

대칭적 Triazine 유도체들에 의한 알칼리성 Magenta 유제층의 경막시험에 관한 연구

Studies on the Hardening Test of Alkaline Magenta Emulsion Layers by
Derivatives of Symmetrical Triazine

김 영 찬 (Kim, Yeoung Chan)*

목 차

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

Abstract

In this paper, we describe a study on the relationship between alkaline magenta emulsion manufacture and hardening test of films. The hardeners were prepared by condensation of equimolar amounts of trichlorotriazine with benzene- or naphthalene-based amino or oxy acids at 0 to 5°C and at pH 7, and used as hardening agents for gelatin. The hardening test of alkaline magenta emulsion was studied at pH 8.5. For example I(R=ONa) had strong hardening properties, I substituted with an aminobenzenesulfonate moiety (R=NHC₆H₄-p-SO₃Me where Me = K, Na) was a much weaker gelatin hardener, and when substituted with amino- or oxynaphthalene derivative (II, III) did not harden gelatin at all. Compound with 2 dichlorotriazine groups as IV exhibited hardening properties. The hardener can be used in alkaline magenta emulsion layer of film and showed good hardening effect.

* 중부대학교 화장품과학과 부교수

Key words: Hardener, Photographic magenta emulsion, Film, Gelatin

I. 서론

유제의 종류는 크게 일반적으로 산성유제, 중성유제, 알칼리(암모니아성)유제로 분류되며, 산성유제의 특징은 할로겐화은의 입자가 작은 저감도이며, 주로 인화지, 포지필름, 인쇄제판용 필름 등을 제조할 때 이용되며, 중성유제는 고감도인 네가필름을 제조할 때 이용되고 암모니아성 유제는 네가 및 X-ray 필름 제조시 고유감도를 상승하기 위하여 이용되며 가장 입자의 크기가 크다. 따라서 본 연구는 알칼리성 Yellow 유제층의 경막시험을 하기위하여 유제제조방법과 pH를 알칼리성으로 조절하여 유제를 만들어 이들이 실제 등전점(pH=4.7)과 그리고 등전점 이외에서 가교결합 능력을 조사하는데 그 목적을 두고 접근하고자하였다. 따라서 암모니아유제는 알칼리성이기 때문에 유제의 pH값이 상승되고 결정이 중성유제보다 크고 고유감도가 높다. 반면 산성유제는 산성화합물인 구연산, 황산 및 염산 등을 첨가하여 용액을 산성으로하고 할로겐화은을 생성시키는 것이다. 할로겐화은의 침전에 있어서 젤라틴의 영향은 보호콜로이드로서 작용하여 분산매에 큰 영향을 미치는데 1/100N 질산은 및 브롬화칼륨용액 1ml 씩을 물중에 주입하여 혼합하면 곧 침전하지만 이 용액의 농도를 10배 올려도 젤라틴 존재 하에서 혼합하면 장시간 침전하지 않는데 이것은 결정핵의 생성과 성장속도가 젤라틴에 의해 대단히 억제되는 것을 나타낸다. 젤라틴의 농도를 증가시키면 점도가 증가하여 유제의 분산도는 증대되며 이는 입자의 평균크기가 적게 된다는 뜻이 되어 아주 중요한 역할을 하는 것이 바로 젤라틴이다. 또한, 필름 베이스에 도포, 건조한 뒤에도 젤라틴은 균일하고 투명한 층을 제공하며 그 굴절율도 거의 유리에 가깝고 감광층의 노광효과도 양호한 장점도 가지고 있다. 사진 유제는 젤라틴 수용액에 할로겐화은, 증감색소, 발색제, 계면활성제, 경막제, 기타 첨가제를 넣어 혼합하여 제조한다. 젤라틴은 은염의 중요한 결합제로서 뿐 만 아니라 감광재료의 소재로서 갖추어야 할 여러가지 유리한 물리적, 화학적 성질을 가지고 있음으로써 1871년 Madox가 처음으로 건판 제작에 이용한 이래로 현재까지 감광재료의 소재로서 여전히 사용되고 있다. 젤라틴은 amino acid로 구성된 일종의 단백질로서 펩타이드 결합을 하고 있으며, 젤라틴이 단백질과 차이가 있는 것은 글리신 함량이 많다는 것이다. 젤라틴 분자의 amino acid는 조잡하게 배열되어 있는 것이 아니고 글리신이 3회에 한번 씩 나타나고 프로린과 하이드록시 프로린이 정해진 위치 즉 글리신의 전후에 배열하여 분자구조를 이루고 있다. 젤라틴은 분자 중에 amino group과 carboxyl group을 갖고 있어 양성물질이며 pH의 변화에 따라 부분 또는 전체적으로 분극 되어 두 극한 상태의 중간적인 성질을 갖게 된다. 젤라틴은 일정한 pH 이상에서는 negative charge를 그 이하에서는 positive charge를 띤 고분자가 되며, 일정 pH에 이르게 되면 평형상태 즉 negative와 positive charge가 같게 되는 등전점에 이르게 되어 중성 분자로 된다. 이와 같이 젤라틴은

pH 변화에 따라 젤라틴의 성질이 다르게 되어 구조에 영향을 미친다. 그리고 등전점의 pH에선 하전에 따른 영향이 없기 때문에 분자가 엉키는데 대하여 등전점 이하의 pH에서는 동종의 하전에 의한 반발로 길게 늘려진다. 이러한 변화는 젤라틴의 물성에 영향을 미치게 되어 등전점에서의 점도가 최소가 된다. 젤라틴이 경막되는 과정은 매우 복잡하나 결과적으로는 젤라틴 분자 중의 활성기 사이에 가교결합이 형성되는 것이다. 젤라틴은 등전점의 pH에서는 주로 분자내결합(Intramolecular bond)을 등전점 이외에서는 주로 분자간결합(Intermolecular bond)에 의하여 가교결합을 형성한다. 따라서 중요한 것은 pH와 경화는 밀접한 관계가 있게 된다. 무기염에 의한 경화는 젤라틴의 이온화된 carboxyl group과의 결합에 관계되고 상당히 낮은 pH가 필요하게 되며 경화제로는 정착시 주로 사용되는 $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ 같은 것이 있다. 알데히드에 의한 경화시는 젤라틴의 amine group과의 결합에 관계되므로 높은 pH(알칼리성)가 요구된다. 한편 젤라틴은 은 이온과 결합한다는 것이 알려져 있으며 은염에 강하게 흡착된다. 경막제와 젤라틴이 서로 가교결합을 할 수 있는 구조는 이중결합의 위치, 할로젠원소의 위치, O와 N의 위치 등이다. 따라서 본 연구에서는 정보학연구 제9권 제2호에 게재된 산성의 magenta층 사진유제를 알칼리성으로 바꾸어 제조한 후 경막제를 첨가하고 온도에 따른 경막시험을 하여 그 중에서 사진의 감도 및 특성에 영향을 주지 않는 경막제의 최적 조건을 찾고자 하였다.

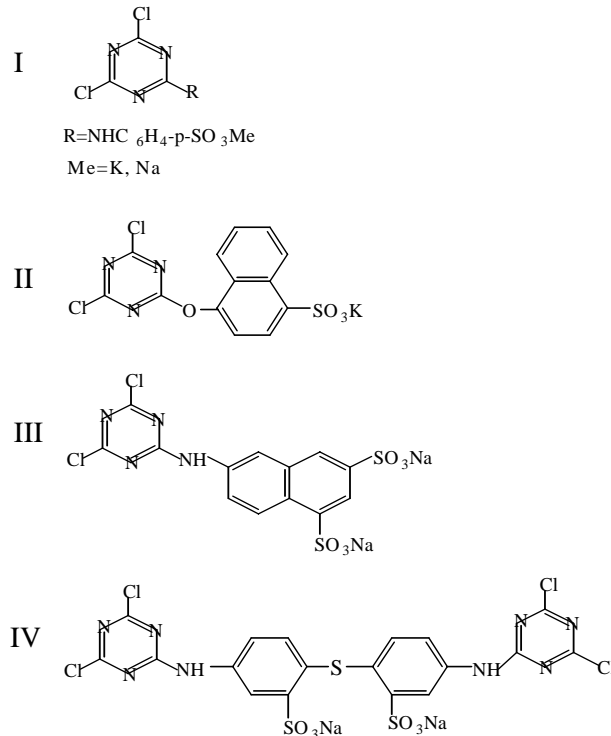
II. 실험

1. 시약

본 실험에서 사용한 시약 및 경막제는 표 1과 도표 1에 각각 나타내었다.

<표 1> 시약

Reagents	Grades	Supplier
KBr	G.R	Junsei Chemical Co.,Ltd.
NaCl	G.R	Junsei Chemical Co.,Ltd.
AgNO ₃	A.C.S	Aldrich Chemical Company,Inc.
H ₂ SO ₄	G.R	Junsei Chemical Co.,Ltd.
C ₂ H ₅ OH	G.R	Merck
Gelatin(PC)		France (Lot 54761)
Cyanuric Chloride	G.R	Janssen Chimica
Na ₂ CO ₃	E.P	Junsei Chemical Co.,Ltd.



<도표 1> 경막시험을 위한 Triazine계 경막제

2. Magenta층의 사진유제 제조

Magenta층의 사진유제 제조시 사용되는 재료를 혼합하는 방법은 Double-Jet Process 방법을 택하여 실험하였다. Magenta층의 사진유제 제조시 물리숙성 단계로 증류수 1000ml, 젤라틴 15g, KBr 46g, NaCl 20g을 혼합하여 녹인 후 교반속도가 500(rpm)으로 하여 온도를 70℃로 유지하면서 증류수 550ml에 AgNO₃ 26g을 녹인 것을 3분 동안에 주입한 후 30초 후 증류수 520ml에 젤라틴 12g과 NaCl 13g 녹인 것을 다시 3분 동안 주입한다. 2분 동안 숙성한 후 증류수 520ml에 AgNO₃ 74g을 녹인 것을 3분 동안 주입하고 30분 동안 숙성한다. 숙성이 끝나면 얼음물을 이용하여 사진유제를 약 15℃로 급속 냉각시킨다. 냉각된 사진유제에 묽은 황산용액을 첨가하여 pH가 4.0이 되도록 한 후 AgX 입자를 침전시킨다. 반응 후 남은 과잉의 염을 제거하기 위해 순수를 첨가하여 장시간 교반한다. 교반시 거품이 생성되면 에탄올로 분사시켜 거품을 제거한다. 최종 수세수의 전도도가 2,200 μ mho/cm되게 수세한다. 수세 후 평량하여 순수와 젤라틴을 첨가하여 pH를 조정하여 재 분산한다. 본 실험에서는 Na₂CO₃를 넣어 pH를 8.5로 조절하여 도포를 실시하였다.

3. 경막제 제조에 따른 경막 시험

경막제의 성능을 시험하기 위해 4%(wt)의 경막제를 사진유제(pH 8.5) 20g에 0ml, 0.3ml, 0.5ml, 1.0ml를 첨가하여 필름 베이스에 도포한 후 각각 12~48시간 동안 대기 중에 건조시키고, 30~90℃ 항온조에서 10분 동안 유지한 후 필름 베이스에 도포된 사진유제를 고무 와이퍼로 밀어 경막 시험을 하였다.

III. 결과 및 고찰

도표 1의 4가지 종류의 경막제를 가지고 경막 시험을 한 결과를 아래와 같이 표시하였다. 그리고 경막 시험 후 경막 상태의 부호를 다음과 같이 나타내었다. (▲ : 경막상태 100% 보존, ▼ : 경막상태 80% 이상보존, △ : 경막상태 50% 이상보존, ▽ : 경막상태 30% 이상보존, - : 경막상태 0% 완전히 벗겨짐)

1. Magenta층의 사진유제 제조에 따른 경막 시험 결과

그 결과는 표 2~표 5에 각각 나타내었다.

<표 2> pH 8.5에서 Triazine계 경막제 I의 경막 효과

Hardener	12hr				24hr				36hr				48hr			
	30℃	50℃	70℃	90℃	30℃	50℃	70℃	90℃	30℃	50℃	70℃	90℃	30℃	50℃	70℃	90℃
0ml	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-
0.3ml	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-	△	▽	-	-
0.5ml	▽	-	-	-	△	▽	-	-	△	▽	-	-	△	▽	-	-
1.0ml	△	▽	-	-	△	▽	-	-	△	▽	▽	-	△	△	▽	-

<표 3> pH 8.5에서 Triazine계 경막제 II의 경막 효과

Hardener	12hr				24hr				36hr				48hr			
	30℃	50℃	70℃	90℃	30℃	50℃	70℃	90℃	30℃	50℃	70℃	90℃	30℃	50℃	70℃	90℃
0ml	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-
0.3ml	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-
0.5ml	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-
1.0ml	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-

<표 4> pH 8.5에서 Triazine계 경막제 III의 경막 효과

Hardener	12hr				24hr				36hr				48hr			
	30℃	50℃	70℃	90℃	30℃	50℃	70℃	90℃	30℃	50℃	70℃	90℃	30℃	50℃	70℃	90℃
0ml	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-
0.3ml	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-
0.5ml	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-
1.0ml	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-

<표 5> pH 8.5에서 Triazine계 경막제 IV의 경막 효과

Hardener	12hr				24hr				36hr				48hr			
	30℃	50℃	70℃	90℃	30℃	50℃	70℃	90℃	30℃	50℃	70℃	90℃	30℃	50℃	70℃	90℃
0ml	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-
0.3ml	▲	▼	△	▽	▲	▼	△	▽	▲	▼	△	△	▲	▲	▼	△
0.5ml	▲	▲	▼	△	▲	▲	△	△	▲	▲	▼	△	▲	▲	▼	▼
1.0ml	▲	▲	▼	▼	▲	▲	▼	△	▲	▲	▲	▼	▲	▲	▲	▼

표 2에 나타난 triazine계 경막제 I의 경막 효과는 R=ONa 기와 비교했을 때 가교결합으로 인한 경막제의 역할이 아주 미약함을 알 수 있었고, 표 3과 표 4에 나타난 triazine계 경막제 II와 triazine계 경막제 III는 전혀 경막 효과가 없었다. 그러나 표 5에 나타난 triazine계 경막제 IV의 경막 효과는 기존 경막제에 비해 2개의 dichlorotriazine 기를 가지고 있어 가교결합으로 인한 경막제 역할이 매우 우수함을 알 수 있었다. 또한 triazine계 경막제 중 R=ONa 기가 붙어 있는 경막제보다 우수하였으나 기존 산성인 pH 5.5에서 yellow층이나 magenta층의 유제와 비교했을 때 2개의 dichlorotriazine 기를 가지고 있어 가교결합으로 인한 경막제 역할을 하나 알칼리성유제에서는 경막효과가 떨어지는 경향이 있었다. 같은 액성일 경우 사진유제 중에서 magenta층의 사진유제가 경막효과가 대체적으로 좋게 나타남을 알 수 있는데 양쪽에 붙어 있는 dichlorotriazine 기가 젤라틴과 가교결합 하는데 역할이 크게 작용한 것 같다.

IV. 결론

Magenta층의 사진유제를 제조하여 젤라틴이 주성분인 사진 유제에 경막제를 첨가하여 가교결합으로 경막 효과를 나타낸 결과 사진유제(pH 8.5) 20g 당 4%(wt)의 triazine계 경막제 IV를 약 1ml를 첨가하여 필름 베이스에 도포한 후 48시간 동안 대기 중에 건조시키면 우리가 원하는 경막 효과를 볼 수 있었고, 이는 등전점과 연관이 있을 것으로 판단되었으며, triazine계 경막제 I은 경막효과가 미약하여 경막제로서 역할을 하지 못하였고, 나머지 triazine계 경막제 II와 III는 전혀 경막 능력이 없었다. 따라서 magenta층의 사진유제를 제조하여 경막효과를 시험

한 결과 산성일 때보다는 알칼리성일 경우 경막효과가 약하다는 것을 알 수 있었고, yellow층의 사진유제보다 magenta층의 사진유제가 조금 더 우수함을 알 수 있었다.

참고문헌

- 강태성, 「사진화학」, 도서출판 광서, 1987.
- 김영찬, “천연색 인화지용 사진유제 제조와 경막 시험에 관한 연구”, 「정보학연구」, 제8권 제4호, 2005.
- 김영찬, “대칭적 Triazine 유도체들에 대한 젤라틴 유제층의 경막 시험에 관한 연구”, 「정보학연구」, 제9권 제1호, 2006.
- 김영찬, “대칭적 Triazine 유도체들에 대한 Magenata층의 사진유제에 대한 경막시험에 관한 연구”, 「정보학연구」, 제9권 제2호, 2006.
- 박도영 · 오세웅, 「사진제판 및 인쇄재료」, 성안당, 1998.
- 안흥국, 「사진재료학개론」, 법경출판사, 1987.
- 안흥국, 「사진화학」, 법경출판사, 1985.
- 오세웅, 「사진공학」, 청문각, 1999.
- 松井弘次 · 坂本一治, 「有機合成化學」, 第18卷 第3號, 1960.
- 井上英一, 「寫真工學の基礎 (非銀鹽寫真編)」, コロナ社, 1992.
- 池森忠三郎, 住谷, 「特殊機能色素」, シ-エムシ-, 1986.
- B. H. Carroll, G. C. Higgins, T. H. James, *Introduction to Photographic Theory*, A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons New York, 1980.
- C. R. Berry, S. J. Marino, C. F. Oster, Jr. *Phot. Sci. and Eng.*, Vol.5, 1961.
- Ole Buchardt, *Photochemistry of Heterocyclic Compounds*, A Wiley Interscience Publication. John Wiley & Sons New York. 1976.
- R. J. Cox, *Photographic Gelatin II*, Academic Press London, 1976.
- T. H. James, *The theory of the photographic process(Third edition)*, 1967.