

대칭적 Triazine 유도체들에 대한 젤라틴 유제층의 경막 시험에 관한 연구

김영찬*

목 차

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

I. 서론

젤라틴은 동물의 가죽, 힘줄, 연골 등을 구성하는 천연 단백질인 콜라겐을 뜨거운 물로 처리하면 얻어지는 유도 단백질의 일종이다. 콜라겐으로부터 젤라틴으로의 변화는 펩티드 사슬의 가수분해에 의한다고도 하고, 펩티드 사슬 사이의 염류결합(鹽類結合)이나 수소결합의 개열(開裂)에 의한다고도 한다. 찬물에는 팽창만 하지만, 온수에는 녹아서 졸(sol)이 되고, 2~3% 이상의 농도에서는 실온(室溫)에서 탄성이 있는 겔(gel)이 된다. 이 상태가 된 것을 젤라라고 하며, 그 응고성(凝固性)을 이용하여 음식물에 섞어서 모양이나 단단함을 갖추기 위해서 널리 이용된다. 겔은 가열하면 다시 졸로 돌아온다. 분자량 1만 5000~2만 5000의 것으로 이루어지는 불균일 물질로, 유

기용매에는 녹지 않는다. 콜라겐과는 달리 트립신이나 펩신 등의 작용을 받는다. 공정(I.程)에 주의해서 얻어지는 옅은 색의 투명한 것을 젤라틴이라 하고, 조잡한 공정에 의해 얻어지며, 색깔이 짙고 불투명하며 다소의 불순물을 함유하는 것을 아교라고 한다. 젤라틴은 단백질이기는 하나, 트립토판 등 영양상의 중요한 아미노산이 없거나 또는 적으므로 그 영양 가치는 적다. 사진 감광막·접착제·지혈제(止血劑)·가공식품·약용 캡슐·미생물의 배양기(培養基) 등에 주로 사용된다. 사진 유제는 젤라틴 수용액에 할로겐화 은, 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

* 중부대학교 회장공과학과 부교수

있다.

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 비슷하다. 따라서 감광층의 노광효과도 양호한 결과를 가져온다. 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 한번씩 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 분극되어 두 극한상태의 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. 젤라틴을 물에 넣어 두면 팽윤이 되고 35°C 정도 가열하면 sol이 되며 이것을 식히면 gel이 되는데 이러한 변화는 가역적이며 유제층 구성 소재로 젤라틴을 사용하여 고온 현상처리 시 고온에서 용해성을 낮추기 위해서 경막제(Hardener)가 필요하다. 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 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(알카리성)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. 경막제와 젤라틴이 서로 가교결합을 할 수 있는 구조는 이중결합의 위치, 할로겐원소의 위치, O와 N의 위치 등이다.

따라서 본 연구에서는 사진 유제를 제조한 후

경막제를 첨가를 하고 온도에 따른 경막 시험을 하여 그 중에서 사진의 감도 및 특성에 영향을 주지 않는 경막제의 최적 조건을 찾고자 하였다.

II. 실험

2.1. 시약

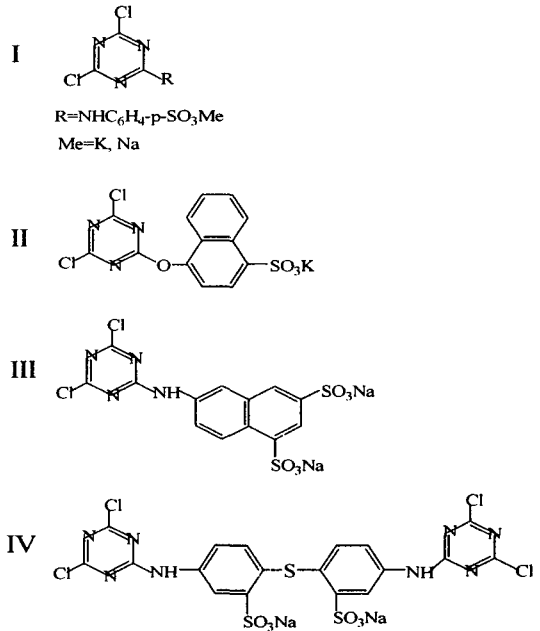
본 실험에서 사용한 시약 및 경막제는 표 1과 도표 1에 각각 나타내었다.

〈표 1〉 시약

Reagents	Grades	Supplier
KBr	G.R	Junsei Chemical Co.,Ltd.
NaCl	G.R	Junsei Chemical Co.,Ltd.
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
Na ₂ CO ₃	E.P	Junsei Chemical Co.,Ltd.

2.2. 사진유제 제조

유제 제조시 사용되는 재료를 혼합하는 방법은 Single-Jet Process와 Double-Jet Process가 있는데 여기서는 Double-Jet Process 방법을 택하여 실험하였다[5]. 사진유제 제조시 물리속성 단계로 증류수 2000ml, 젤라틴 40g, KBr 120g,



〈도표 1〉 경막시험을 위한 Triazine계 경막제

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 이용하여 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 2,300μmho/cm되게 수세한다. 수세 후 평량하여 순수와 젤라틴을 첨가하여 pH를 조정하여 재 분산한다. 계면활성제 Diocetyl sulfosuccinate sodium salt를 증류수에 녹여 2%로 만든 후 10ml를 넣어 준다. 본 실험에서는 Na₂CO₃를 넣어 pH를 5.5로 조절하여 도포를 실시하였다.

2.3. 경막제 제조에 따른 경막 시험

경막제의 성능을 시험하기 위해 4%(wt)의 경막제를 사진유제(pH 5.5) 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.

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)

3.1. 사진유제 제조에 따른 경막 시험 결과

그 결과는 표 2~표 5에 각각 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

〈표 2〉 pH 5.5에서 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 5.5에서 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 5.5에서 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 5.5에서 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 우수하였는데 그것은 양쪽에 붙어 있는 dichlorotriazine 기가 젤라틴과 가교결합하는데 역할이 크게 작용한 것 같다.

IV. 결론

사진 유제용 경막제를 제조하여 젤라틴이 주 성분인 사진 유제에 경막제를 첨가하여 가교결합으로 경막 효과를 나타낸 결과 사진유제(pH 5.5) 20g 당 4%(wt)의 triazine계 경막제 IV를 약 0.3ml를 첨가하여 필름 베이스에 도포한 후 48시간 동안 대기 중에 건조시키면 충분한 경막 효과를 볼 수 있었고, 이는 등전점과 연관이 있을 것으로 판단된다. 그리고 triazine계 경막제 I은 경막효과가 아주 미약하여 경막제로서 역할을 하지

못하였고, 나머지 triazine계 경막제 II와 III는 전혀 경막 능력이 없었다.

참고문헌

강태성, 「사진화학」, 도서출판 광서, 1987.
 김영찬, “천연색 인화지용 사진유제 제조와 경막 시험에 관한 연구”, 「정보학연구」, 제8권 제4호, 2005.
 안홍국, 「사진재료학개론」, 범경출판사, 1987.
 오제웅, 「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 Publi-

cation. John Wiley & Sons New York.
1976.

T. H. James, *The theory of the photographic process(Third edition)*, 1967.

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

Yeoung-Chan Kim*

Abstract

In this paper, we describe a study on the relationship between photographic 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 photographic emulsion was studied at pH 5.5. For example I(R=ONa) had strong hardening properties, I substituted with an aminobenzosulfonate 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 strong hardening properties. The hardener can be used in photographic emulsion of film and showed very good hardening effect.

Key words: Hardener, Photographic emulsion, Film, Gelatin

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

