

사진특성과 분광증감색소의 용매에 대한 안정성

김영찬 · 김일출*

중부대학교 사진영상학과 · 중부대학교 식품생명공학과*
(1999년 7월 21일 접수 ; 1999년 8월 27일 채택)

The Photographic Characteristics and Stability on the Solvents of Spectral Sensitizing Dye

Kim, Yeoung-Chan · Kim, Il-Chool*

Dept. of Photographic Image, Joong-Bu University
*Dept. of Food and Biotechnology, Joong-Bu University
(Received July 21, 1999 ; Accepted August 27, 1999)

Abstract : The symmetric benzoxazolo carbocyanine is of industrial importance as green-sensitizing dye in the spectral sensitization of emulsion microcrystals in positive paper and negative film-making.

The stability on the solvents of benzoxazolo carbocyanine dye was measured by UV-Vis spectrophotometer, and then all of solvents were stabilized sensitizer. The maximum absorption peak range in methanol, acetonitrile, acetone, DMF, dichloromethane, chloroform solvents was 501nm~511nm. But it was identified that only methanol can be used to photographic emulsion. The photographic characteristics have contrast of 2.8, speed of 50-55(lux · sec)⁻¹, fog of 0.07-0.08, respectively.

1. 서론

21세기의 시각매체로서 새로운 화상형성기술이나 화상재료를 개발하는데 있어 사진분광증감색소 및 반도체 laser용 색소는 아주 중요한 사진산업에 공헌을 해 왔고, 이에 대한 연구와 개발은 한층더 열기를 띠고 있다. 또한, 코닥이나 후지 회사는 필름이나 인화지에 사용되는 분광증감색소의 고유한 특성과 안정성 및 품질관리에 대한 신뢰성을 높이기 위한 고도의 기술개발을 하고 있는 실정이다. 따라서 화상정보의 기록에 이용되고 있는 cyanine계 증감색소는 기존 은염 자체가 가지는 청색광의 파장영역을 넘어서는 녹색광 및 적색광영역에서 은염이 감응하도록 분자설계를 하여 고화질 기록법으로서 응용되고 있다. 따라서 최근 cyanine계 색소들에 대한 연구가 활발하게 진행되면서 oxazole 또는 thiazole, selenazole 색소들의 고감도의 정색성유제(orthochromatic emulsion)와 전정색성유제(panchromatic emulsion)는 사진산업에 필수적으로 이용되고 있다.¹⁻⁵⁾

유제 중에 존재하는 순수한 은염들은 자외선이나 청색광의 단파장광에만 감광되며, 녹색광이상 황색광이나 적색광에 대한 감광성은 없기 때문에 분광증감색소를 사진 유제에 첨가하여 광의 영역

을 완전히 흡수하게 하는데 그 목적이 있다.⁶⁻⁷⁾

은염사진유제에 cyanine계 분광증감색소를 첨가하면 은염에 분광증감색소가 흡착되어 분광영역이 장파장으로 이동하는 현상이 있으며⁸⁻¹⁴⁾, 비교적 대청성이 좋은 분광증감색소에서는 공액 메틴사슬이 1개 증가할 때마다 흡수극대는 약 100nm씩 장파장으로 이동된다고 보고한바 있다.¹⁵⁾

공액 메틴사슬이 증가하면 증가할수록 광 및 용매에 대한 안정성이 현저히 낮아짐에 유의 해야하며, cyanine계 증감색소는 매우 불안정하여 약 70% 정도로 광산화된다는 보고도 있으므로 보관에 주의를 요한다.¹⁶⁾ 이러한 상황들이 사진 특성에 영향을 주어 감도변화와 포그가 발생된다. 따라서 본 연구에서는 기본적인 녹감유제를 만들어 분광증감색소를 첨가하여 사진특성을 얻고, benzoxazolo carbocyanine 계통의 증감색소를 이용하여 사진유제에 사용 가능한 용매에 대해 안정성이 있는가를 평가하고자 하였다.

1. 실험방법

1. 시약 및 기기

본 연구에서 증감색소에 사용한 시약들은 Table 1과 같으며, 용매에 대한 안정성 및 흡수최대파크 값 측정에 사용한 기기는 Shimadzu UV-265 spectro-photometer이며, 사진특성은 한국화학연구소에서 제작한 감광도측정기 및 분광감광측정기를 사용하였다.

2. 9-Methyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt의 용매에 대한 안정성 측

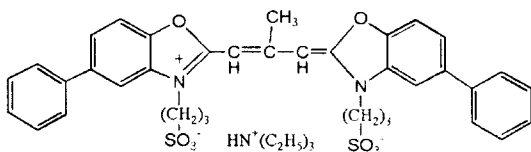
Table 1. Reagents

Reagents	Grades	Supplier
Methanol	E.P	Samchun Pure Chemical Industries Ltd.
Acetonitrile	98%	Aldrich Chemical Company, Inc.
Acetone	E.P	Samchun Pure Chemical Industries Ltd.
DMF	98%	Aldrich Chemical Company, Inc.
Dichloromethane	98%	Aldrich Chemical Company, Inc.
Chloroform	E.P	Samchun Pure Chemical Industries Ltd.
KBr	G.R	Junsei Chemical Co., Ltd.
NaCl	99.99%	Aldrich Chemical Company, Inc.
AgNO ₃	99.99%	Aldrich Chemical Company, Inc.
Gelatin	99%	France
H ₂ SO ₄	98%	Aldrich Chemical Company, Inc.
1-Phenyl-5-Mercapto-1-H-Tetrazole	98%	Tokyo Chemicals Industry Co., Ltd.
2,4-Dichloro-6-Hydroxy-1,3,5-Triazine Mono Sodium Salt	99%	Korea Research Institute of Chemical Technology
Diocetyl Sulfosuccinate Sodium Salt	98%	Aldrich Chemical Company, Inc.

정 증감색소의 용매에 대한 안정성 측정은 용해도가 좋은 methanol, dichloromethane, chloroform, DMF, acetone, acetonitrile을 선정하여 UV-Vis spectrophotometer를 이용하여 측정하였고, 그 때 분광증감색소의 농도는 각각 $1 \times 10^{-6}M$, $2.5 \times 10^{-6}M$, $5 \times 10^{-6}M$ 이었다. 그리고 증감색소의 분자 구조식을 Scheme 1에 나타내었다.

3. 사진유제제조와 감광도 및 분광감광 측정

증류수 186ml에 젤라틴 3.6g, KBr 7.6g, NaCl 1.65g을 넣고 70°C로 유지하면서 증류수 15.5ml에



Scheme 1. Structural formula of 9-methyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt

AgNO₃ 15.5g을 녹인 것과 증류수 49.6ml에 KBr 1.86g, NaCl 4.2g 녹인 것을 동시에 주입시켜 200-300rpm으로 교반하여 40분간 물리속성을 한 다음 냉각수로 급냉시켜 15°C로 되게 한다.

물리속성이 완료된 유제에 10% 황산용액 2ml를 가하여 pH가 3.6 부근이 되면 AgX 입자가 침전되며, 침전된 은염 입자를 20°C 증류수로 3회 세척하여 과잉의 염을 제거하고, 최종 세척수의 전도도가 600 μ S/cm로 되게 한 후 젤라틴 26g과 증류수를 첨가하여 젤라틴의 농도가 9%, 전체 무게가 500g이

되게 맞추었다. 세척이 완료된 유제 100g을 취하여 증류수에 녹인 안정제(1-Phenyl-5-Mercapto-1-H-Tetrazole, 0.1%, 0.3ml)를 첨가하여 60°C로 유지하면서 80분간 숙성을 하고, 증류수에 녹인 경막제(2,4-Dichloro-6-Hydroxy-1,3,5-Triazine Mono Sodium Salt-5%, 3ml) 및 계면활성제(Diocetyl Sulfosuccinate Sodium Salt-1%, 10ml)를 첨가하여 화학숙성을 완료하였다.

분광증감색소의 첨가량은 유제 속에 포함된 AgNO₃ 0.03mol 당 0.1% 분광증감색소의 메탄올 용액을 각각 1ml, 2ml씩 넣어 인화지에 도포한 후 감광도 측정기를 이용하여 사진특성을 측정하였고, 분광감광측정기를 사용하여 분광감광파장영역을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 9-Methyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-

benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt의 용매에 대한 안정성 Benzoxazolo carbocyanine계 분광증감색소를 UV-Vis spectrophotometer로 2일 동안 각각 $1 \times 10^{-6}M$, $2.5 \times 10^{-6}M$, $5 \times 10^{-6}M$ 농도로 측정 한 결과는 Fig. 1~Fig. 6에 나타내었으며, 용매에 따른 흡수최대피크값은 Table 2에 나타내었다.

Table 2에 나타낸 바와 같이 용매에 따른 흡수최대 피크값은 최소값 acetonitrile을 기준해서 최대값 chloroform의 λ_{max} 값이 10nm 정도로 가장 많이 장파 장으로 이동되었음을 알 수 있었고, benzoxazolo carbocyanine계 증감색소의 용매에 대한 안정성을 측정 한 결과 2일 동안 6가지 용매 모두가 안정하였다.

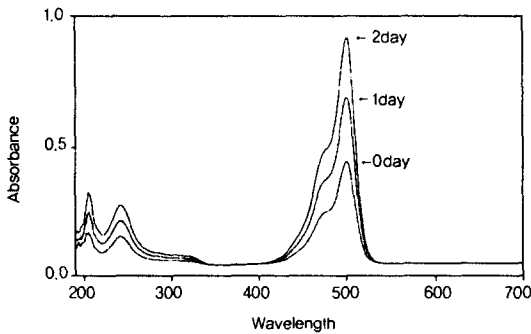


Fig. 1. Stability of 9 methyl-5.5'-diphenyl-3.3'-bis(3-sulfopropyl) benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in methanol.

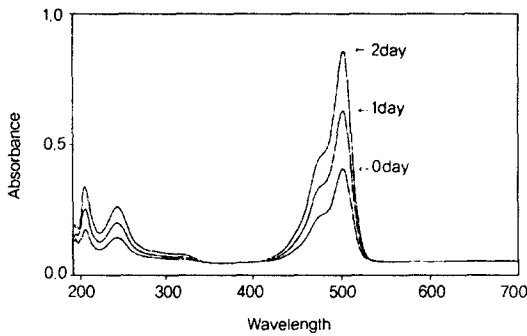


Fig. 2. Stability of 9-methyl-5.5'-diphenyl-3.3'-bis(3-sulfopropyl) benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in acetonitrile.

2. 사진특성

제조된 사진유제에 benzoxazolo carbocyanine계 분광증감색소를 첨가한 사진특성을 Fig. 7에 나타내었으며, 분광증감색소를 각각 1ml, 2ml 첨가한 결과 콘트라스트는 2.8, 2.8, 감도는 $50(\text{luc} \cdot \text{sec})^{-1}$, $55(\text{luc} \cdot \text{sec})^{-1}$, 포그 농도는 0.07, 0.08이었다. 따라

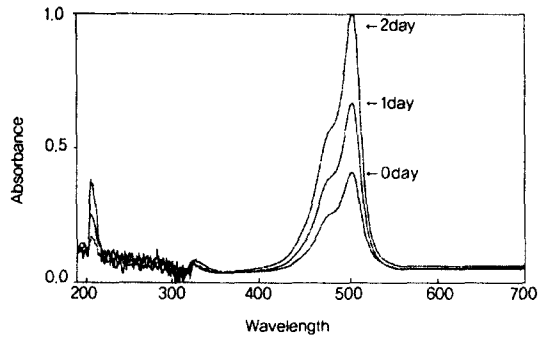


Fig. 3. Stability of 9-methyl-5.5'-diphenyl-3.3'-bis(3-sulfopropyl) benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in acetone.

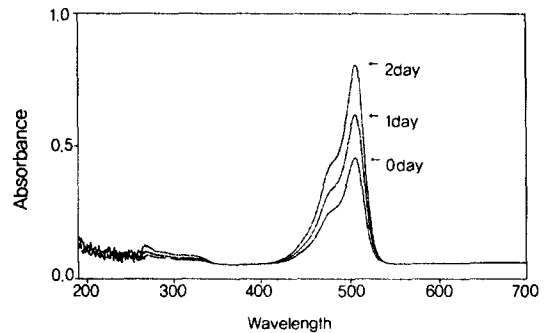


Fig. 4. Stability of 9-methyl-5.5'-diphenyl-3.3'-bis(3-sulfopropyl) benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in DMF.

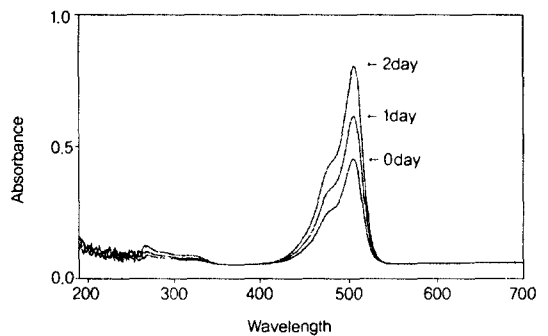


Fig. 5. Stability of 9-methyl-5.5'-diphenyl-3.3'-bis(3-sulfopropyl) benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in dichloromethane.

서 후지, 코닥 인화지의 콘트라스트, 감도, 포그 농도 영역에 거의 근접함을 알 수 있었다.

3. 분광감광

일반적으로 녹감유제층에 사용될 수 있는 최대분광파장범위는 $527 \leq \lambda_{G_{max}} \leq 590\text{nm}$ 이며,^{17, 18)} 본 실험

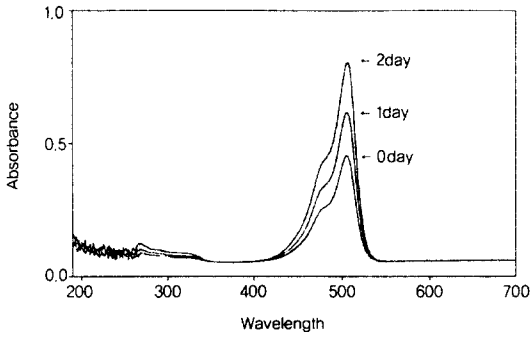


Fig. 6. Stability of 9-methyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl) benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in chloroform.

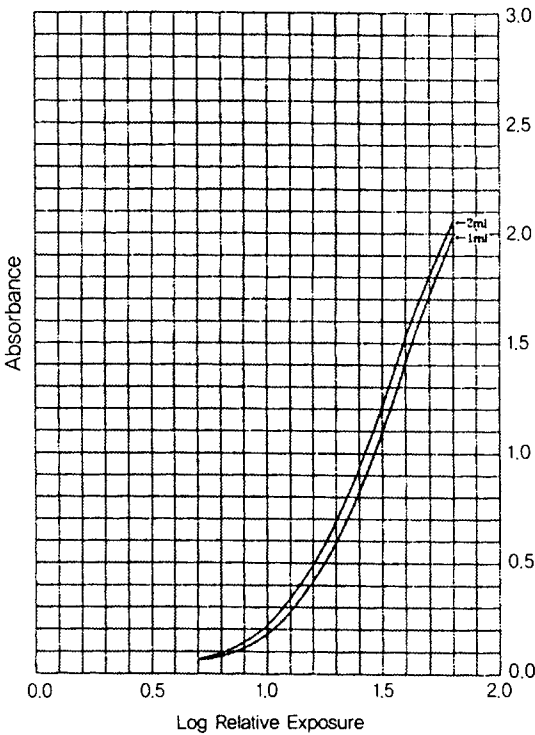


Fig. 7. Photographic characteristic curves of the color paper added 9-methyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt to photographic emulsion.

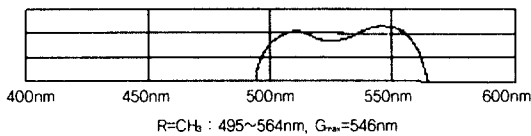


Fig. 8. Wedge spectrogram of the color paper containing benzoxazolo carbocyanine dye.

Table 2. Maximum Absorption Peak Value of 9-Methyl-5,5'-Diphenyl-3,3'-Bis(3-sulfopropyl)-Benzoxazolo Carbocyanine Triethyl Ammonium Salt in Various Solvents

Methanol	Acetonitrile	Acetone	DMF	Dichloromethane	Chloroform
502nm	501nm	503nm	506nm	508nm	511nm

에서는 분광과장영역이 Fig. 8에 나타난 바와 같이 495~564nm였으며, λ_{Gmax} 가 546nm였다. 따라서, 아주 좋은 녹감유제층에 이용될 수 있음을 알았다.

IV. 결론

본 연구에서는 사진산업분야에 사용할 수 있는 분광중감색소를 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분광중감색소의 용매에 대한 안정성 측정에 사용할 수 있는 용매는 methanol, acetonitrile, acetone, DMF, dichloromethane, chloroform이었다.

2. 분광중감색소의 흡수최대피크 값은 methanol (502nm), acetonitrile (501nm), acetone (503nm), DMF (506nm), dichloromethane (508nm), chloroform (511nm)였으며, 흡수최대피크값들이 501nm~511nm 이므로 사진유제의 녹감유제층에 사용될 수 있다.

3. 용매에 따른 흡수최대피크값은 최소값인 acetonitrile을 기준해서 최대값인 chloroform의 λ_{max} 값이 10nm 정도로 가장 많이 장과장으로 이동되어 분광중감영역 및 사진특성에 영향을 줄 것으로 판단되었다.

4. Benzoxazolo carbocyanine계 중감색소의 용매에 대한 안정성을 측정한 결과 2일 동안 6가지 용매 모두가 안정하였다.

5. 사진유제를 제조하여 분광중감색소를 각각 1ml, 2ml 첨가한 결과 콘트라스트는 2.8, 2.8, 감도는 $50(\text{lux} \cdot \text{sec})^{-1}$, $55(\text{lux} \cdot \text{sec})^{-1}$, 포그 농도는 0.07, 0.08 이었다.

6. 분광감광을 측정한 결과 분광과장영역이 495~564nm였으며, λ_{Gmax} 가 546nm였다.

따라서, 아주 좋은 녹감유제층에 이용될 수 있음을 알았다.

참고문헌

1. Xiang-feng Zhou, H. J. Geise, Bi-xian Peng,

- Zen-xing Li, Min Yan, R. Dommissie and R. Carleer : *J. Imaging Sci. Technol.*, **38**, 18 (1994).
2. Leslie G. S. Brooker : U. S. Pat., 1,939,201 (1933).
3. Leslie G. S. Brooker and Frank L. White : *J. Chem. Soc.*, **57**, 547(1935).
4. L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, C. P. Smyth and G. L. Lewis : *J. Chem. Soc.*, **62**, 1116 (1940).
5. F.M Hamer : *The Cyanine Dyes and Related Compounds*, Wiley Interscience, Publication New York, 299 (1964).
6. 金榮燦 : 弘益大學校 大學院 博士學位 請求論文, 10 (1995).
7. 井上英一 : 寫眞工學の基礎 (非銀鹽寫眞編), コロナ社, 39 (1982).
8. A. A. Muentner, D. V. Brumbaugh, J. Apolito, L. A. Horn, F. C. Spano, S. Mukamel : *J. Phys. Chem.*, **96**, 2783 (1992)
9. R. Steiger, J. N. Aebischer, E. Haselbach : *J. Imaging Sci.*, **35**, 1 (1991)
10. Tadaaki Tani : *J. Imaging Sci.*, **29**, 165 (1985)
11. J. Feldott, M. Mahesh : *J. Imaging Sci.*, **34**, 72 (1990)
12. Y. Hayashi, S. Ogawa, M. Sanada, R. Hirohashi : *J. Imaging Sci.*, **33**, 124 (1989)
13. Daniel D. F. Shiao : *J. Imaging Sci.*, **30**, 22 (1986)
14. J. Lenhard : *J. Imaging Sci.*, **30**, 27 (1986)
15. 安弘國 : 寫眞化學, 法經出版社, 155 (1985).
16. G. W. Byers, et. al., *Photochem. Photobiol.*, **23**, 37 (1976)
17. Samuel H. Stein : U. S. Pat., 3,861,919 (1975)
18. Joe E. Maskasky : *J. Imaging Sci.*, **35**, 29 (1991)