

寫眞乳劑用 Gelatin의 有機硬化劑에 關한 研究 (I)

The Study on Organic Hardners for Gelatin of Photographic Emulsion

Chung, Jin Sung

Dept of Printing

Incheon Junior College

Abstract

Among the gelatin hardness for photographic emulsion, the formaldehyde, dialdehydes, n-Methylol compounds, ketones, carbonylic acid and carbamic acid derivatives, and s-Triazine derivatives were studied

The greater parts of hardeners formed cross-link by the reaction with ϵ -Amino group in the lysine and OH group in the hydroxylysine. Glutaraldehyde produced most stable cross-link due to the formation of pyridinium ion. 2,5-hexanedione and 3-hexene-2,5-dione possible to use as the ketone hardner. The sodium salt of 2,4-dichloro-6-hydroxy-S-Triazine was newly developed as the olefinic hardners for emulsion.

要 約

사진유제용 gelatin 경화제 중에서 Formaldehyde, dialdehyde, n-Methylol 化合物, Ketone, 카르복실산 및 카바밀산과 그 유도체, s-Triazine 경화제에 관하여 考察하였다. 대부분의 경화제가 gelatin에 있는 Lysine의 ϵ -Amino기나 Hydroxy-lysine에 있는 -OH기와의 反應으로 가교결합이 생성되며 amino산의 카르복실산과 amido결합으로 가교결합을 이룬다. Glutaraldehyde는 안정성이 뛰어난 Pyridinium ion을 생성하였으며 Ketone은 2,5-Hexadione이나 3-Hexene-2,5-dione이 사용되며 s-Triazine의 Olefinic 경화제는 2,4-dichloro-6-hydroxy-S-Triazine의 나트륨염이 유제경화용으로 사용된다.

I. 序 論

단백질과 같은 물질에서 架橋結合劑로서 反應性有機化合物의 使用에는 많은 관심을 보이고 있으며 有機硬化劑가 無機硬化劑보다 사진에서는 더욱 廣範圍하게 應用되고 있다. 有機物質에 의한 硬化는 Lysine의 ϵ -Amino基와 Hydroxylysine의 側鎖에 일차적으로 影響을 미친다. 때로는 carboxyl, amide, imidazoil, guanidino와 같은 관능기도 관련된다. 硬化時에는 펙티드結合과 경화제에 의해 活性化된곳(예: OH기나 NH기)에 強力한 수소結合이 增加하게 된다. 1g의 gelatin에 formaldehyde와 같은 效果的인 유기경화제 10^{-4} mole 정도 加하여 gel化내지 건조된 層은 20°C의 물에서의 膨潤은 600~800%에서 200~300% 감소될 수 있다. 이와같은 量은 한분자의 경화제가 3개의 lysine 잔기

가 결합된 것으로 볼 수 있다. 이러한 gelatin 層의 용융점은 100 C 보다 높다.

gelatin의 경화에 있어서 관련된 反應의 性質로서 많은 構想은 collagen과 단백질의 廣範圍한 연구에서 얻어진 결과들이다. 物理化學的인 연구가 포함된 gelatin의 反應에 대한 몇 편의 논문이 최근 발표되었다. 단백질의 化學的인 變形이 Means와 Feeney¹⁾에 의하여, 羊毛의 keratin에 관하여는 Hinton²⁾에 의하여 보고되었다. Wold³⁾는 몇개의 常用되는 가교결합제의 反應에서 단백질의 구조연구에 직면된 문제와 이용방법에 대하여 보고 하였다.

지난 10年間 aldehyde 경화제에 대한 관심이 지속되었다. 한편 새로운 화합물인 S-Triazine (C₃H₆C₃) 과 같은 Olefine경화제가 현저하게 증가되었다. 본보에서는 aldehyde경화제, n-Methylol 과 Ketone경화제 칼복실 및 carbamic 산 경화제 및 s-Triazine 경화제에 대하여 考察코져 한다.

II. 考 察

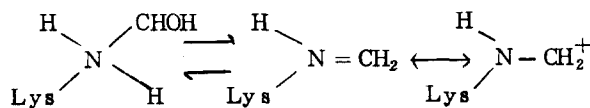
1. Aldehyde 경화제

이 종류에 속하는 가장 중요한 유기경화제로서 널리 알려진 것은 Formaldehyde (HCHO)이다. 매우 큰 反應性과 經濟性 때문에, 휘발성과 Fog 생성과 끝마무리 후의 후경화를 부여하는 뚜렷한 性向등의 불리한 점이 있음에도 불구하고 널리 쓰이고 있다. 이들 부작용은 경화촉진제를 사용하므로 극소화 될수있다. 이 경화제는 또한 magenta coupler와 반응함으로 內式乳劑에는 사용될 수 없다.

Formaldehyde에 의한 경화형태에 대하여는 상당한 연구가 Fraenkel-Conrat와 Olcott⁴⁾에 의하여 이루어졌으며, Mellon과⁵⁾ Gustavson⁶⁾에 의하여 재검토되었다. Formaldehyde는 몇가지점에서 독특하다. 즉 Formal-

dehyde는 가장 간단한 aldehyde이지만 2가지 기능을 가지며 架橋結合(Cross-link)를 만들 수 있다. 또 이것은 매우 반응성이 크고 많은 gelatin의 側鎖(side chain)에 있는 관능기(Functional group)와 반응할 수 있다. 또한 이것은 Polyoxymethylene [-CHO-n] 사슬을 만드는 傾向이 있다. 이런 성질과 몇개의 가역반응이 된다는 사실이 Formaldehyde의 경화반응을 正確하게 묘사한다는 것은 불가능하다.

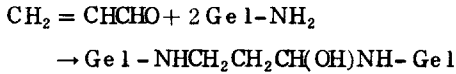
Gustavson과 Fraenkel-Conrat 및 Olcott의 주된 연구 결과는 첫번째 反應이 Lysine(H₂N(CH₂)₄CHCOOH)의 ε-아미노기나 Hydroxyl-lysine의 側鎖에 Formaldehyde가 부가하여 methyl amino기가 생성됨을 보여 주었다. 이것은 친전자 Carbonium cation을 생성할 수 있으며 이것은 인근의 Amino 산에 있는 側鎖와 反應할 수 있다.



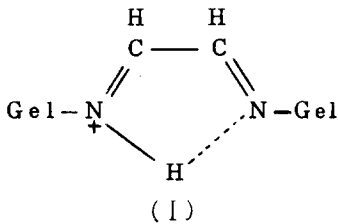
보통 formaldehyde와 매우 느리게 반응하는 Arginine (H₂N CNH(CH₂)₃CHCOOH)의 Guanidino 잔기(residue) [N₂NCNH-]와 Amide기도 공격을 받아 충분히 안정된 가교결합을 이룰 수 있는 결합을 만든다. Nitschmann과 Hadron⁷⁾도, 더욱 최근에는 Davis와 Tabor⁸⁾에 의한 物理化學的 연구에서 축합반응에 2分子的 formaldehyde가 포함된다는 사실이 밝혀졌다. 이것은 Carbonium ion이 Formaldehyde를 공격 Methylene Ether 가교결합(-CH₂·OCH₂-)을 생성할 수 있음을 시사 하였으며 이것은 후에 건조된 Gelatin層에 더욱 안정된 Methylene의 가교결합을 생성한다. 분명히 몇개의 다른반응은 조건에 따르는 여러가지 성질과 반응생성물의 수가 포함된다. ¹⁴C- 추적과 ¹³C- 핵자기공명과 효소분

解反應의 응용은 이러한 복잡한 문제를 밝히는데 도움이 되었다.⁹⁾

Formaldehyde의 高級알킬同族体는 Gelatin의 경화에 뚜렷한 效果가 없다. Aldol (CH₃CH(OH)CH₂CHO)의 경화작용은 처음단계로는 탈수되어 Crotonaldehyde가 되는 것으로 생각되며 이것은 Acrolein과 같은 Gelatin의 경화제로 알려졌다. 이들 α, β불포화 Aldehyde는 사진에는 쓰이지 않지만 가교결합과 비슷한 役割을 보여준다.

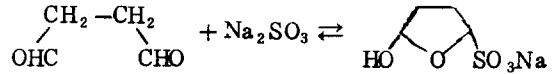


더 유용한 결과가 Dialdehyde를 사용 함으로서 얻을 수 있다. 이것은 Formaldehyde와 같이 현상조의 용액에서 Gelatin의 가교결합이 가능하다. 다른 유기경화제의 대부분은 유제와 會合될때 效果가 있으며 주로 건조할때 反應한다. Glyoxal은 50年代 中半까지는 쉽게 사용할 수 있는 유일한 Dialdehyde로 잘 알려진 것이다. Glyoxal 경화의 반응기구에 대한 물리화학적 연구 결과는 Type (I)과 같은 部分的으로 安定化된 가교결합의 가능성을 제시하였다.



Glyoxal에서 Adipaldehyde까지 Dialdehyde의 동족열과 Succinaldehyde와 특히 Glutaraldehyde는 경화작용이 뛰어난 것이며 (Glutaraldehyde는 Gelatin과 Formaldehyde와의 반응보다 3,600 배나 빨리 반응한다.) 여기서 생성된 가교결합의 안정성도 매우 우수하다. 이들은 사진 System에서 최근 관심을

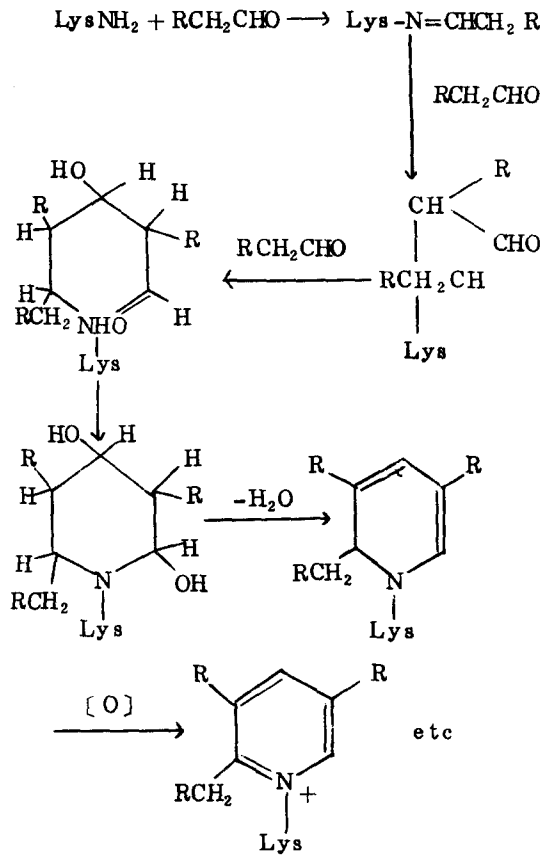
가지는 유일한 Dialdehyde이다. Glutaraldehyde는 현상용액 중에서 Succinaldehyde보다 더욱 活性的이며 이는 아황산염 存在下에서 고리모양의 錯物을 만들며 쉽게 해리되지 않고 더욱 안정된 Succinaldehyde에 의한 생성물과 비슷한 生成物이 된다.¹⁰⁾



한편 Succinaldehyde는 Prehardening 浴에 有用하며 때때로 Formaldehyde와 병용하면 설명할수 없는 上昇效果를 얻을수 있다. Aldehyde 제거 처리후에는 후경화 처리가 따른다.

Dialdehyde 특히 Glutaraldehyde와 Gelatin이나 Collagen이나 다른 단백질과의 반응이 많이 연구되고 있으며 다음 사항이 밝혀졌다. 즉 (1) Lysine과 Hydroxylysine이 관련이 되고, (2) 둘 혹은 그이상의 Aldehyde분자가 대대로 1개의 가교결합에 포함되며, (3) 모두는 아니지만 가교결합이 형성된 대부분의 생성물은 Formaldehyde나 Glyoxal로부터 생성된 가교결합과 다르게 끓는 물이나 묽은 산에도 안정하다. 이와같은 고도의 안정성은 단순한 Aldimine (-CH=N-) 결합이나 전에 기술된바 있는 Glutaraldehyde가 고리모양의 구조를 이루기 쉬운 것으로만 이유를 붙일 수는 없다. 실질적으로 관련된 가장 좋은 해결의 실마리는 단백질이나 탄성단백질(Elastin)의 자연적인 가교결합의 생성 반응기구 연구와 卵白 Albumin과 Glutaraldehyde와의 反應 生成物을 酸에 의하여 가수분해시켜 얻은 Lysyl 잔기[예를들면 1-(5-Amino-5-Carboxypentyl) Pyridium chloride]로부터 유도된 Pyridium 鹽의 발견에서 찾을수 있다.¹¹⁾ 명백히, 처음 생성

된 Aldimine (-CH=N-)이 계속 반응하여 1,2-dihydropyridine이 생성되고 이것이 쉽게 산화되어 안정한 Pyridium ion이 된다, 이와같은 사실을 기초로 하여 Glutaraldehyde에 의한 Gelatin의 경화반응은 다음과 같이 나타낼수 있다. [여기서 Lys는 Lysine 잔기이며 R = -CH₂CH₂CHO는 Glutaraldehyde 부분이다.]



Glyoxal이 단지 Aldimine을 생성한다는 사실은 이것이 가수분해에 대한 불안정으로 알 수 있다.

Glutaraldehyde가 Dialdehyde의 인접동족 결합 화합물인 Succinaldehyde나 Adipaldehyde보다 우수한 것은 끈적된 Gelatin의 다른 Amino 산에 제 2의 결합을 이룰 수 있는 뜻밖의

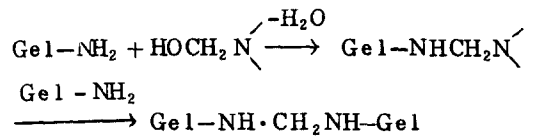
결합간격에 기인된 것이다.

Diglycolaldehyde와 여러가지 방향족 dialdehyde도 또한 관심이 있는 것이다. dialdehyde 澱粉과 植物性Gum의 dialdehyde 유도체와 같은 고분자 dialdehyde는 非擴散경화제가 요구되는 사진유제에서 응용 가능성을 보여주었다. 반응기구를 설명하는 수단으로 Amino 산과 dialdehyde 澱粉의 반응에 관한 연구는 Collagen의 경화(Tanning)와 이미 알려진 Alkanolamine형의 결합 [-CH(OH)NH-]와 그 탈수 생성물인 Aldimine 결합 (-CH=N-)이 포함되었다.

2. N-methylol 化合物과 기타 Aldehyde

遮閉경화제 (Blocked aldehyde hardner)

Formaldehyde나 다른 경화제의 不利한點을 피하고 개선하려는 努力이 遮閉경화제의 자료를 廣範圍하게 수집하게 되었다. 이들은 적절한 조건하에 活性化化合物을 放出하는 活性경화제로 부터 유도되는 물질이다. 여러 종류의 N-methylol 化合物은 각종의 지방족 化合物이나, 고리모양의 아미드나, 요소(尿素)나, 窒素가 함유된 異元素環化合物과 Formaldehyde와의 축합반응으로 쉽게 얻을수 있으며 사진용으로 特許가 되어 있다. 이들의 Gelatin과 경화작용은 部分的으로 Formaldehyde를 내며 2단계의 반응기구를 갖는다.



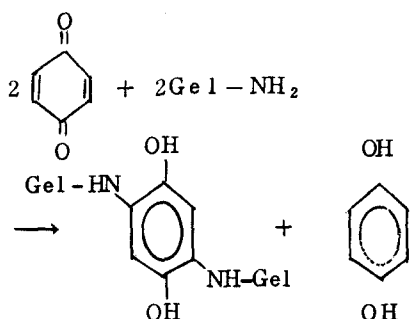
몇개의 Dialdehyde 遮閉경화제가 Gelatin의 경화제로서 효과가 있음이 보고되었다. 예를들면 2,3-dihydroxydioxane (Glyoxal과 Ethylene Glycol의 축합반응물)과 그 유도체들, Dialdehyde의 醋酸化合物과 Hemiacetals들과 2,5-dimethoxytetrahydrofuran 등이다.¹²⁾

3. Ketone 경화제

α 와 γ -Diketone과 Quinone 같은 몇개의 diketone이 gelatin을 경화시킨다. 가장 잘 알려진 α -Diketone 경화제는 2,3-Butadione ($\text{CH}_3\text{COCOCCH}_3$)와 1,2-Cyclopentanedione이다.

2,5-Nexanedione은 피혁가공에서 Tanning劑로 사용되며 gelatin의 경화에도 사용된다.¹³⁾ 그러나 gelatin과 이루는 가교결합은 不安定하여 gelatin막의 팽윤감소는 pH 11의 alkali浴에서는 감소성을 잃는다. 불포화同族體인 3-Nexene-2,5-dione ($\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCOCH}_3$)는 대조적으로 alkali에 안정한 결합을 하고 있다.

p-Benzoquinone에 의한 광목할만한 gelatin의 경화와 Collagen의 Tanning은 금세기 초에 발견되고 연구되었다. p-Benzoquinone 자체는 사진유제의 경화제로는 着色物質을 만들기 때문에 별 쓸모가 없다. 그러나, 경화작용의 반응기구는 Tanning 현상액에서 일어나는 반응의 대표적인 것으로 생각되기 때문에 매우 興味있는 것이다. 간단한 물질과 이루는 반응의 同類로서 3단계 반응을 요약한 다음과 같은 반응이 가능한 것으로 생각된다.¹⁴⁾



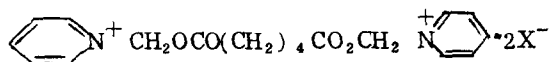
다른 반응도 또한 포함되지만 반응기구는 p-Phenylene diamine type에 의한 Tanning 현상을 이해하는데 도움이 되는것이 증명되었다.

4. Carboxylic acid와 Carbamic acid

유도체

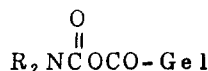
多鹽基酸의 무수물과 염화물은 Lysine과 Hydroxylysine의 ϵ -Amino기의 Acylation에 의하여 Gelatin에 가교결합을 이룬다.

더 큰 관심사는 (2)와 같은 活性化된 Ester와 그 前驅物質(Precursor)인 Chloromethyl ester이다.¹⁸⁾




이들 物質과의 경화에 대한 觀察은 Formaldehyde의 加水分解의인 방출에 기인되며 Acylation 반응기구는 Formaldehyde 제거劑의 存在가 경화과정에서 간섭에 실패했을 경우 효과적으로 되지 않으면 안된다.

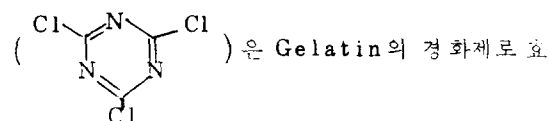
근래에 두개의 비슷한 단일 관능기를 갖는 경화제가 기술되었다. 이들은 n-Carbamoyl이나 n-Carbamoyloxypryridium염이다. 이런 化合物과 Acetate 완충액과의 반응을 기초로 이들은 Gelatin의 카르복실 음이온과 반응하여 混濁 무수물을 생성하는 것에 의한 가교결합의 형성은 위 완충액과의 반응과 비슷하며,

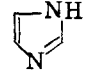
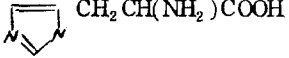


이것은 Lysine 잔기(Residue)가 Acyl化되어 Amide 결합을 만든다.

5. s-Triazine 경화제

反應性 섬유용 염료공업에서 성공적으로 개발된 2,4,6位置에 독특한 반응성을 갖는 s-Triazine環()은 사진유제의 경화제로 擴大 사용할 수 있게 되었다. 염화시아누릭산



과가 있지만 상업용으로는 실용화 되지 못하였다. 특별히 관심이 집중되는 것으로는 염화시아누릭산의 부분적 가수분해물인 2,4-dichloro-6-hydroxy-s-Triazine으로서 수용성 나트륨염으로 생성된다. Gelatin과의 반응 연구에서 Ohi, Yamamoto와 Hori는¹⁵⁾ Triazine 염으로 처리한 Gelatin의 가수분해 생성물에서 한개의 Lysine과 2개의 Lysine 치환체의 존재를 확인하였다. 이것은 가교결합 반응이 Lysine의 ϵ -Amino기에서만 일어남을 나타낸다. 한편 Imidazole 은 中性조건하에서 염화 Triazine 과의 반응성을 갖는것이 발견되었지만 Histidine ()의 Imidazole環과의 발견되지 못한反應의 가능성도 배제할수는 없다.¹⁶⁾

수많은 다른 s-Triazine 유도체가 경화제로 제시되었으며 이들은 대부분 Dichlorotriazolyl 잔기의 水溶化의 수단으로 만들거나, Triazine ring에서 염소 以外의 다른 活性基들을 치환시킨 것이다.¹⁷⁾

IV. 結 論

Formaldehyde의 가교결합은 Gelatin에 있는 Lysine의 ϵ -Amino기나, Hydroxylysine의 OH기와의 反應에 의하여 생성되며, 또 Polyoxyethylene chain을 만든다. Formaldehyde는 2分子가 축합반응하여 Methylene Ether를 만들고 Gelatin건조시에는 Methylene결합이 된다.

Glyoxal은 부분적으로 안정된 化合物로서 가교결합을 이룬다. Dialdehyde로서 가장 뛰어난 경화제는 Glutaraldehyde이며 이는 Lysine과 반응 안정한 化合物인 Pyridinium鹽을 만든다. 高分子物의 Dialdehyde는 非擴

散性 경화제가 소요되는 사진유제의 경화제로 사용될 수 있다.

N-methylol 化合物의 경화제로서는 遮閉경화제 (Blocked hardener)로 사용되며 지방족화합물, 고리모양의 Amide, 尿素, 질소가 함유된 고리모양의 化合物들과 Formaldehyde와의 축합 생성물이 사진유제 경화제로 사용된다.

Ketone 경화제는 2,5-Nexanedione과 3-Hexene-2,5-dione이 경화제로 쓸수 있으며 前者는 Alkali에 약하고 後者は Alkali에 강하다. Benzoquinone은 内式유제 (Coupler가 유제층에 있음)에 着色物을 만들어 쓸모가 없지만 p-Phenylene diamine의 Tanning 현상액에서 일어나는 반응과 비슷하므로 이를 이해하는데 도움이 된다.

카르복실산이나 Carbamic 산 유도체는 Lysine의 ϵ -Amino기와 Acylation되거나 Lysine 잔기가 Acyl化 되어 Amide결합을 하므로 가교결합이 생성된다.

s-Triazine의 2,4,6位는 반응성이 크므로 이를 사진유제용 경화제로 이용되며, 그중 2,4-dichloro-6-hydroxy-s-triazine은 수용성 나트륨염으로 Lysine의 ϵ -Amino기와 반응하며 Gelatin의 Histidine의 Imidazol ring과도 반응하여 가교결합을 만든다.

參 考 文 獻

- 1) G.E.Means and R.E.Feeney, Chemical Modification of Proteins, Holden-Day Inc. San Francisco, 1971.
- 2) E.H.Hinton, Jr. Text. Res. J., 44, 233 (1974).
- 3) F.Wold, in Methods in Enzymology, Vol.11 C.H.W. Hirs, ed., Academic Press, New York, 1967, p.617.

寫眞乳劑用 Celatin의 有機硬化劑에 關한 研究 (I)

- 4) H. Fraenkel-Conrat and H. S. Olcott. J. Biol. Chem. 174. 827 (1948).
- 5) E. F. Mellon, in Chemistry and Technology of Leather, Reinhold Publishing Co. New York, 1958, p. 66.
- 6) K. H. Gustavson, The Ehemistry of Tanning Process Academic Press Inc. N. Y., 1956.
- 7) H. Nitschmann and H. Hadron, Helv. Chim. Acta, 26, 1075 (1943).
- 8) P. Davis and B. E. Tabor, J. Polym. Sei., Part A 1, 799 (1963).
- 9) M. K. Dewar et, al. Aust. J. Chem. 28, 917 (1975).
- 10) C. F. H. Allen and D. M. Burness, U. S., Reissue 26, 601 (1969).
- 11) N. R. Davis and R. A. Anwar. J. Am. Chem. Soc. 92, 3778 (1970).
- 12) W. A. Stanton, U. S. Pat. 2,585,596 (1952).
- 13) C. F. H. Allen and C. V. Wilson, U. S. Pat. 2, 344, 013 (1944).
- 14) E. Fischer and H. Schrader, Berichte 43, 525 (1910).
- 15) R. Ohi, et. al. Photographic Gelatin, Academic Press, London (1972), p. 121.
- 16) J. Shore, J. Soc. Dyers Colour, 84, 413 (1968).
- 17) W. Anderau and Qetiker, U. S. Pat, 3, 288, 775 (1966).
- 18) B. D. Wilson, U. S. Pat, 3, 251, 972 (1966).