

대칭적 Triazine 유도체들에 의한 중성 유제층의 경막시험에 관한 연구

김영찬[†]

중부대학교 화장품과학과
(2007년 2월 19일 접수 ; 2007년 6월 19일 채택)

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

Yeoung-Chan Kim[†]

Department of Cosmetic Science, Joongbu University, Kumsan 312-702, Korea
(Received Feb. 19, 2007 ; Accepted June 19, 2007)

Abstract : In this paper, we describe a study on the relationship between neutral 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 neutral emulsion layers was studied at pH 7.0. For example **I**(R=ONa) had strong hardening properties, **I** substituted with an aminobenzenesulfonate 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 hardening properties. The hardener can be used in neutral emulsion layer of film and showed good hardening effect.

Keywords : hardener, yellow emulsion layer, film, gelatin.

1. 서론

유제의 종류는 일반적으로 산성유제, 중성유제, 알칼리(암모니아성)유제로 분류된다. 산성유제의 특징은 할로겐화은의 입자 크기가 0.1-0.2 μm 정도로 작아 저감도이며, 주로 인쇄지, 포지필름, 인쇄제판용 필름 등을 제조할 때 이용되며, 중성유제는 입자의 크기가 0.2-0.3 μm 로 고감도인 네가필름을 제조할 때 이용되고 암모니아

성 유제는 네가 및 X-ray 필름 제조시 고유감도를 상승하기 위하여 이용되며 입자의 크기가 0.5-1.0 μm 정도로 크다[1]. 따라서 본 연구는 중성인 yellow, magenta 유제층의 경막시험을 하기 위하여 유제제조방법과 pH를 중성으로 조절하여 유제를 만들어 이들이 실제 등전점 (pH=4.7)과 그리고 등전점 이외에서 가교결합능력을 조사하는데 그 목적을 두고 접근하고자 하였다. 따라서 암모니아유제는 알칼리성이기 때문에 유제의 pH값이 상승되고 결정이 중성유제보다 크고 고유감도가 높다. 반면 산성유제는

[†]주저자 (e-mail : yckim@joongbu.ac.kr)

산성화합물인 구연산, 황산 및 염산 등을 첨가하여 용액을 산성으로하고 할로겐화은을 생성시키는 것이다. 하지만 중성유제를 제조할 때는 주의할 사항이 있는데 입자생성 과정에서 흑알(fog)이 생성된다. 이것을 방지하기위해서 질산은 용액을 묽게 하고 요오드 비율을 줄이며, 온도를 높이고 교반속도를 높이는 것이 좋다. 여기서 젤라틴은 동물의 가죽, 힘줄, 연골 등에서 얻어지는 일종의 단백질로서 물에서는 팽창하며, 온수에는 녹아서 졸(sol)이 되고, 2~3% 이상의 농도에서는 실온에서 탄성이 있는 겔(gel)이 된다. 이 상태가 된 것을 젤리라고 하며, 그 응고성을 이용하여 음식물에 섞어서 모양이나 단단함을 갖추기 위해서 널리 이용된다[2-3]. 겔은 가열하면 다시 졸로 돌아온다. 젤라틴은 은염의 중요한 결합체로서 뿐 만 아니라 감광재료의 소재로서 갖추어야 할 여러가지 유리한 물리적, 화학적 성질을 가지고 있으며, 1871년 Madox가 처음으로 건판 제작에 이용한 이래로 현재까지 감광재료의 소재로서 여전히 사용되고 있다[4]. 젤라틴은 유제 제조시 은염 결정의 침전이 일어나는 동안에 보호 콜로이드로서 유효한 작용을 함으로써 은염결정의 응집을 방지하여 큰 결정이 형성되는 것을 억제시키며, 필름 베이스에 도포, 건조한 뒤에도 젤라틴은 균일하고 투명한 층을 제공하며 그 굴절율도 거의 유리에 가깝고 감광층의 노광효과도 양호하다[5-6]. 젤라틴은 사진처리제 수용액을 쉽게 침투시켜 현상, 표백, 정착, 수세 등의 작업을 가능하게 한다. 젤라틴은 아미노산으로 구성된 일종의 단백질로서 펩타이드 결합을 하고 있으며, 젤라틴이 단백질과 차이가 있는 것은 글리신 함량이 많다는 것이다. 젤라틴 분자의 아미노산은 조잡하게 배열되어 있는 것이 아니고 글리신이 3회에 한번 씩 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 분극 되어 두 극한상태의 중간적인 성질을 갖게 된다[7]. 젤라틴은 일정한 pH 이상에서는 음전하를 그 이하에서는 양전하를 띤 고분자가 되며, 일정 pH에 이르게 되면 평형상태 즉 음과 양전하가 같게 되는 등전점에 이르게 되어 중성 분자로 된다. 이와 같이 젤라틴은 pH 변화에 따라 젤라틴의 성질이

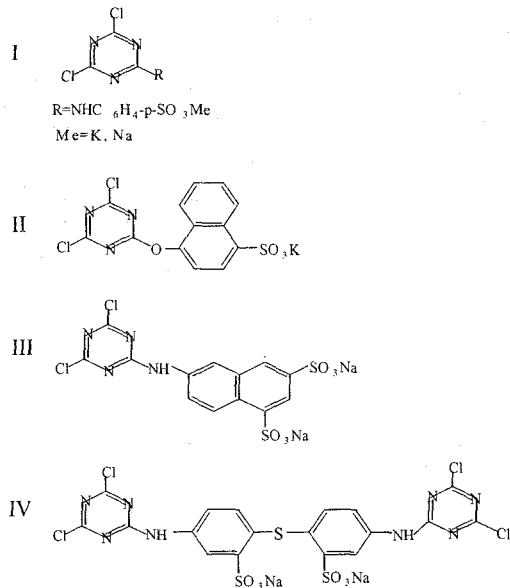
다르게 되어 구조에 영향을 미친다. 그리고 등전점의 pH에선 하전에 따른 영향이 없기 때문에 분자가 엉키는데 대하여 등전점 이하의 pH에서는 동종의 하전에 의한 반발로 길게 늘려진다. 이러한 변화는 젤라틴의 물성에 영향을 미치게 되어 등전점에서의 점도가 최소가 된다. 젤라틴이 경막되는 과정은 매우 복잡하나 결과적으로는 젤라틴 분자 중의 활성기 사이에 가교결합이 형성되는 것이다. 젤라틴은 등전점의 pH에서는 주로 분자내결합(Intramolecular bond)을 등전점 이외에서는 주로 분자간결합(Intermolecular bond)에 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 정착시 주로 사용되는 $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ 같은 것이 있다. 알데히드에 의한 경화시는 젤라틴의 amine group과의 결합에 관계되므로 높은 pH(알카리성)가 요구된다. 한편 젤라틴은 은 이온과 결합한다는 것이 알려져 있으며 은염에 강하게 흡착된다. 경막제와 젤라틴이 서로 가교결합을 할 수 있는 구조는 이중결합의 위치, 할로젠원소의 위치, O와 N의 위치 등이다[8-10]. 따라서 본 연구에서는 유제 처방에는 용도에 따라 제조하는 방법이 다르나 주입방법으로는 정상주입법, 동시주입법, 역혼법 등이 있는데 동시주입법을 사용하여 산성과 알칼리성이 아닌 중성의 조건에서 yellow와 magenta층의 사진유제를 제조한 후 경막제를 첨가하고 온도에 따른 경막시험을 하여 그 중에서 사진의 감도 및 특성에 영향을 주지 않는 경막제의 최적 조건을 찾고자하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에서 사용한 시약은 Junsei사의 일급 시약으로 KBr, NaCl, KI, H_2SO_4 , Na_2CO_3 를, Aldrich사의 일급시약인 $AgNO_3$, Dioctyl Sulfosuccinate Sodium Salt를, Merck사의 C_2H_5OH 를, Janssen사의 Cyanuric Chloride를, France(Lot 54761)의 Gelatin(PC)를 각각 사용하였으며, 경막제는 본 실험실에서 합성한 물질을 사용하였으며, 구조식을 Scheme 1에 각각

나타내었다.



Scheme 1. Derivatives of symmetrical triazine for hardening test[2-3].

2.2. Yellow층의 사진유제 제조

유제 제조시 사용되는 재료를 혼합하는 방법은 Single-Jet Process와 Double-Jet Process가 있는데 여기서는 Double-Jet Process 방법을 택하여 실험하였다. 사진유제 제조시 물리숙성 단계로 증류수 2000 mL, 젤라틴 40 g, KBr 120 g, NaCl 10 g, KI 2 g을 혼합하여 녹인 후 교반속도가 500 rpm으로 하여 온도를 70°C로 유지하면서 증류수 1000 mL에 AgNO₃ 150 g을 녹인 것을 5분 동안에 주입한다. 그 다음 증류수 800 mL에 KBr 20 g, NaCl 10 g, KI 2 g을 녹인 것과 증류수 500 mL에 AgNO₃ 50 g을 녹인 것을 동시에 10분 동안 주입한다. 주입이 완료되면 40분 동안 숙성 후 얼음물을 이용하여 사진유제를 약 18°C로 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 μmho/cm되게 수세한 후 적절하게 순수와 젤라틴을 첨가하고, pH를 조정하여 재 분산한다. 계면활성제 Dioctyl sulfosuccinate sodium salt를

증류수에 녹여 2%로 만든 후 10 mL를 넣어 준다[2]. 본 실험에서는 Na₂CO₃를 넣어 pH를 7.0으로 조절하여 도포를 실시하였다.

2.3. Magenta층의 사진유제 제조

Magenta층의 사진유제 제조시 사용되는 재료를 혼합하는 방법은 Double-Jet Process 방법을 택하여 실험하였다. Magenta층의 사진유제 제조시 물리숙성 단계로 증류수 1000 mL, 젤라틴 15 g, KBr 46 g, NaCl 20 g을 혼합하여 녹인 후 교반속도가 500 rpm으로 하여 온도를 70°C로 유지하면서 증류수 550mL에 AgNO₃ 26 g을 녹인 것을 3분 동안에 주입한 후 30초 후 증류수 520 mL에 젤라틴 12 g과 NaCl 13 g 녹인 것을 다시 3분 동안 주입한다. 2분 동안 숙성한 후 증류수 520 mL에 AgNO₃ 74 g을 녹인 것을 3분 동안 주입하고 30분 동안 숙성한다. 숙성이 끝나면 얼음물을 이용하여 사진유제를 약 15°C로 급속 냉각시킨다. 냉각된 사진유제에 묽은 황산용액을 첨가하여 pH가 4.0이 되도록 한 후 AgX 입자를 침전시킨다. 반응 후 남은 과잉의 염을 제거하기 위해 순수를 첨가하여 장시간 교반한다. 교반시 거품이 생성되면 에탄올로 분사시켜 거품을 제거한다. 최종 수세수의 전도도가 2,200 μmho/cm되게 수세한 후 적절하게 순수와 젤라틴을 첨가하고, pH를 조정하여 재 분산한다[3]. 본 실험에서는 Na₂CO₃를 넣어 pH를 7.0으로 조절하여 도포를 실시하였다.

2.4. 경막제 제조에 따른 경막 시험

경막제의 성능을 시험하기 위해 4%의 경막제를 각각의 중성 유제(pH 7.0) 20 g에 각각 0, 0.3, 0.5 및 1.0 mL를 첨가하여 필름 베이스에 도포한 후 각각 12~48시간 동안 대기 중에 건조시키고, 30~90°C 항온조에서 10분 동안 유지한 후 필름 베이스에 도포된 사진유제를 고무 와이퍼로 밀어 경막 시험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Yellow층의 사진유제 제조에 따른 경막 시험 결과

Scheme 1의 4가지 종류의 경막제를 가지고 경막 시험을 한 결과를 아래와 같이 표시하였

다. 그리고 경막 시험 후 경막 보존상태의 부호는 각각 100%, 80%, 50%, 30% 및 0% 보존에 대해 ▲, ▼, △ 및 ▽으로 나타내었다.

그 결과는 Table 1~Table 4에 각각 나타내었다.

Table 1에 나타난 pH 7.0에서 triazine계 경막제 I의 경막 효과는 산성인 pH 5.5에서 yellow층의 유제와 비교했을 때 가교결합으로 인한 경막제의 역할이 약간 떨어져 미약함을 알 수 있었고, Table 2과 Table 3에 나타난 triazine계 경막제 II와 triazine계 경막제 III는 전혀 경막 효과가 없었다. 그러나 Table 4에 나

타난 triazine계 경막제 IV의 경막 효과는 기존 산성인 pH 5.5에서 yellow층의 유제와 비교했을 때 2개의 dichlorotriazine 기를 가지고 있어 가교결합으로 인한 경막제 역할을 하나 중성유제에서는 약간 경막효과가 떨어지는 경향이 있었다[2]. 또한 triazine계 경막제 중 R=ONa 기가 붙어 있는 경막제보다 우수하다고 볼 수는 없었으나 양쪽에 붙어 있는 dichlorotriazine 기가 젤라틴과 가교결합 하는데 역할이 크게 작용 경막제로서는 사용이 가능함을 알 수 있었다.

Table 1. Hardening Effects of Triazine Derivative I to pH 7.0

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	▽	▽	-	-	△	▽	-	-	△	▽	-	-	△	▽	▽	-

Table 2. Hardening Effects of Triazine Derivative II to pH 7.0

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	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-

Table 3. Hardening Effects of Triazine Derivative III to pH 7.0

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	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-

Table 4. Hardening Effects of Triazine Derivative IV to pH 7.0

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	▲	▼	▼	△	▲	▼	▼	△	▲	▲	▼	▼	▲	▲	▲	▼

3.2. Magenta층의 사진유제 제조에 따른 경막 시험 결과

그 결과는 Table 5~Table 8에 각각 나타내었다.

Table 5에 나타난 triazine계 경막제 I의 경막 효과는 R=ONa 기와 비교했을 때 가교결합으로 인한 경막제의 역할이 아주 미약함을 알 수 있었고, Table 6과 Table 7에 나타난 triazine계 경막제 II와 triazine계 경막제 III는 전혀 경막 효과가 없었다. 그러나 Table 8에 나타난 triazine계 경막제 IV의 경막 효과는 기존 경막제에 비해 2개의 dichlorotriazine 기를 가지고 있어 가교결합으로 인한 경막제 역할이 매우

우수함을 알 수 있었다[3]. 또한 triazine계 경막제 중 R=ONa 기가 붙어 있는 경막제보다 우수하였으나 기존 산성인 pH 5.5에서 yellow층이나 magenta층의 유제와 비교했을 때 2개의 dichlorotriazine 기를 가지고 있어 가교결합으로 인한 경막제 역할은 하나 중성유제에서는 약간 경막효과가 떨어지는 경향이 있었다. 같은 액성일 경우 사진유제 중에서 magenta층의 사진유제가 경막효과가 대체적으로 좋게 나타남을 알 수 있는데 양쪽에 붙어 있는 dichlorotriazine 기가 젤라틴과 가교결합 하는데 역할이 크게 작용한 것 같다.

Table 5. Hardening Effects of Triazine Derivative I to pH 7.0

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	△	▽	-	-	△	▽	-	-	△	▽	▽	-	△	△	▽	-

Table 6. Hardening Effects of Triazine Derivative II to pH 7.0

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	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-

Table 7. Hardening Effects of Triazine Derivative III to pH 7.0

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	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-	▽	-	-	-

Table 8. Hardening Effects of Triazine Derivative IV to pH 7.0

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	▲	▲	▼	△	▲	▲	▼	▼	▲	▲	▲	▼	▲	▲	▲	▼

4. 결론

Yellow, magenta층의 사진유제를 제조하여 젤라틴이 주성분인 사진 유제에 경막제를 첨가하여 가교결합으로 경막 효과를 나타낸 결과 사진유제(pH 7.0) 20 g 당 4%의 triazine계 경막제 IV를 약 1 mL를 첨가하여 필름 베이스에 도포한 후 48시간 동안 대기 중에 건조시키면 사진필름의 경막 효과를 볼 수 있었고, 이는 등진점과 연관이 있을 것으로 판단된다. 그리고 triazine계 경막제 I은 경막효과가 미약하여 경막제로서 역할을 하지 못하였고, 나머지 triazine계 경막제 II와 III는 전혀 경막 능력이 없었다. 따라서 중성 yellow, magenta층의 사진유제를 제조하여 경막효과를 시험한 결과 산성일 때보다는 경막효과가 약하다는 것을 알 수 있었으며[2-3], 중성일 경우 사진유제 중에서 yellow층보다는 magenta층의 사진유제가 경막효과가 약간 더 우수함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. T. S. Kang, "Photographic Chemistry", p. 62, Gangseo, Seoul (1987).
2. Y. C. Kim, *The Journal of Information Technology*, **9(1)**, 1 (2006).
3. Y. C. Kim, *The Journal of Information Technology*, **9(2)**, 23 (2006).
4. J. W. Oh, "Photographic Engineering", p. 125, Cheongmungak, Seoul (1991).
5. K. I. Jacobson and R. E. Jacobson, "Imaging Systems", 1st ed., p. 30, John Wiley & Sons, New York (1976).
6. B. H. Carroll, G. C. Higgins, and T. H. James, "Introduction to Photographic Theory(The Silver Halide Process)", p. 95, John Wiley & Sons, New York (1980).
7. Y. C. Kim, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **16(3)**, 33 (1998).
8. Y. C. Kim, *The Journal of Information Technology*, **8(4)**, 43 (2005).
9. R. J. Cox, "Photographic Gelatin II", p. 197, Academic Press, London (1976).
10. T. H. James, "The theory of the photographic process", Third edition, p. 45, The Macmillan Company, New York (1967).