

〈染色加工技術〉

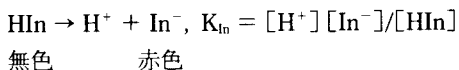
색소 재료(III)

이영희 · 김경환
부산대학교 섬유공학과

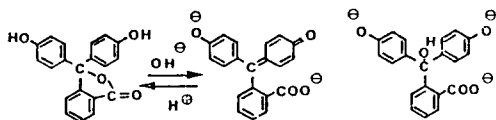
1.8 기능성 색소

1.8.1 pH 지시약

수용액 중의 수소 이온 농도 $[H^+]$ ($[H^+]$ 는 농도를 의미한다)를 간단하게 조사하기 위해 pH지시약을 이용하고 있다. 지시약은 일반적으로 유기약산이라든지 약염기로 용액의 pH에 의존하여 수소 이온(프로톤)이나 수산화물 이온이 부가된다든지 탈리한다든지하여 색이 변화한다. $[H^+]$ 의 값은 작기 때문에 $pH = -\log[H^+]$ 의 값으로 표시하며, pH 지시약에 담긴 시험지나 pH meter로 측정한다. 예를 들면 페놀프탈레인은 무색의 약산으로 $[HIn]$ 으로 표시된다. 그 수용액은 조금만 전리하며, 그 공역염기 $[In^-]$ 은 적색을 띤다.



이와 같은 지시약일 때는 눈으로 보이는 In^- (In^- 는 Indicator, 지시약의 약어)의 농도로 결정된다. 용액의 $[H^+]$ 가 감소하면 $[In^-]$ 가 증가하여 적색을 띠게 되고, $[H^+]$ 가 증가하면 $[HIn]$ 가 증가하여 無色으로 된다. 페놀프탈레인의 변색범위는 pH 8.3~11.0으로 赤色을 띠나, 8.3보다도 작게 되면 無色으로 되고, 염기성이 11.0 이상으로 증가하면 구조가 변화하여 無色으로 된다.



(無色) 2Na鹽(赤, λ_{max} 588nm) 3Na鹽(無色)

그림 9. 페놀프탈레인의 발색 반응.

페놀프탈레인은 1871년 Bayer에 의해 페놀과 무수 프탈산을 황산으로 축합시켜 얻었다. 그리고 그림 10에 나타낸 4-(dimethylamide)azobenzene (a, X=H; Butter Yellow O)는 1876년 O. Witt, 1877년에 P. Gries에 의해 합성되었다. 중성에서는 403nm에서 유일하게 흡수되나 산성에서는 320nm와 510nm에서 2개의 흡수가 나타난다. 320nm는 구조(b, X=H)에, 510nm는 구조(c, X=H)에 기인된 것이다. 같은 모양의 구조를 가진 지시약 Methyl Orange(a, X=SO₃Na)는 산의 첨가로 赤色에서 赤色(변색 범위 pH 3.1~4.4)으로 변한다.

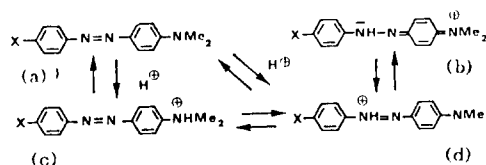


그림 10. 4-dimethylamideazobenzene의 구조식(a)~(d).

이들은 1875년에 Gries, 1876년에 Witt에 의해 sulfanyl acid를 diazo화 하고, dimethylaniline을 coupling시켜 합성되었다. 모노아조 염료이며 산성 용액에서 양모, 견이나 생체 조직을 염색시키나 염색물의 내광성이 결핍되어 있으므로 섬유용 염료로는 사용하지 않는다. 단지 지시약으로만 이용된다.

산성에서의 azonium cation의 색원체는 (c)보다 오히려 (d)로 표시된다. (a)의 proton화로 (c)와 (d)가 생성되는 경우에 치환기 X의 전자 공여력이 증가하면 심색 shift한다. 한편 2개의 강력한 전자 흡인기가 환에 존재하면 천색 shift한다. 이것으로부터 원리적으로는 산성에서 변색되지 않는 염료를 디자인할 수 있다.

1.8.2 陽書感光紙(디아조 형)

디아조 형의 복사지는 1924년 독일의 Kare사가 「오자리드 M」으로 상품화한 것이다. 디아조늄 염은 감광성이 있고 특정 파장의 광에 의해 분해하며 커플링 능력이 없어지도록 하는 것을 이용한다.

畫象 형성 성분은 디아조늄 염, coupler(커플링 성분, 페놀류), 알카리이다. 종이에 안정한 디아조늄 염(aryldiazoniumchloride와 염화 아연의 복합)을 도포하여, 이것에 原畫를 겹쳐 368nm, 405nm의 파장을 갖는 형광등의 자외선을 쬐어 태우면 감광 부분이 광분해된다. 광에 분해되지 않는 디아조늄 염이 coupler와 알카리 수용액 존재하에 커플링하여 종이 위에서 발색한다. 이 밖에 디아조늄 염, coupler의 2성분을 종이 또는 필름 상에 도포한 2 성분형의 것도 있으며 이 경우에는 암모니아 가스로 발색시킨다. 디아조늄 형은 사무용 복사지, 도면용 복사지로 많이 사용하고 있으며 디아조 성분과 커플링 성분을 선택하여 보통 紫, 靑, 靑黑, 黑으로 발색시키는 것이 많다.

1.8.3 No carbon紙

2매를 카피하는 no carbon紙의 구성은 그림 11에 나타낸 것과 같이 上用紙, 中用紙, 下用紙의 3종류가 一組로 되어 있으며 中·下用紙가 카피용으로 사용된다. 카피를 막기 해야할 필요가 있을 때는 中用紙를 많이 넣는 것이 좋으나 한계가 있다.

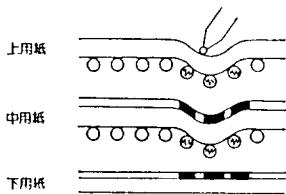
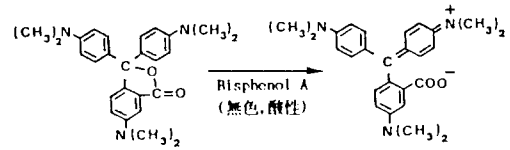


그림 11. no carbon紙, o는 microcapsule을 나타낸다.

종이에는 다음 약품을 도포한다. 上用紙에는 마이크로캡슐에 발색제(crystalvioletlactone, fluoran계 화합물 등; 그림 12)의 油(alkylnaphthalene, alkylbiphenyl)용액, 中用紙에는 안 밖으로 각각 현색제(산성 白土, 유용성 페놀 수지, 방향족 카아본

산 류의 미립자)와 마이크로캡슐에 봉해진 발색제, 下用紙에는 표면에 현색제를 도포한다.



CVL(무색) (청색)공명구조식

그림 12. Crystalvioletlacton(CVL)의 발색 반응.

마이크로캡슐이 펜류의 가압에 의해 파괴될 때 내부의 무색 발색제의 油溶液이 현색제와 접촉하여 선명한 색상으로 발색한다. 무색의 발색제 油溶液을 캡슐 내에 봉하여 넣어 놓은 것은 그림 13의 마이크로캡슐화의 순서에 나타낸 것과 같이 젤라틴과 아라비아 고무의 수용액에 유용액을 유화 분산시켜, Core Cellvation이라는 相分離 기술을 이용하여 (a) 心物質(발색제 油液의 분산), (b) 壁膜物質(젤라틴+아라비아 고무) 첨가, (c) 캡슐화(pH를 4로 조절), (d) 壁膜의 고정(냉각, 포르말린, 알카리 첨가, 가열)의 순으로 油粒의 주위에 벽막을 만든다.

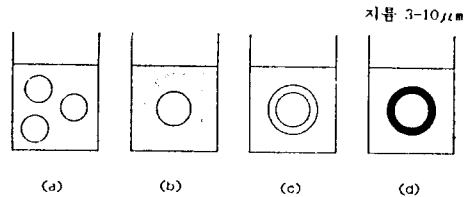


그림 13. 마이크로캡슐화의 순서.

1.8.4 感熱記錄紙

A. 2성분 감열기록지

무색 염료(발색제)와 페놀 화합물(현색제)를 미립상태로 바인더에 분산하여 서로 격리시켜 基紙에 도포한다. 실온에서는 발색하지 않는다. 열처리를 하여 가열 용융에 의하여 반응, 발색시킨다. 열처리를 저온용 고온용의 2가지로 하고 발색제를 2종류 사용하면 2색기록의 감열지가 얻어진다. 발색제의 무색 염료의 예로서 CVL, fluoran계 화합물, spiropyran 유도체 등이 있으며 발색 색조가 다르다.

B. Wax형 감열지

基紙 위에 흑색 도포층을 만들고 이 위에 백색 불투명의 왁스를 도포하여 백색지로 사용한다. 열처리를 하면 60~160°C 정도에서 표면의 왁스층을 녹여 내고 흑색층을 현색시킨다. 심전도계, 뇌파계, 각종 기록계 등에 이용한다.

1.8.5 색소 레이저

LASER(Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation의 약어)는 물질의 에너지 준위를 사이에 둔 광의 방출과 관계가 있다. 즉 원자나 분자가 여기 상태에 있으면 반드시 에너지가 낮은 기저 상태로 천이하며 그때 광을 방출한다. 이 방출은 2종류가 있는데 하나는 자연 방출이고 또 다른 하나는 광(전자파)의 영향을 받아서 일어나는 유도 방출이다. 일반적으로 열평형의 상태에서는 원자, 분자를 다수 집합시키는 것(反轉 分布)이 가능하다면 증폭된 레이저 작용의 발현을 기대할 수 있다.

원자, 분자에 레이저가 작용하기 위해서는 우선 높은 에너지 준위로 밀어 올리는(봉핑) 강력한 광원이 필요하다. 여기 상태에 있는 원자, 분자에 유도 방출을 일으킬 수 있는 광(예를 들면 자연 방출)이 된다면 그 방출이 다른 원자, 분자에 같은 모양의 방출을 일으키게 하고 유도한 광이 쪼는 식으로 하여 강해 진다. 만약 물질 중을 광이 잇달아 다수의 입자어로 유도 방출을 일으킬 수 있도록 하면 입자계는 전체로서 위상 일치하는 특수한 광을 방출한다. 이것이 레이저 광이다.

1966년 IBM사의 Sorokin들은 chloroaluminum-phthalocyanine을 사용하여 유기 색소 레이저의 發振을 시도하였는데 파장은 7555Å이었다. 현재 레이저 색소로 많이 이용되는 것은 Rhodamine 6G의 에탄올 용액이다. 그림 14에 이 화합물의 흡수 스펙트럼과 형광 스펙트럼을 나타내었다.

그림 15는 색소 레이저 發振의 모식도이다. 색소 용액 셀을 2매의 거울로 되어 있는 光共振器 중에 두고 광원으로 Xenon 플래시 램프로 강하게 봉핑하면 유도 방출에 의해 레이저 發振이 형광과 같은 파장에서 일어난다. 플래시 램프의 광은 타원 集光鏡에 의해 색소 용액이 순환하고 있는 유리 셀에 조사된다.

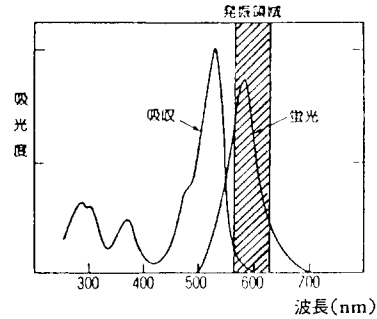


그림 14. Rhodamine 6G의 흡수 스펙트럼과 형광 스펙트럼.

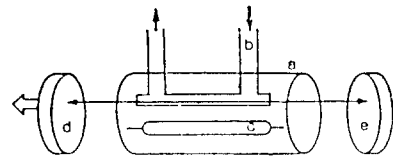


그림 15. 색소 레이저의 發振器 模式圖.

a: 타원형 集光器, b: 색소 용액 셀 (Rhodamine 6G인 경우는 알코올 용액)을 한 쪽 방향의 초점을 통과할 수 있도록 둔다, c: 여기 크세논 플래시 램프를 다른 초점을 통과하도록 둔다(연속 발진에는 아르곤 레이저 등에 의한 여기가 필요), d: 出力側 部分 透過鏡, e: 반사경 또는 회절 격자(파장을 변하게 하는 경우). 방출광은 d, e 사이를 왕복하여 특히 유도 방출이 강해지며, d로부터 광이 출력된다.

Rhodamine 6G외에 형광을 발하는 다른 유기 화합물 중에도 레이저 작용을 하는 것이 있다. 예를 들면 우라늄(520~600nm), 7-diethylamino-4-methylcoumarin(440~500nm), N-N-diethylaminoxazine 유도체(690~800nm) 등이다.

유리한 레이저 재료로서 색소의 이점은 여러 종류의 색소가 있으며 가시 파장이라면 어떤 파장에서든 발색하는 레이저를 만들 수 있다는 것이다. 그리고 그 레이저 광은 광공진기의 한쪽의 거울을 회절 격자로 하면 비교적 작은 범위에서 파장을 변하게 할 수도 있다. 색소 레이저의 중요한 특성은 파장이변 레이저를 얻을 수 있다는 것과 무색의 π전자공역계 중에서도 레이저 활성을 나타내는 것도 있다는 것이다.

1.8.6 One shot color 복사법과 광 filter 입자 (color bead)

1회의 노광 현상으로 full color의 화상을 재현할 수 있는 복사법이다. 이것에는 전자 사진 토너에 상당하는 Inking재에 색 분해와 Inking의 2기능을 가진 필터 입자가 고안되었다. 색분해라는 것은 color 원고를 광학적으로 R(赤), G(綠), B(靑紫)로 분해하는 것이며, Inking이라는 것은 색분해에 대응하여 상수용체(종이)를 C(Cyan), M(Magenta), Y(Yellow)로 착색하는 것이다. 색분해할 때의 것과 Inking의 색은 서로 보색의 관계가 있다. 다시 말하면 광 필터 입자에는 R, G, B의 3종류가 필요하며 등량 혼합하여 이용한다. R입자는 R 광만을 투과하여 象受容體를 C색으로, G입자는 G 광만을 투과하여 相受容體를 M색으로, B입자는 B 광만을 투과하여 象受容體를 Y색으로 착색한다.

광 필터 입자는 중심에 필터채(내성이 있는 R, G, B의 염료, 안료, 지름 약 50 μ m), Inking재(열에 의해 발색하며 색소, 착색재 두께 0.3 μ m), 도전층(요오드화 동, 두께 0.05 μ m)으로 구성되어 있다. 그림 16에 이것을 이용한 컬러 복사의 간단한 원리를 나타내었다. 이것은 減法 混色の 원리에 기인한 色再現이다.

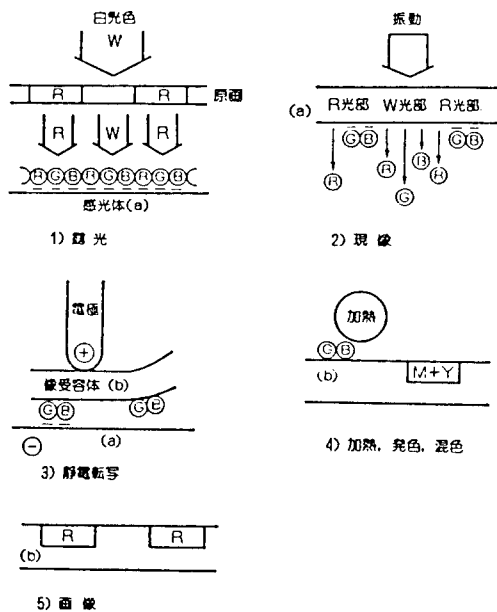


그림 16. One shot color 복사법의 원리.

One shot color 복사법은 그림 16과 같이 1) 코로나 방전에 의해 대전된 감광체 (a)에 칼라 비드를 단층으로 정전 부착시켜 露光한다. 이 때 비드 중의 R입자는 R 광만을 투과하므로 (a)의 전하가 광감쇠하여 R입자와 (a)와의 정전 부착력은 약해진다. 2) 이어 (a)에 진동을 주면 R입자를 포함하는 비드만이 제외된다(현상 과정). 3) 남아 있는 G, R입자상을 종이 (b)로 靜電 轉寫한다. 4) 입자를 가열하면 비드 중의 G입자상의 M과 B입자상의 Y가 (b)상으로 昇華 轉寫되며 발색 혼색하여 赤으로 된다. 5) 남아 있는 필터채는 브러시로 제거되어 畫像이 형성된다. 같은 모양으로 B입자상의 Y와 R입자상의 C가 발색, 혼색되어 綠으로, G입자상의 M과 R입자상의 C가 발색, 혼색되어 靑紫로 된다.

위의 원리에 적합한 특수한 착색재로서 다음과 같은 컬러 복사용 착색재가 고안되었다. 이것은 유기 안료 표면에 미리 무색의 leuco 염료를 흡착시키고 이어서 매체 중에 미분산하는 공정을 하는 것으로서 광 필터채로서의 기능과 무색의 leuco 염료를 담지하는 기능을 가진 유기 안료를 사용한다.

1.8.7 액정에 의한 표시 소자

액정은 1888년 오스트리아의 식물학자 Reinitzer가 cholesterol의 안식향산 에스테르의 용점을 측정하던 중에 발견한 현상이다. 이 물질은 145 $^{\circ}$ C에서는 결정으로부터 흰색 액체로 변하며 특히 178 $^{\circ}$ C에서는 투명한 액체로 변한다. 이 결정과 액체의 중간의 상태를 액정이라고 부른다. 액정은 분자 배열 양식에 따라 nematic, smectic, cholesteric으로 나누어지며, 표시(表示)에는 주로 nematic 액정이 이용된다.

액정의 성질로 중요한 것은 異方性和 流動性이다. 이방성이라는 것은 결정도 액정도 같은 모양이나 분자 배열의 방향과 배향하고 있지 않는 방향의 물성치가 다른 것이다. 액정은 결정과 다르며 유동성을 나타낸다. nematic 액정은 정상 상태에서는 분자가 장축 방향으로 평행하게 배향하고 있다. 액정 분자의 장축이 전기 광학 소자의 기벽에 평행한 경우에는 homogeneous 배열, 수직의 경우는 homeotropic 배열이라고 부른다. 또 nematic 액

정은 배향 처리에 의해 twist 배열(비틀린 상태)을 취할 수도 있다.

다음에 nematic 액정을 이용한 컬러 표시 소자 2종류를 설명하였다.

A. GH(guest-host) 표시 소자

이것은 색소의 광합성의 이방성을 이용한 것이다. 분자의 장축 방향과 단축 방향에서의 광 흡수가 다른 p형 이색성 염료(장축 방향으로 광 흡수의 천이 모멘트를 가지는 색소를 p형, 단축 방향의 경우를 n형 염료라고 부른다. 이것을 guest라 한다)를 일정 배열의 nematic 액정(host)에 혼입한다. 봉상 분자의 이색성 염료는 homogeneous 배열의 GH 셀 중에 전장이 없을 때는 그림 17(a)와 같이 액정 분자와 평행으로 배열한다. 1매의 편광자를 이용하면 편광의 진동 방향이 염료의 광 흡수축과 일치하므로 투과광은 착색한다. 전장을 걸 때는 액정 분자의 배향이 그림 (b)와 같이 변하며 이것에 함께 움직이는 guest 분자의 방향도 변한다. 이 경우 편광의 진동 방향이 염료의 광 흡수축과 직교하므로 원리적으로는 투과광은 착색하지 않는다.

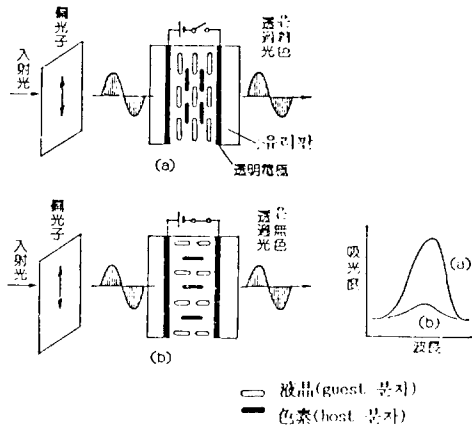


그림 17. GH 표시 소자의 모식도.

편광자를 1매 사용하는 것은 전압을 인가했을 때와 가하지 않았을 때의 흡광도 차이가 크기 때문이다. GH형 컬러 표시 소자의 성능 향상에는 색소의 액정에 대한 용해성이 좋은 것, 배향 질서가 좋은 것, 광 안정성이 좋은 것의 선택이 중요하다.

표 24에 이색성 색소의 종류와 표시색의 예를 나타내었다.

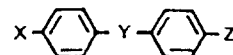
표 24. 이색성 색소의 종류와 표시색

색 소 군	화학구조의 예	표시 색 $\lambda_{max}(nm)$
아조메틸계	<chem>BrC1=CC=C(S1)N=Nc2ccc(N(C)C)cc2</chem>	黃 437
안트라키논계	<chem>Cc1ccc(Nc2c3c(c1)C(=O)c4ccc(Nc5ccc(C)cc5)cc4)cc3</chem>	赤紫 556
아 조 계	<chem>O=Nc1ccc(N=Nc2ccc(N(C)C)cc2)cc1</chem>	橙 499
베로시아닌계	<chem>Cc1ccc(N2C(=S)N(C)C2=O)cc1C(=O)C=Cc3c4c(c1)C(=O)N(C)C4=O</chem>	靑綠 640

B. 복굴절 제어(ECB) 효과에 의한 컬러 표시
nematic 액정의 광학 이방성을 이용하여 액정 셀의 복굴절을 전장 인가로 제어하므로 여러 가지 색의 컬러 액정 표시 소자의 작동 방식으로 중요하다. ECB 효과는 액정 셀의 초기 분자 배열의 양식에 의해 여러 종류로 구별된다. 예를 들면 nematic 액정을 투명 전극 사이에 두고 그림 18과 같은 분자의 장축이 전극판에 수직이 되도록(homotropic 배열) 제작한 셀과 2매의 편광자로 구성된다. 전장을 인가하면 그림 (b)와 같이 전극면 이외에서는 초기의 분자 배열이 변하며 전장에 대하여 일정 각도로 배향한다. 입사한 직선 편광은 복굴절을 받아 타원 편광으로 된다. 또 1매의 편광자(檢光子)를 통과하는 투과광은 간섭에 의해 착색하고 색상은 인가 전압의 세기 정도에 따라 변화한다.

nematic 액정(host)을 조제할 때는 넓은 온도 범위에서 사용 가능한 것, 안정성이 좋은 것, 점도가 낮아 응답이 빠른 것, 분자 배열의 질서도가 높은 것, 낮은 전압에서도 동작이 적합한 것 등의 성능이 실용적으로 요구되며 기능 품질 향상을 목표로 하여 분자 설계하여야 한다.

액정 화합물은 봉상 구조를 취하고 있는 것이 많으며, 일반적으로 다음과 같은 구조식으로 나타낸다.



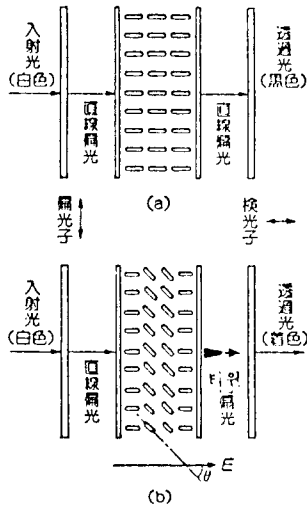
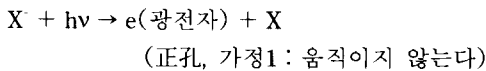


그림 18. ECB효과에 의한 컬러 표시의 원리.

말단기 X 또는 Z는 alkyl, alcoxy, halogen, cyano, acyroxyl 등, 중앙 결합 Y는 azo, azoxy, ethylene, azomethine 결합 등이다.

1.8.8 은염사진과 분광증감색소

Motto 등의 감광이론에 의하면 은염사진의 감광 과정은 노광에 의하여 유체중의 취화는 미결정이 과장 500nm 이하의 광을 흡수하여 전자와 정공이 생기므로 시작된다(전자 과정).



생긴 광전자는 황화은감광핵(가정2: 전자의 trap)에 들어가든지 나오든지하여 결정내를 움직이고, 어떤 것은 trap내에서 격자간이온(가정3: 유체 중에 충분히 있음)과 결합하여 은핵을 만든다(이온 과정).

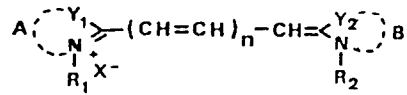


또는 정공과 결합하여 소멸한다. 전자과정과 이온과정의 반복으로 은원자가 3개 모이면 Ag⁺를 흡착하여 Ag₃⁺로 되며 전자 trap의 성질을 가지는 潛像으로 된다.

취화은의 감광역을 500nm로 제한하지 않고 감광색소를 가하여 가장 장파장으로 확대시킨 것을 분광증감(spectral sensitization)이라고 부르며,

Vogel에 의해 발견된 이래 여러 종류의 분광증감 색소가 만들어 졌다. 이것을 이용하여 500~600 nm의 청이나 녹색광에도 감지되는 은염사진필름을 orthochromatic, 자외와 가시광전역에 감지되는 것을 panchromatic이라고 부른다. 또한 자외와 청자, 적과 적외선에 감지되는 것을 적외감성필름이라고 부른다. 적외선 사진은 遠景撮影, 航空寫眞鑑定, 鑑識, 天體寫眞, 溫度分布 測定 등에 이용된다.

현재 시아닌색소와 메로시아닌색소가 분광증감에 효과가 있다. 이들 색소는 일반적으로 다음과 같은 구조식으로 표시할 수 있다.



Y₁, Y₂는 S, Se, O, N, -CH, CH-, R₁, R₂는 알킬기, n는 0-3이다. n=0는 시아닌, 1은 시아닌, 2는 디카르보시아닌, 3은 트리카르보시아닌의 명칭이다. A, B 핵은 pyrrole, oxazole, benzimidazol, benzthiazole, pyrimidine 등이다. n가 1 증가함에 따라 흡수가 100nm씩 장파장으로 이동한다.

Merocyanine은 $\begin{array}{c} \diagup \\ N - (CH=CH)_n - C=O \\ \diagdown \end{array}$ 의 공역계를 가지고 있다.

분광증감에 대하여는 Motto 등에 의해 전자전달 기구가 제안되어 있다. 여기 색소 중의 여기된 전자의 에너지 준위가 취화은의 傳導帶보다도 높으며, 전자가 여기 색소로부터 취화은의 傳導帶로 전달되며, 이어서 취화은 전자의 경우와 같은 모양으로 trap준위로 떨어져 잠상형식에 관여한다. 그림 19에 취화은에 전자에너지 준위와 색소에 의한 증감의 개요를 나타내었다.

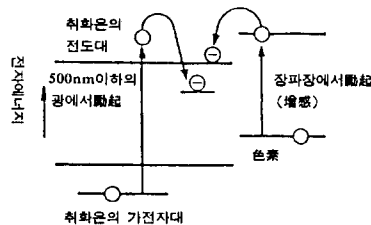
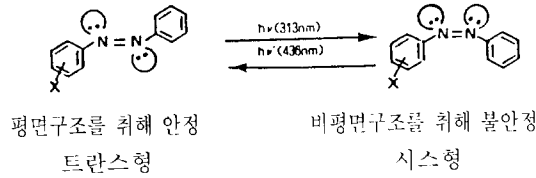


그림 19. 취화은의 전자에너지 준위와 색소에 의한 증감.

1.8.9 포토크로미즘

유기화합물에 자외광을 조사하면 빠르게 변색하고, 이것을 어두운 곳에 방치한다면 다시 가시광을 조사한다면 다시 하면 원래의 색으로 되돌아가는 가역적 변색 현상을 포토크로미즘이라고 부른다. 원인은 광이성화에 의한 경우가 많다. 이 현상은 화상 형성, 기록재료, 필터, 장식 등에 이용된다. 전형적인 예를 들어본다.

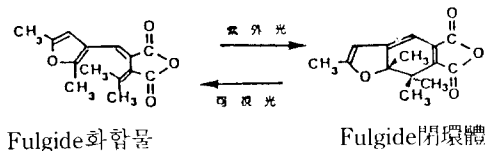
A. 아조벤젠(트란스-시스 이성화)



아조벤젠은 313nm의 자외광을 흡수하면 트란스형로부터 시스형으로, 436nm의 가시광을 흡수하여 시스형에서 트란스형으로 이성화한다. 흡수파장의 차이가 있으므로 선택적으로 광이성화가 가능하다. 이것은 이성체의 합성에 이용할 수 있다.

B. Fulgide류

포토크로미즘을 나타내는 유기화합물은 현저한 색상의 변화를 일으키므로 기록재료로 유리하나, 결점은 반복 사용 시 내성이 낮다는 것이다. Fulgide류는 이 결점이 없고, 열에도 안정하므로 고분자재료에 혼합하면 가역적 Laser, Memory로서의 사용이 가능하다. Fulgide 화합물은 톨루엔 용액 중에서 측정하면 350nm 부근의 자외역에서 흡수극대를 나타내며, 자외광을 조사하면 490nm의 가시역에 흡수극대를 나타내는 Fulgide 閉環體로 된다.



이 흡수는 아르곤이온레이저의 휘선 484nm와 일치하며, 조사하면 무색의 Fulgide화합물로 돌아간다. 이 물질을 이용하면 赤地에 무색의 문자기록으로 쓰여진다. 그러나 Fulgide 폐환체는 헬륨네온레이저의 휘선 632.8nm를 거의 흡수하지 않으

며, 이것을 쬐어 부색 부분의 읽는데 이용하여도 적지 부분이 소거되는 것은 아니다. 가시광을 조사하면 전면 소거되므로 가역적으로 사용할 수 있다.

1.8.10 화학 발광

화학 발광은 물질의 화학 변화에 따르는 발광 현상이다. 화학 반응 에너지가 자극원이다. 어떤 물질이 화학 반응에 의해 에너지가 풍부한 여기 상태의 물질이 생기고 그것이 낮은 에너지 상태로 이동할때 광을 방출한다. 용액이 고체 상태에서 비교적 낮은 온도(100°C 이하)에서 일어나는 경우를 말한다. 화학 반응도 생물 발광도 모두 산화 반응으로 보는 것이 좋다. 지금까지 Lophine(1877년), Luminol(1928년), Lucigenin(1935년) 등 외에도 Xanthene 색소의 화학 발광이 알려져 있다.

A. Luminol

Luminol의 알카리 용액에 과산화수소수를 가하면 다음의 반응이 일어나서 발광한다. 산화에 의해 밝은 靑白의 광으로 된다. 촉매가 있으면 더욱 강하게 발광한다. 수용액 중에서는 424nm, DMSO (dimethyl sulfoxide) 중에서는 485nm에서 간단한 하나의 발광 피크를 나타낸다. 혈액 중의 헤모글로빈에서는 15분 동안 지속한다. 혈흔의 검출에도 유효하며 오래된 혈흔에서는 헤마틴이 생성되어 강렬하게 발광한다. 동위원의 존재하에서도 반응하므로 주의가 필요하다. 실험적으로는 100ml의 증류수에 5g의 탄산나트륨, 0.1g의 luminol, 15ml의 3%의 과산화수소용액을 혼합시켜 사용하는 것이 좋다.

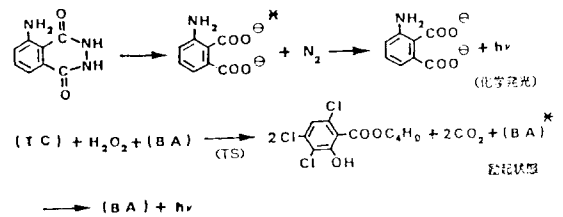
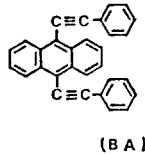
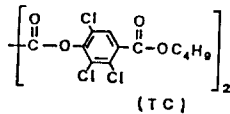


그림 20. Luminol(위)와 thylium(아래)의 화학 발광 반응식.

B. Chemical light(Thylium)

Luminol의 광은 미약하여 발광 시간이 짧으며 조명으로 사용되지 않는다. 이 제품은 아폴로 계

획의 일환으로 연구가 되어졌다고 한다. 발생 에너지는 화학 에너지, 발광은 luminescence, 광의 성질은 냉광이다. 실물의 thylum은 길이 15cm, 무게 28g의 만년필형이다. 용기는 폴리에틸렌제이다. 이 중에 발광 물질의 용액 A가 충전되며, A액 중에는 유리 ample B가 들어 있으며, B 중에는 발광시키는 물질(B액)이 들어 있다. A 용기를 구부리면 ample B가 꺾이며 순식간에 510nm의 황녹색의 냉광이 발광한다. 火花나 焔은 나오지 않는다. 이 발광은 분명하여 눈에 포착되기 쉬우며 지속 시간은 약 20시간이다. 용도는 소방 방재 등의 비상용, 토목, 광산용, 교통용, diver, camp, party, decoration용 등의 표지로 응용 범위가 넓다.



[처방예]

A액 ;

반응 물질 : bis[2, 3, 6-trichloro-(butoxycarbonyl)phenyl]oxalate(TC)

형광 물질 : bis(phenylethynyl)anthracene(BA)

촉 매 : tetrabutylammoniumsalicylato(TS)

용 매 : dibutylphthalate(DBP)

B액 ;

산화제 : H₂O₂

용 매 : 3-methyl-3-pentanol

1.8.11 인스탄트 컬러 사진

인스탄트 컬러 사진은 미국의 폴라로이드사(1963~), 코닥사(1976~)의 2사가 독점을 하고 있으나 후지 사진 필름사(1981~)는 새로운 인스탄트 컬러 시스템 「포도라마」를 개발하였다. 특수한 카메라로 촬영하면 약 10cm×10cm의 두꺼운 프라스틱 화면에 컬러 화상이 몇분안에 부상된다. 화상은 선명하고 아름다우며 보존성이 좋다. 이 컬러 사진은 할로겐화은의 감광성과 산화력을 이용하여 색소 화상(潛像)을 형성하고 색소를 확산시켜 눈에 느끼는 색소 화상으로 변환하는 방식을 채용하고 있다. 따라서 확산 전사 컬러 사진이라고도 부른다. 이 개발로 인하여 많은 기술 혁신이

있었으며 인스탄트 컬러 필름에 포함되는 화합물은 100종이 넘는다. 이 중에서도 가장 중요한 열쇠는 색소 방출제의 개발이라고 말할 수 있다. 이것들이 면밀히 계획된 순서에 의해 협동적으로 화학 반응을 진행하고 컬러 화상을 만들어 보낸다. 컬러 lab.(현상소)가 내장되어 있는 것도 있다.

A. 인스탄트 컬러 필름의 구성과 구조

그림 21의 왼쪽에 이 필름의 개념도를 나타내었다. 1장의 폴리에스테르 시트에 수상부와 감광부가, 또 다른 시트에는 산성 폴리머층과 타이밍층(적당한 타이밍에서 은현상을 정지한다)이 얇은 층으로 규칙 정렬하게 도포되어 있다. 양 시트를 마주 보도록 합하여 겹쳐 그 사이에 처리액층을 배치하여 접착 고정하고 있다.

감광부 : 적색광 R를 느끼는 할로겐화은 유제층 (6)와 시안 색소 C 방출층 (5), 녹색광 G를 느끼는 할로겐화은 유제층 (9)와 마젠타 색소 M 방출층 (8), 청색광 B를 느끼는 할로겐화은 유제층 (12)와 Yellow 색소 Y 방출층 (11)이 각각 마주보고 있는 것이 아니고 그들 사이를 중간층으로 격리하고 있다. 이 다층 구성으로 3색 분해를 행하지 않고 색 재현을 시키고 있다.

受像部 : 매염층, 백색 불투명층(티탄 白, 화면의 백지)과 흑색 불투명층(카본 블랙, 서광제)으로 되어 있다. 매염층에는 4급암모늄염 폴리머로 되어 있는 매염제가 도포되어 있으며 확산하여 색소를 염착한다.

처리층 : 점성이 있는 알카리액, 增粘劑, 전자 전달체(ETA, 미노광할로겐화은을 현상하는데 이용된다), 현상 투과 조절제(히드록신 유도체), 현상할 때 흐림 방지제를 함유하고 있다. ETA는 다른 층에 포함되어 있는 할로겐화은과 색소 방출제 사이의 산화 환원 반응을 증가한다. 이 할로겐화은은 보통의 할로겐화은과는 반대로 노광 부분이 환원되어 黒化된다.

B. 화상 형성의 과정

그림 21의 오른쪽에 촬영제 필름의 현상에 의한 화상 형성의 과정을 나타내었다.

노광 : 필름을 노광하면 피사체의 색에 대응하여 각 유제층의 할로겐화은이 감광하여, 3색 분해하여 각각 潛像으로 된다.

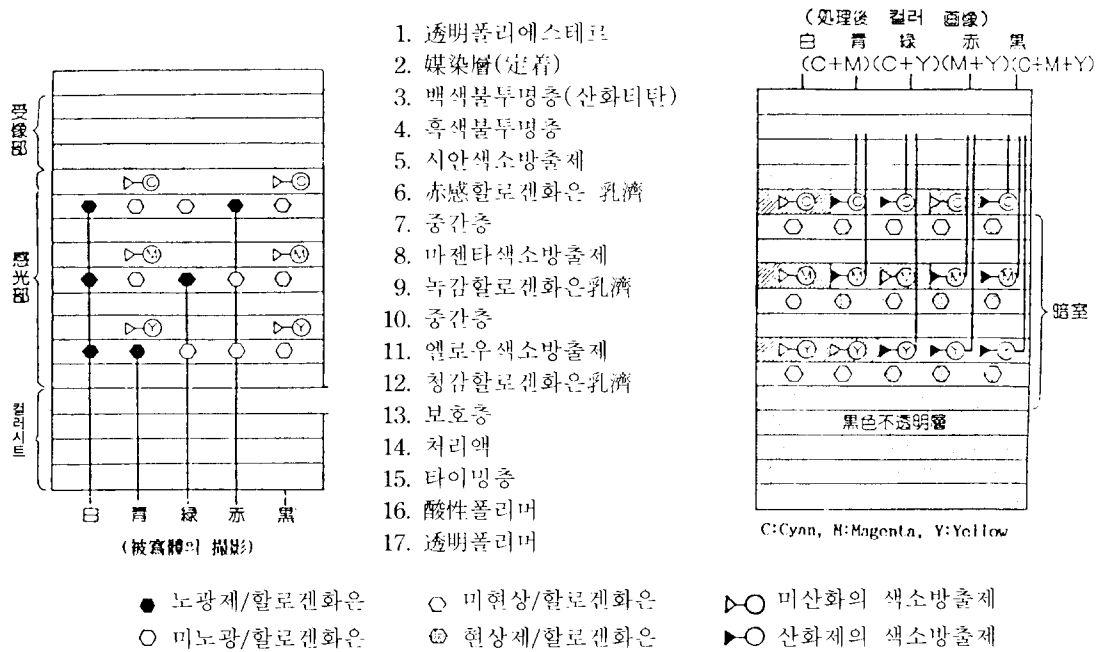


그림 21. 인스탄트컬러필름 개념도.

처리액: 노광제 필름을 카메라에 부착하여 한 대의 가압 로울러 사이를 통하열 밝은 곳으로 보내면 필름 내부의 처리액 용기가 깨어져 처리액이 전개한다. 처리액에는 카본 블랙이 들어 있으므로 감광부는 2층의 흑색 불투명층에 끼워져 있다. 따라서 감광부는 완전히 차광되며 필름을 밝은 곳에 내 놓아도 외광으로 부터 보호된다.

확산성 색소의 방출: 처리액 중의 알카리, ETA가 필름내의 각 층에 확산하면 할로겐화은의 현상과 ETA산화체의 확산이 일어나며 색소가 방출된다. 방출된 색소는 다른층을 통하여 뿔아 내어 배염층에 달한다. 이 층에서 색소는 매염 폴리머(4급 암모늄염)의 음이온과 치환하여 염착한다. 이 색소가 C+M일 때는 靑紫, C+Y일 때는 綠, M+Y일 때는 赤, C+M+Y일 때는 黑이 재현한다. 이 색소상을 이면에서 관찰하는 것이 된다. 너무기 과잉의 ETA 산화체를 비확산성의 히드록신 유도체로 보호하여 색재현의 악화를 방지한다든지 타이밍층의 폴리머가 가수분해를 받아 알카리성으로 되므로 산성 폴리머가 작용하고 pH를 조절하여 화상을 안정화한다든지하는 세심한 배려가 필요하

다.

C. 색소 방출제의 색소 방출 기구

포트라마에 이용되고 있는 o-sulfonamide phenol 색소 방출제의 방출 기구는 그림 22와 같이 설명할 수 있다. sulfonamide 결합 -SO₂NH-에 연결되는 색소는: cyan, magenta, yellow(감법 혼색의 삼원색)로 화상을 형성한다. 부분 구조로서 -OC₁₆H₃₃는 추의 역할을 하고 분자를 비확산성이 되게 한다. 그러므로 화합물 1~3은 비확산성이나 4는 확산성으로 도층의 층을 빠지게 매염층으로 이행한다.

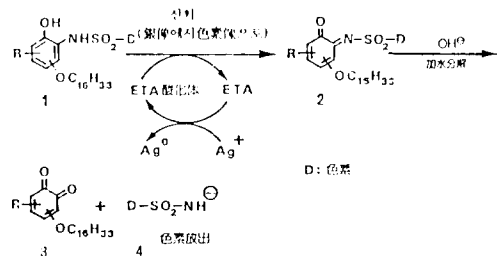


그림 22. 색소 방출 기구.