

천연색 인화지용 사진유제 제조와 경막 시험에 관한 연구

김영찬*

목 차

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

I. 서론

사진용 필름이나 인화지 제조에 사용되는 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[1]. 젤라틴은 유제 제조시 은염 결정의 침전이 일어나는 동안에 보호 Colloid로서 유효한 작용을 함으로써 은염결정의 응집을 방지하여 큰 결정이 형성되는 것을 억제시킨다. 필름 베이스에 도포, 건조한 뒤에도 젤라틴은 균일하고 투명한 층을 제공하며 그 굴절율도 거의 유리나 플라스틱과 비

슷하다. 따라서 감광층의 노광효과도 양호한 결과를 가져오며, 또한 노광시 은염에서 발생하는 할로겐을 흡수하는 작용도 있어 잠상의 퇴행현상도 방지하는 효과를 갖는다. 뿐 만 아니라 젤라틴은 물에 의해 쉽게 팽윤됨으로써 처리제 수용액을 쉽게 침투시켜 현상을 비롯한 표백, 정착, 수세 등의 작업을 가능케 한다. 이러한 이유로 젤라틴은 100년이 훨씬 넘도록 현재까지 여전히 우수한 사진유제의 소재로서 널리 이용되고 있다. 젤라틴은 amino acid로 구성된 일종의 단백질이며, 펩타이드 결합을 하고 있다. 젤라틴이 단백질과 차이가 있는 것은 글리신 함량이 많다는 것이다. 젤라틴 중의 amino acid 조성은 총 96.9%인데 그 중에서 32.6%가 글리신이고 11.7%는 프로린이며, 10.1%가 하이드록시 프로린으로 구성되어 있다. 다른 함량들은 미량이다. 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 있

* 중부대학교 화장품과학과 부교수

다. 젤라틴은 분자 중에 amino group과 carboxyl group을 갖고 있어 양성물질이며 pH의 변화에 따라 부분 또는 전체적으로 분극 되어 두 극한상태의 중간적인 성질을 갖게 된다[2]. 즉, 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. 젤라틴을 물에 넣어 두면 팽윤이 되고 35℃ 정도 가열하면 colloidal solution인 sol이 되며 이것을 식히면 gel이 된다. 이러한 변화는 가역적이며 유제층 구성 소재로 젤라틴을 사용 할 때는 여러가지 상황, 예컨대 고온 현상처리의 필요성 등을 고려해서 보다 고온에서 용해되지 않는 것이 바람직하다. 그러한 이유 때문에 현상 시 고온에서 용해성을 낮추기 위해서 경막제(Hardener)가 필요하다. 젤라틴이 경막되는 mechanism은 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 정착 시 주로 사용되는 $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ 같은 것이 있다.

알데히드에 의한 경화 시는 젤라틴의 amine group과의 결합에 관계되므로 높은 pH(알칼리성)가 요구된다. 한편 젤라틴은 은 이온과 결합한다는 것이 알려져 있으며 은염에 강하게 흡착된다. 천연 젤라틴에는 각종 불순물이 포함되어 있으며 그 중에는 사진 특성에 유리한 것도 있고 불리한 것도 있다. 불순물로서 핵산은 유제 입자의 성장을 억제시키거나 화학속성을 느리게 하고 collagen 중에 포함된 cystin은 분해되어 trithionate, tetrathionate 등을 생성시켜서 황 증감의 원인이 된다고 추정하고 있다[3]. 경막제와 젤라틴이 서로 가교결합을 할 수 있는 구조는 이중결합의 위치, 할로겐원소의 위치, O와 N의 위치 등이다.

따라서 본 연구에서는 천연색 인화지에 사용되는 사진 유제를 제조한 후 경막제를 만들어 사진유제에 첨가를 하고 온도에 따른 경막 시험을 하여 그 중에서 젤라틴과 경막제가 가교결합하여 경막제가 사진 유제에 첨가되었을 때 사진의 감도 및 특성에 영향을 주지 않는 경막제의 최적 조건을 찾고자 하였다.

II. 실험

2.1. 시약

본 실험에서 사용한 시약은 <표 1>과 같다.

<표 1> 시약

Reagents	Grades	Supplier
KBr	G. R	Junsei Chemical Co., Ltd.
NaCl	G. R	Junsei Chemical Co., Ltd.
KI	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
Diocetyl Sulfosuccinate Sodium Salt	G.R	Aldrich Chemical Company, Inc.
Gelatin(PC)		France (Lot 54761)
Cyanuric Chloride	G.R	Janssen Chimica
NaOH	G.R	Junsei Chemical Co., Ltd.
Na ₂ CO ₃	E.P	Junsei Chemical Co., Ltd.
Muochloric Acid	G.R	Merck
Buffer Solution	G.R	Junsei Chemical Co., Ltd.
Disodium Hydrogen-phosphate-12-Water	G.R	Junsei Chemical Co., Ltd.
Trisodium Phosphate-12-Water	G.R	Junsei Chemical Co., Ltd.

2.2. 천연색 인화지용 경막제의 합성

경막제 합성에는 cyanuric chloride 화합물을 선택하였고, 합성은 도표 I에 나타내었다. 이 반응은 산 염기 중화반응이므로 발열반응이 일어나므로 저온에서 반응을 시켜야 하고, 또한 cyanuric chloride 속에는 cyanuric acid가 포함되어 있을 가능성이 높기 때문에 반응 전 클로로포름에 녹여서 녹지 않는 불순물을 제거하여 사용하였다. 따라서 경막제인 2,4-dichloro-6-hydroxy-1,3,5-

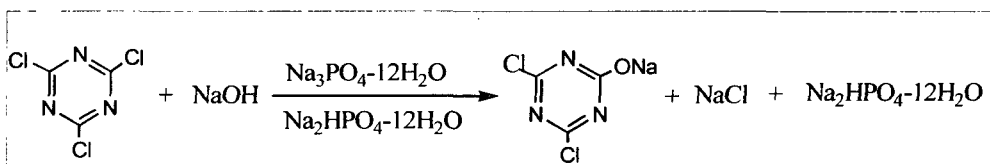
triazine mono sodium salt를 합성하기 위하여 삼구플라스크 반응기에 sodium hydroxide 10g (0.25mol)과 disodium hydrogenphosphate-12-water 0.4477g(0.00125mol), trisodium phosphate-12-water 95.03g(0.25mol)을 증류수 1000ml에 녹인 후 얼음중탕에서 cyanuric chloride 46.1026g (0.25mol)을 반응기에 넣고 반응을 시킨다[4]. 반응이 끝나면 PH가 약 7.8~8.2정도가 되게 하여 TLC로 반응을 추적한다.

2.3. 천연색 인화지의 사진유제 제조

천연색 인화지 제조를 위한 yellow, magenta 및 cyan의 사진유제는 다음과 같이 제조하였다. 유제 제조시 사용되는 재료를 혼합하는 방법은 Single-Jet Process와 Double-Jet Process가 있는데 여기서는 Double-Jet Process 방법을 택하여 실험하였다[5].

2.3.1. Yellow층의 사진유제 제조

사진유제 제조시 물리숙성 단계로 증류수 2000ml, 젤라틴 40g, KBr 120g, NaCl 10g, KI 2g을 혼합하여 녹인 후 교반속도가 500(rpm)으로 하여 온도를 70℃로 유지하면서 증류수 1000ml에 AgNO₃ 150g을 녹인 것을 5분 동안에 주입한다. 그 다음 증류수 800ml에 KBr 20g, NaCl 10g, KI 2g을 녹인 것과 증류수 500ml에 AgNO₃ 50g을 녹인 것을 동시에 10분 동안 주입한다. 주입이 완료되면 40분 동안 숙성 후 얼음물을 이용



〈도표 I〉 2,4-dichloro-6-hydroxy-1,3,5-triazine mono sodium salt의 합성

하여 사진유제를 약 18℃로 급속 냉각시킨다. 냉각된 사진유제에 묽은 황산용액을 첨가하여 AgX 입자를 침전시킨다. 반응 후 남은 과잉의 염을 제거하기 위해 순수를 첨가하여 장시간 교반한다. 교반시 거품이 생성되면 에탄올로 분사시켜 거품을 제거한다. 최종 수세수의 전도도가 2,300 μ mho/cm되게 수세한다. 수세 후 평량하여 순수와 젤라틴을 첨가하여 pH를 조정하여 재분산한다. 계면활성제 Dioctyl sulfosuccinate sodium salt를 증류수에 녹여 2%로 만든 후 10ml를 넣어 준다. 본 실험에서는 Na₂CO₃를 넣어 pH를 5.5, 7, 8.5로 조절하여 각각에 대하여 도포를 실시하였다.

2.3.2. Magenta층의 사진유제 제조

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 주입한다. 그 다음 30초 후 증류수 520ml에 젤라틴 12g과 NaCl 13g을 녹여 다시 3분 동안 주입한다. 그리고 2분동안 숙성한 후 증류수 520ml에 AgNO₃ 74g을 녹여서 3분 동안 주입하고 30분 동안 숙성한다. 숙성이 끝난 후 얼음물을 이용하여 12℃로 급속 냉각시킨다. 12℃로 냉각된 사진유제에 묽은 산 용액을 첨가하여 pH가 3.8~4.0으로 조정하여 AgX 입자를 침전시킨다. 물리숙성에서 질산은과 반응하고 남은 과잉의 염을 제거하기 위해 순수로 수세하여 수세수의 전도도가 약 2,000~2,200 μ mho/cm정도 될 때까지 수세한다. 수세 후 침전 AgX 입자를 포함한 유제의 무게를 평량하여 젤라틴과 순수를 추가하여 pH를 조정하여 재분산한다. 계면활성제 Dioctyl sulfosuccinate sodium salt를 증류수에 녹여 2%로 만든 후 사진유제에 알맞게 넣어 준다. 본 실험에서는

Na₂CO₃를 넣어 pH를 5.5, 7, 8.5로 조절하여 각각에 대하여 도포를 실시하였다.

2.3.3. Cyan층의 사진유제 제조

Cyan층 사진유제 제조는 magenta층의 사진유제와 동일하게 제조하였다.

2.4. 경막제 제조에 따른 경막 시험

경막제의 성능을 시험하기 위해 4%(wt)의 경막제를 각각의 사진유제(pH 5.5, 7, 8.5) 20g에 0ml, 0.3ml, 0.5ml, 1.0ml를 첨가하여 천연색 인화지 베이스에 도포한 후 각각 12~48시간 동안 대기 중에 건조시키고, 30~90℃ 항온조에서 10분 동안 유지한 후 인화지 베이스에 도포된 사진유제를 고무 와이퍼로 밀어 경막 시험을 하였다.

III. 결과 및 고찰

다음 세가지 종류의 천연색 인화지용 사진유제를 가지고 경막 시험을 한 결과를 아래와 같이 표시하였다. 그리고 경막 상태의 부호를 다음과 같이 표시하였다. (▲ : 경막상태 100% 보존, ▼ : 경막상태 80% 이상보존, △ : 경막상태 50% 이상보존, ▽ : 경막상태 30% 이상보존, - : 경막상태 0% 완전히 벗겨짐)

3.1. Yellow층의 사진유제 제조에 따른 경막 시험 결과

그 결과는 <표 2>~<표 4>에 각각 나타내었다.

<표 2> pH 5.5에서 yellow층의 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 7에서 yellow층의 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 yellow층의 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	▲	▼	△	▽	▲	▲	▽	△	▲	▲	▼	▼	▲	▲	▲	▲

기존 경막제에 비해 2개의 -C-Cl기 가 그대로 존재해 있어 가교결합으로 인한 경막제 역할이 우수함을 알 수 있었고, pH 변화에 따른 사진유제의 경막 결과는 pH 값이 낮을수록 빠른 경막 속도를 나타내었다. 또한, 온도변화에 따른 경막 효과는 전반적으로 pH 값이 낮을수록 경막효과가 우수하였다.

3.1. Magenta층의 사진유제 제조에 따른 경막 시험 결과

그 결과는 <표 5>~<표 7>에 각각 나타내었다. 기존 경막제에 비해 2개의 -C-Cl기 가 그대로 존재해 있어 가교결합으로 인한 경막제 역할이 우수함을 알 수 있었고, pH 변화에 따른 사진유

<표 5> pH 5.5에서 magenta층의 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 6〉 pH 7에서 magenta층의 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 7〉 pH 8.5에서 magenta층의 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	▲	▼	△	▽	▲	▲	▼	△	▲	▲	▼	▼	▲	▲	▲	▼

제의 경막 결과는 pH 값이 낮을수록 빠른 경막 속도를 나타내었다. 또한, 온도변화에 따른 경막 효과는 전반적으로 pH 값이 낮을수록 경막효과가 우수하였다.

3.3. Cyan층의 사진유제 제조에 따른 경막 시험 결과

Magenta층의 사진유제 제조에 따른 경막 시험 결과와 동일하다.

IV. 결론

사진 유제용 경막제를 제조하여 젤라틴이 주 성분인 사진 유제에 경막제를 첨가하여 가교결합으로 경막 효과를 나타낸 결과 사진유제(pH 5.5, 7, 8.5) 20g 당 4%(wt)의 경막제를 약 0.5ml를 첨가하여 천연색 인화지 베이스에 도포한 후 48시간 동안 대기 중에 건조시키면 충분한 경막 효과를 볼 수 있었다. 또한, 사진 유제의 pH에 따

른 경막제의 성능은 pH가 5.5, 7, 8.5 순으로 우수한 경막 효과를 보였으며, 이는 등전점과 연관이 있을 것으로 판단되며, 경막시간도 약 1/2로 단축할 수 있었으며, 기존의 경막제는 수용액 상태로 일주일 정도 지나면 cyanuric acid로 변화되어 경막효과가 전혀 없었으나 새로운 합성방법을 통하여 안정성있는 경막제를 제조하였다. 그리고 yellow층과 magenta층의 경막 효과를 서로 비교해보면 yellow층이 magenta층보다 조금 더 우수하였다.

참고문헌

- 吳濟雄, 「寫眞工學」, 淸文閣, 1999, p.125.
- 安弘國, 「寫眞材料學概論」, 法經出版社, 1987, p. 224.
- T. H. James, *The theory of the photographic process*(Third edition), 1967, p.61.
- 松井弘次, 坂本一治, 「有機合成化學」, 第18卷 第3號, 1960, p.175.

- C. R. Berry, S. J. Marino, C. F. Oster, Jr.
Phot. Sci. and Eng., Vol.5, 1961, p.332.
- 姜泰誠, 「寫眞化學」, 圖書出版 光書, 1987.
- 井上英一, 「寫眞工學の基礎」(非銀鹽寫眞編), コリ
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.
- Ole Buchardt, *Photochemistry of Heterocyclic
Compounds*, A Wiley Interscience Publi-
cation. John Wiley & Sons New York.
1976.

Studies on the Photographic Emulsion Manufacture for Color Paper and Hardening Test

Yeoung-Chan Kim*

Abstract

In this paper, we describe a study on the relationship between photographic emulsion manufacture and hardening test of color paper. The hardener was prepared by the reaction of cyanuric chloride with sodium hydroxide, disodium hydrogenphosphate-12-water and trisodium phosphate-12-water in the presence of water. The hardener used in this study is a 2,4-dichloro-6-hydroxy-1,3,5-triazine mono sodium salt. The hardening test of photographic emulsion was studied respectively at pH 5.5, 7; 8.5 and about increasing temperature. Novel hardener can be used in photographic emulsion of color paper and showed very good hardening effect.

Key Words: Hardener, Photographic emulsion, Color paper, Gelatin

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