
- Robert E. Dickerson, *Photographic element exhibiting reduced sensitizing dye stain*, U. S. Pat., 1985, 4,520,098.
- Xiang-feng Zhou, et al., The structures of benzoxazole cyanine dyes, their spectroscopy, and their performance in photographic emulsions, *J. Imag. Sci., Vol. 38, No.1*, 1994, pp.18-23.
- 伊東義郎 外 4人, 「색재현성이 우수한 할로겐 화은 컬러사진감광재료」, 1992, JP., 04-204442.
- Japanese Reserch Insitute for Photosensitizing Dyes*, Co. LTD. 1972.
- Leslie G. S. Brooker, & Frank L. White, Studies in the cyanine dye series, I. A New Method of Preparing Certain Carbocyanines, *J. Chem. Soc., Vol.57*, 1935, pp.547-551.
- L. Salpeteur, *Belg.*, 1981, p.887, p.419.
- Ole Buchardt, *Photochemistry of heterocyclic compounds*, A Wiley Interscience Publication. John Wiley & Sons New York. 1976, p.586.

# Spectral Sensitization and Photographic Characteristics of 9-Phenyl-5,5'-Diphenyl-3,3'-Bis(3-sulfopropyl)Benzoxazolo Carbocyanine Triethyl Ammonium Salt

Yeoung-Chan, Kim\*

## Abstract

In this paper, we describe a study on the relationship between spectral sensitization and photographic characteristics of color paper. The photographic emulsion used in this study is a green-sensitizing emulsion.

U.V maximum absorption peak value of 9-phenyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt was observed 507nm, and wedge spectrograms maximum peak value of color paper added dye to photographic emulsion was shown 553nm. As compared with the absorption peak of the dye in methanol solution, the sensitizing peaks of 9-phenyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt have red shifts of 46nm. The photographic characteristics of green-sensitizing emulsion were obtained contrast(2.6), speed(48-57), fog(0.08). Therefore, benzoxazolo carbocyanine dye is of industrial importance as green-sensitizing dye in the spectral sensitization of photographic emulsion.

Key Words: spectral sensitization, photographic characteristics, green-sensitizing dye

\* Associate Professor, Dept. of Cosmetic Science, Joongbu University