

## 사진용 경막제의 합성과 경막시험

김영찬

중부대학교 사진영상학과

### The Synthesis of Hardener for Photography and Hardening Test

Kim, Yeoung-Chan

Dept. of Photographic Image, Joong-Bu University

#### ABSTRACT

The hardening test of gelatin with 2,4-dichloro-6-hydroxy-1,3,5-triazine mono sodium salt was studied at pH 5, 7, 8 and about increasing temperature, respectively

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 product was identified by elemental analyzer, IR spectrophotometer.

Novel hardener can be used in photographic emulsion and showed very good hardening effect.

#### 1. 서 론

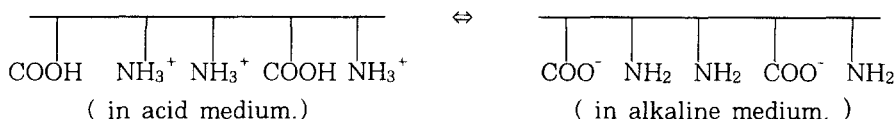
사진유제에 사용되는 경막제는 필름 및 인화지에 도포되어 있는 젤라틴과 가교결합을 하여 현상, 정착, 수세 시에 막면이 벗겨지지 않도록 하는 것이다. 또한, 사진유제 중 젤라틴은 사진처리과정을 거치는 동안 온도, 습도, pH 등의 변화에 따라 녹아 내리거나 팽윤되어 사진 상이 불안정하기 때문에 이를 보호해 주는 역할을 하는 것이 경막제이다.<sup>1)</sup>

따라서, 경막제가 사진유제에 첨가되었을 때 사진의 감도 및 특성에 영향을 미치지 않고, 은염의 중요한 결합제로써 뿐만 아니라 감재의 소재로써 갖추어야 할 여러가지 유리한 물리적, 화학적 성질을 가지고 있음으로써 1871년 Madox가 처음으로 건판 제작에 이용한 이래, 오늘날까지 감재의 소재로써 여전히 사용되고 있다.<sup>2)</sup>

젤라틴은 유제 제조시 은염 결정의 침전이 일어나는 동안에 보호 colloid로써 유효한 작용을 하며, 은염 결정의 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 가져오며, 또한 노광시 은염에서 발생하는 할로젠을 흡수하는 작용도 있어 잠상의 퇴행현상도 방지하는 효과를 갖는다. 뿐만 아니라 젤라틴은 물에 의해 쉽게 팽윤됨으로써 처리제 수용액을 쉽게 침투시켜 현상을 비롯한 표백, 정착, 수세 등의 작업을 가능하게 한다.

젤라틴은 amino acid들로써 구성된 일종의 단백질이며, 펩타이드결합을 하고 있고, 젤라틴이 단백질과 차이가 있는 것은 글리신 함량이 많다는 것이다. 젤라틴 중의 amino acid 조성은 총 96.9%인

데 그 중에서 32.6%가 글리신이고 11.7%는 프로린이며, 10.1%가 하이드록시 프로린이다. 다른 함량들은 미량이다. 젤라틴 분자의 amino acid는 조잡하게 배열되어 있는 것이 아니고 글리신이 3회에 한번씩 나타나고 프로린과 하이드록시 프로린이 정해진 위치 즉, 글리신의 전후에 배열한 분자구조를 이루고 있다. 젤라틴은 분자 중에 amino group과 carboxy group을 갖고 있어 양성물질이며 pH의 변화에 따라 부분 또는 전체적으로 분극되어 아래와 같이 두 극한상태의 중간적인 성질을 갖게 된다.<sup>3)</sup>



즉, 젤라틴은 일정한 pH이상에서는 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 pH변화에 따라 젤라틴의 성질이 다르게 되어 구조에 영향을 미친다. 그리고 등전점의 pH에선 하전에 따른 영향이 없기 때문에 분자가 영키는데 반하여 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 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 고온에서는 용해되지 않는 것이 바람직하다. 그러한 이유 때문에 현상시 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 분자내 결합(intramolecular bond)을, 등전점 이외에서는 주로 분자간결합(inter-molecular bond)에 의하여 가교결합을 형성한다. 따라서, 중요한 것은

pH와 경화는 밀접한 관계가 있게 된다. 무기염에 의한 경화는 젤라틴의 이온화된 carboxy group과의 결합에 관계되고 상당히 낮은 pH가 필요하게 되며 경화제로는 정착시 주로 사용되는  $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$  같은 것이 있다. 알데히드에 의한 경화시는 젤라틴의 amine group과의 결합에 관계되므로 높은 pH(알칼리성)가 요구된다. 한편 젤라틴은 은이온과 결합한다는 것이 알려져 있으며 은염에 강하게 흡착된다. 천연 젤라틴에는 각종 불순물이 포함되어 있으며 그 중에는 사진 특성에 유리한 것도 있고 불리한 것도 있다. 불순물로서 핵

산은 유제 입자의 성장을 억제시키거나 화학속성을 느리게 하고 collagen 중에 포함된 cystin은 분해되어 trithionate, tetrathionate 등을 생성시켜서 황 증감의 원인이 된다고 추정하고 있다.<sup>4)</sup> 경막제와 젤라틴이 서로 가교결합을 할 수 있는 구조는 이중결합 위치, 할로젠원소 위치, O, N의 위치 등이다. 따라서 본 연구에서는 할로젠원소 위치에서 젤라틴과 가교결합할 수 있는 경막제를 합성하고 이 물질이 수용액상태에서 분해되지 않고 가교결합을 충분히 할 수 있는 경막특성을 갖는 물질을 연구하고자 하였다.

## II. 실험방법

### 1. 시 약

본 실험에서 사용한 시약은 table 1과 같다.

### 2. 분석기기

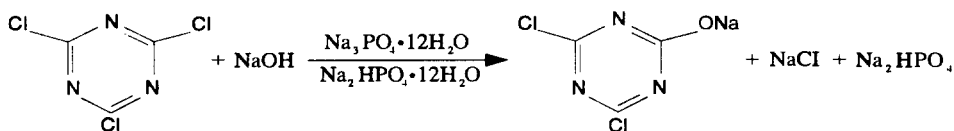
생성물의 확인 및 분석을 위한 기기로서 원소분석에는 Carlo Erba EA 1108을 사용하였으며, IR spectroscopy는 Shimadzu사제의 IR-435이다.

### 3. 유기 경막제의 합성

유기경막제 합성에는 cyanuric chloride 화합물을 선택하였고, 합성도표는 scheme I에 나타내었다.

Table 1. Reagents

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 <sub>3</sub>	A.C.S	Aldrich Chemical Company,Inc.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	G.R	Junsei Chemical Co.,Ltd.
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	G.R	Merck
Diocetyl Sulfo- Succinate 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.
Disodium Hydrogenphosphate- 12-Water	G.R	Junsei Chemical Co.,Ltd.
Trisodium Phosphate- 12-Water	G.R	Junsei Chemical Co.,Ltd.



Scheme 1. Synthesis of 2,4-dichloro-6-hydroxy-1,3,5-triazine mono sodium salt.

이 반응은 산 염기 중화반응이므로 발열반응이므로 저온에서 반응을 시켜야 하고, 또한 cyanuric chloride 속에는 cyanuric acid가 포함되어 있을 가능성이 높기 때문에 반응 전 클로로포름에 녹여서 녹지 않는 불순물을 제거하여 사용하였다.

경막제인 2,4-dichloro-6-hydroxy-1,3,5-triazine mono sodium salt를 합성하기 위하여 삼구플라스크 반응기에 sodium hydroxide 5g(0.125mol)과 disodium hydrogenphosphate-12-water 0.4477g(0.00125mol), trisodium phosphate-12-water 47.5150g(0.125mol)을 증류수 500ml에 녹인 후 얼음중탕에서 cyanuric chloride 23.0513g(0.125mol)을 반응기에 넣고 반응을 시킨다.<sup>5)</sup> 반응이 끝나면 pH가 약 8정도인데 TLC로 반응을 추적한다.

#### 4. 경막시험을 위한 유제제조

유제 제조시 사용되는 재료를 혼합하는 방법은 single-jet process와 double-jet process가 있는데 여기서는 double-jet process 방법을 택하여 실험하였다.<sup>6)</sup> 유제 제조를 하기 위해서 다음과 같은 A, B, C 용액을 만든다.

A : 증류수 250mL, Gelatin(P.C) 5g, KBr 12.5g, NaCl 2g

B : 증류수 62.5mL, KBr 4.5g, NaCl 0.5g, KI 0.25g

C : 증류수 175mL, AgNO<sub>3</sub> 25g

A용액은 60℃에서 B와 C용액은 40℃에서 교반시킨 후 A용액에 B와 C용액을 동시에 주입하는 double-jet process를 행하였다. 그 다음은 혼합된 3가지 용액을 20분간 60℃에서 교반을 행한 후

15℃로 냉각시키면 pH는 5.6-5.8 정도였으며 이때 10% 황산 약 2mL 정도 넣어 주어 pH가 3.7 정도가 되도록 조절하고 교반시 거품이 생성되면 에탄올을 분사시켜 거품을 제거한다. 그 다음 교반을 중지한 후 정치시키면 침전물이 생성되며, 이때 약간의 부유물이 있는데 decantation해서 버리고 침전만 남긴 후 5℃의 증류수 1L로 3회 수세를 행한다. 이때 증류수의 온도가 높으면 침전이 생성되지 않고 부유물등이 생기므로 5℃의 증류수로 수세를 행하면 좋다. 수세도 마찬가지로 수세 후 decantation으로 상등액은 버린다. 수세 후 침전물에 증류수를 넣어 500g이 되게하고 여기에 증류수 695mL에 젤라틴 53.5g을 45℃에서 녹인 것과 혼합해서 교반한다. 이때의 온도는 45℃이고 행하고, pH는 약 4.8-5.1 부근이 된다. 그리고 계면활성제 dioctyl sulfosuccinate sodium salt를 증류수에 녹여 2%로 만든 후 10mL를 넣어 준다. 본 실험에서는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 넣어 pH를 5, 7, 8로 조절하여 각각에 대하여 도포를 실시 하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 경막제의 분석 결과

합성된 경막제의 원소분석결과는 table 2에, IR spectra는 Fig.1에 나타내었다. table 2에 나타난 바와 같이 원소분석 결과는 이론치와 실험치가 잘 일치하였다.

Fig.1에 나타난 IR spectrum에 있어서는 triazine ring에 의한 vibration이 1575cm<sup>-1</sup>과 plain ring vibration이 1440cm<sup>-1</sup>, 1230cm<sup>-1</sup>, 그리고 -C-Cl에 의한 vibration이 852cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 있어 cyanuric acid로 변화되지 않은 경막제의 구조임을 확인할 수 있었다.

Table 2. Yield, elemental analysis of product

Product	Yield (%)	Elemental analysis found (cal.)		
		C	H	N
2,4-dichloro-6-hydroxy-1,3,5-triazine mono sodium salt	92.33	19.21	-	22.20
		(19.17)		(22.36)

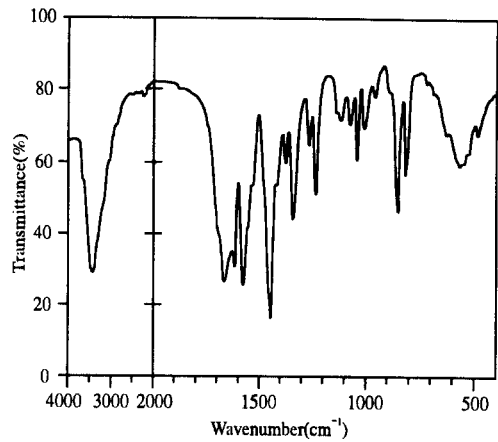


Fig.1. IR spectrum of 2,4-dichloro-6-hydroxy-1,3,5-triazine mono sodium salt

#### 2. 경막제의 성능

경막제의 성능을 시험하기 위해 4%(wt)의 경막제를 사진 유제(pH 5, 7, 8) 20g에 0mL, 0.3mL, 0.5mL, 1.0mL를 첨가하여 필름베이스에 도포한 후 각각 12-48 시간 동안 대기 중에서 건조시키고, 30-90℃ 물에 넣어 10분 동안 유지한 후 필름에 도포된 유제를 고무와이퍼로 밀어 경막제의 성능시험을 하였다. 그 결과는 table 3 ~ table 5에 각각 나타내었다. 기존 경막제는 수용액 상태에서 cyanuric 화합물의 -C-Cl 기가 시간이 경과함에 따라 물과 결합하여 -C-OH 기로 변화되어 젤라틴분자와 가교결합을 하는데 불안정하였으나, disodium hydrogen phosphate-12-Water의 존재로 안정한 2개의 -C-Cl 기가 그대로 존재하게 되어 젤라틴과 가교결합을 할 수 있어 경막제 역할이 우수함을 알 수 있었고, pH 변화에 따른 사진유제의 경막성능 결과는 pH 값이 낮을수록 빠른 경막속도를 나타내었다. 또한, 온도변화에 따른 경막효과는 전반적으로 pH 값이 낮을수록 경막효과가 우수하였다.

### IV. 결론

사진 유제용 경막제를 합성하여 분석하였고, 젤라틴이 주성분인 유제에 경막제를 첨가시켜 가교결합시키므로 경막 효과를 나타낸 결과는 다음과 같다.

Table 3. Hardening effect of photographic emulsions at pH 5

Hardener(mL)	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	▲	▲	▼	△	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲

Table 4. Hardening effect of photographic emulsions at pH 7

Hardener(mL)	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	▲	▼	△	△	▲	▲	△	△	▲	▲	▲	▼	▲	▲	▲	▲

Table 5. Hardening effect of photographic emulsions at pH 8

Hardener(mL)	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	▼	△	△	-	▲	▼	△	▽	▲	▲	▼	△	▲	▲	▲	▼

▲ : 경막상태 100% 보존    ▼ : 경막상태 80% 이상 보존    △ : 경막상태 50% 이상 보존  
 ▽ : 경막상태 30% 이상 보존    - : 경막상태 0% (완전히 벗겨짐)

1. 합성한 경막제를 IR 및 원소분석 한 결과 합성하고자하는 경막제임을 확인하였으며, 경막제의 수율은 92.33%였다.
2. 사진 유제의 pH에 따른 경막제의 성능은 pH가 증가할수록(5, 7, 8) 경막 효과는 떨어졌다.
3. 기존의 경막제는 수용액 상태로 일주일 정도 지나면 cyanuric acid로 변화되어 경막효과가 전혀 없었으나 새로운 합성방법을 통하여 안정성있는 경막제를 제조하였다.
4. pH5인 경우 온도가 상승함에 따라 건조시간이 길수록 우수한 경막성능을 나타내었다.

1. Kyouichi S. and Takahashi T., 日本寫眞學會誌, 58(6), 615(1995)
2. 吳濟雄, 寫眞工學(清文閣), 125(1991)
3. 安弘國, 寫眞化學(法經出版社), 224(1985)
4. James T. H., "the theory of the photographic process", 3rd., p. 61 Research Laboratories Eastman Kodak Co., USA, (1967)
5. 松井弘次, 坂本一治, 有機合成化學, 18(3), 175(1960)
6. Berry C. R., Marino S. J., and Oster C. F., Jr. Phot. Sci. and Eng., 5, 332 (1961)

문 헌