

## 사진유제용 분광증감색소의 용매에 대한 안정성

김 영 찬

중부대학교 사진영상공학과

### A Stability on the Solvents of Spectral Sensitizer for Photographic Emulsion

Kim, Yeoung-Chan

Dept. of Photographic Engineering, Joong-Bu University

(Received Jun., 20, 1997)

#### ABSTRACT

The symmetric naphthothiazolo carbocyanine is of industrial importance as red-sensitizing dye in the spectral sensitization of emulsion microcrystals in negative film-making.

The stability on the solvents of naphthothiazolo carbocyanine dye was measured by UV-Vis spectrophotometer, and then all of solvents were stabilized sensitizer.

The maximum absorption peak range in various solvents was 600nm~612nm. But it was identified that only methanol can be used to photographic emulsion.

#### I. 서 론

21세기의 최첨단 사진산업을 이끌어 나갈 코닥회사와 후지회사는 전자기술의 발달로 사진분광증감 색소 및 반도체 laser용 색소에 대해 활발한 연구를 하고 있다. 이들 회사는 필름이나 인화지에 사용되는 분광증감색소의 안정성과 품질관리에 대한 신뢰성을 높이기 위한 고도의 기술개발을 하고 있는 실정이다. 화상정보의 기록에 이용되고 있는 cyanine계 증감색소는 고감도, 고화질의 기록법으로써 사진 산업에 많은 공헌을 하고 있다.

최근들어 다양한 cyanine계 색소들에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 thiazole, selenazole 또는 oxazole 색소들은 고감도의 정색성유제(orthochromatic emulsion)와 전정색성유제(panchromatic emulsion)에 산업적으로 이용되고 있다<sup>1-5)</sup>.

일반적으로 cyanine계 증감색소는 합질소복소환과 복소환 사이를 공액 메틴사슬로 연결된 색소로 합질소복소환이 조색단이고, 공액 메틴사슬이 발색단이 된다.

할로겐화는 감광재료의 분광감도를 증가시키기 위하여 여러 종류의 방법이 이용되고 있으며, 그 중에서도 증감제에 의해 할로겐화는 자체를 증감시키는 방법은 중요한 기술 중의 하나이다. 유제 중에 존재하는 순수한 은염들은 자외선이나 청색광의 단파장광에만 감광되며, 녹색광 이상 황색광이나 적색광에 대한 감광성은 없기 때문에 녹색이나 적색색소를 사진 유제에 첨가할 때는 모든 영역을 완전히 흡수할 수 있게 분광증감 색소를 첨가하여 할로겐화 은의 고유분광감도를 장파장까지 이동시키는 것이 필요하게 된다<sup>6,7)</sup>.

Cyanine계 증감색소의 공액 메틴사슬 길이가 길어질수록 장파장으로 이동하며, 공액 메틴사슬 길이는 중요한 분광증감의 요인이 된다. 또한 사슬의 양측 끝에 있는 구조도 색소의 광흡수에 있어 중요한 역할을 한다.

비교적 대칭성이 좋은 색소에서는 공액 메틴사슬이 1개 증가할 때마다 흡수극대는 약 100nm씩 장파장쪽으로 이동한다<sup>8)</sup>.

공액 메틴사슬이 증가하면 증가할수록 광 및 용매에 대한 안정성이 현저히 낮아짐에 유의해야 하며, cyanine계 증감색소는 매우 불안정하여 약 70% 정도로 광산화 된다는 보고도 있으므로 보관에 주의가 필요하다<sup>9)</sup>. 이러한 상황들이 사진 특성에 영향을 주어 감도변화와 포그가 발생된다. 따라서 본 연구는 사진유제에 첨가되는 naphthothiazolo carbocyanine 계통의 증감색소를 선택하여 기본적인 몇가지 용매에 대해 안정성이 있는가를 평가하고자 하였다.

## II. 실험

### 1. 시약 및 기기

본 연구에서 증감색소로 사용한 시약들은 Table 1과 같으며, 용매에 대한 안정성 및 흡수 최대피크값 측정에 사용한 기기는 Shimadzu UV-265 spectrophotometer였다.

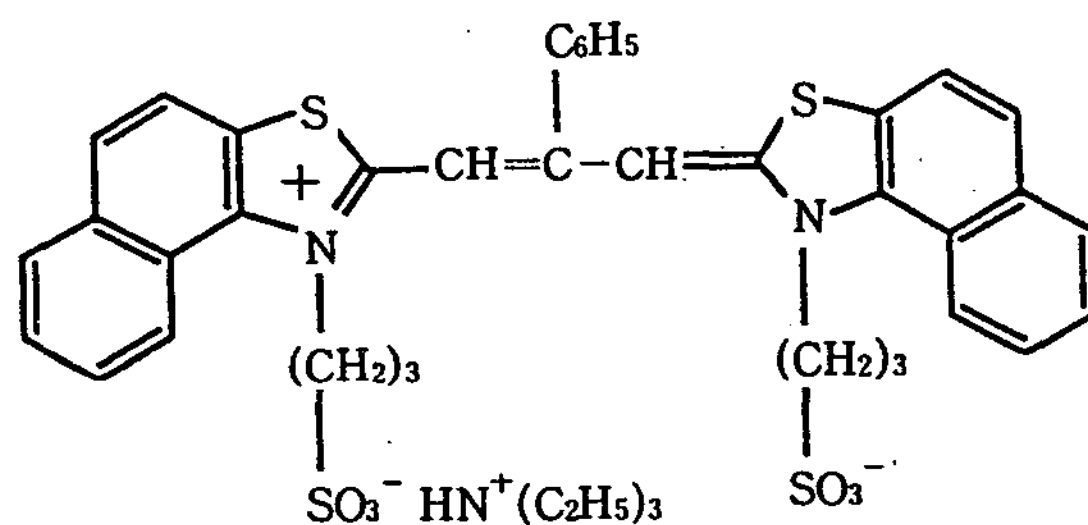
Table 1. Reagents

Reagents	Grades	Supplier
Methanol	E.P	SAMCHUN PURE CHEMICAL INDUSTRIES LTD.
Acetonitrile	98%	Aldrich Chemical Company, Inc.
Acetone	E.P	SAMCHUN PURE CHEMICAL INDUSTRIES LTD.
DMF	98%	Aldrich Chemical Company, Inc.
Dichloromethane	98%	Aldrich Chemical Company, Inc.
Chloroform	E.P	SAMCHUN PURE CHEMICAL INDUSTRIES LTD.

Table 2. Maximum absorption peak value of 9-phenyl-3,3'-bis-(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in various solvents

Methanol	Acetonitrile	Acetone	DMF	Dichloro-methane	Chloroform
600nm	601nm	605nm	607nm	609nm	612nm

2. 9-Phenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt의 용매에 대한 안정성 측정  
증감색소의 용매에 대한 안정성 측정은 용매로서 methanol, dichloromethane, chloroform, DMF, acetone, acetonitrile, benzene, toluene, n-hexane, ethylacetate를 사용하였으나 benzene, toluene, n-hexane, ethylacetate 등은 전혀 녹지 않아 그 중 용해도가 좋은 methanol, dichloromethane, chloroform, DMF, acetone, acetonitrile을 선정하여 UV-Vis spectrophotometer를 이용하여 측정하였으며, 그 때 증감색소의 농도는 각각  $1 \times 10^{-6}$  M,  $2.5 \times 10^{-6}$  M,  $5 \times 10^{-6}$  M이었다. 그리고 증감색소의 분자 구조식을 Scheme 1에 나타내었다.



Scheme 1. Structural formula of 9-phenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt

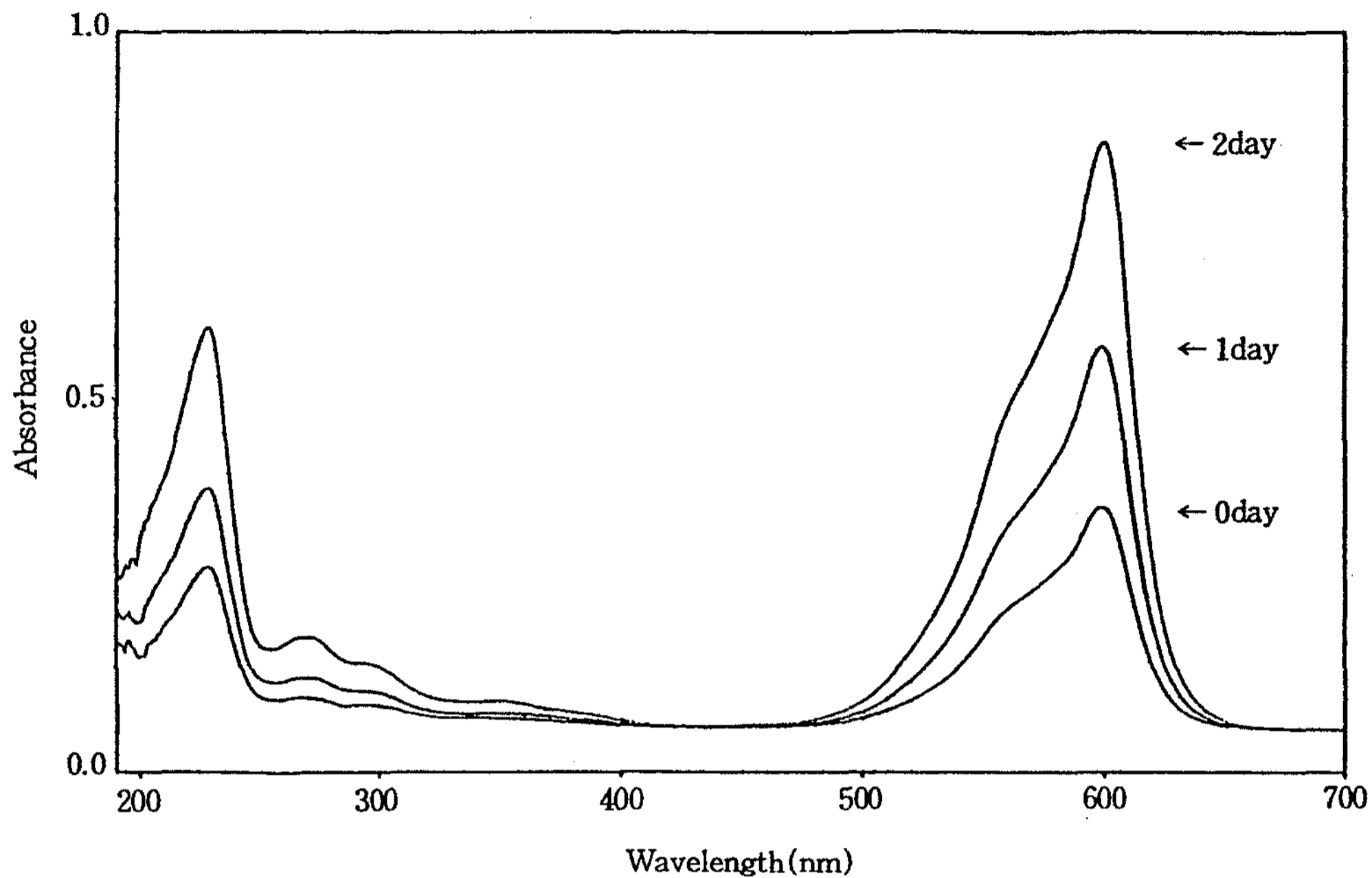


Fig. 1. Stability of 9-phenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in methanol.

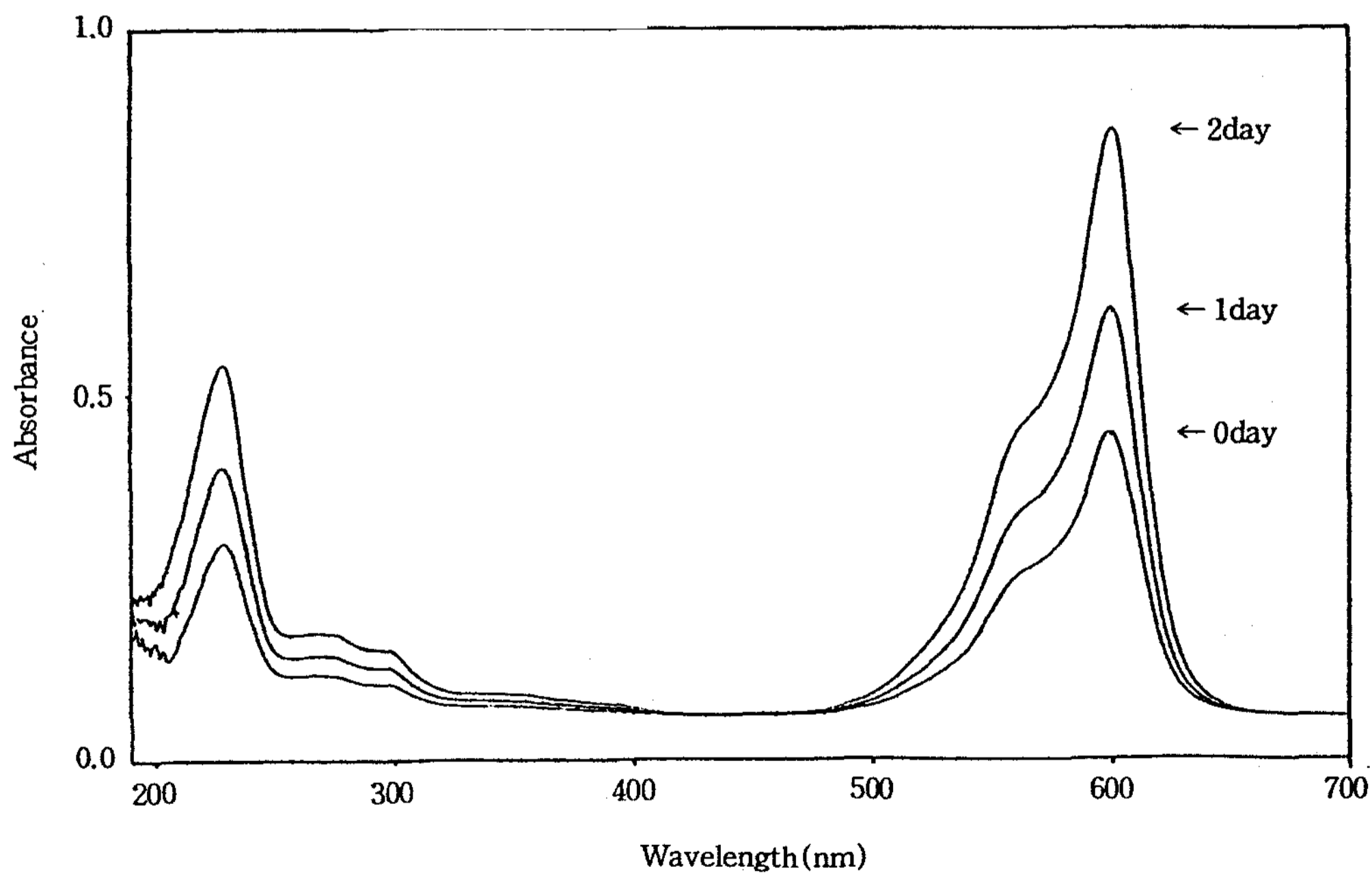


Fig. 2. Stability of 9-phenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in acetonitrile.

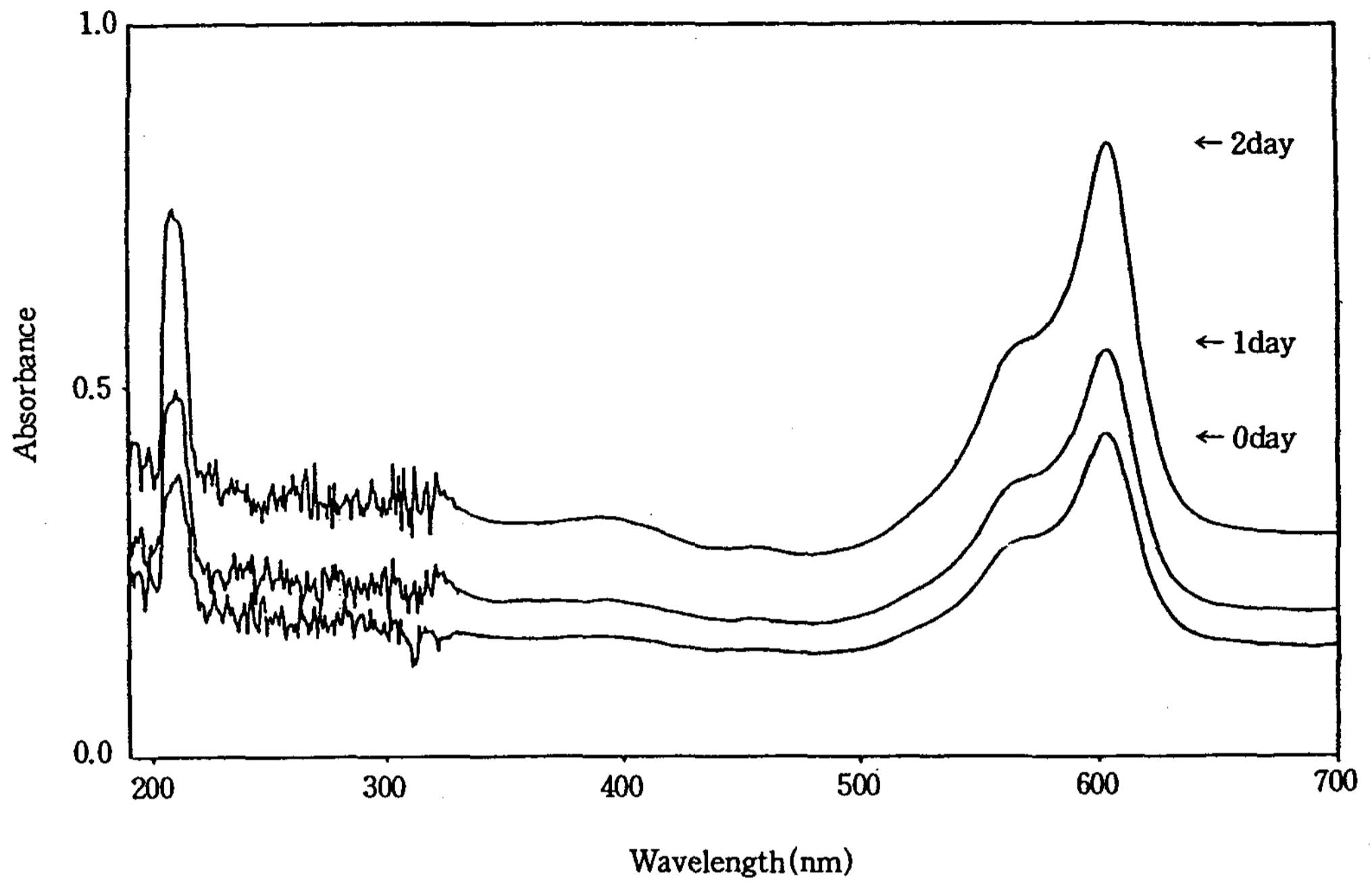


Fig. 3. Stability of 9-phenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in acetone.

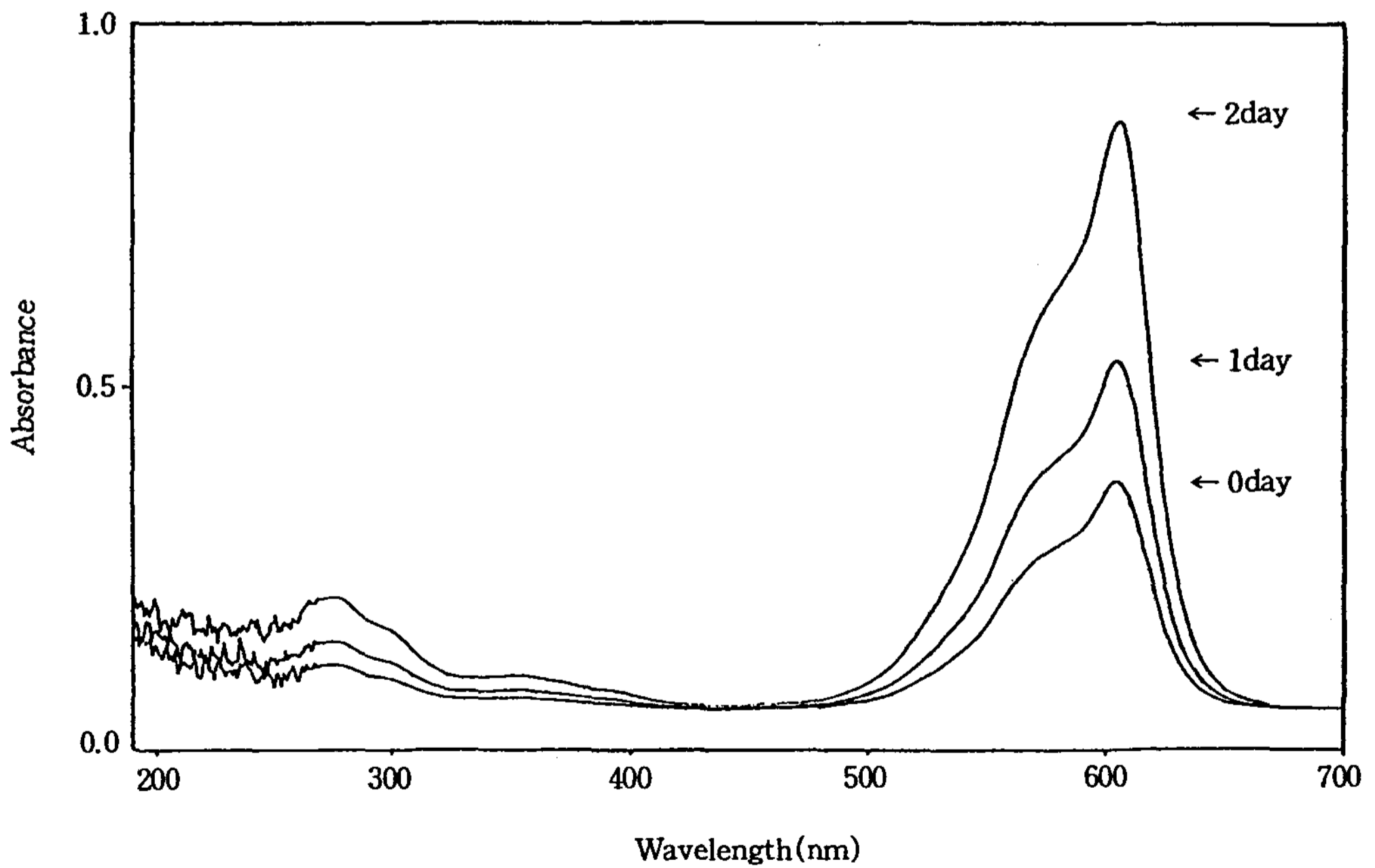


Fig. 4. Stability of 9-phenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in dimethylformamide.

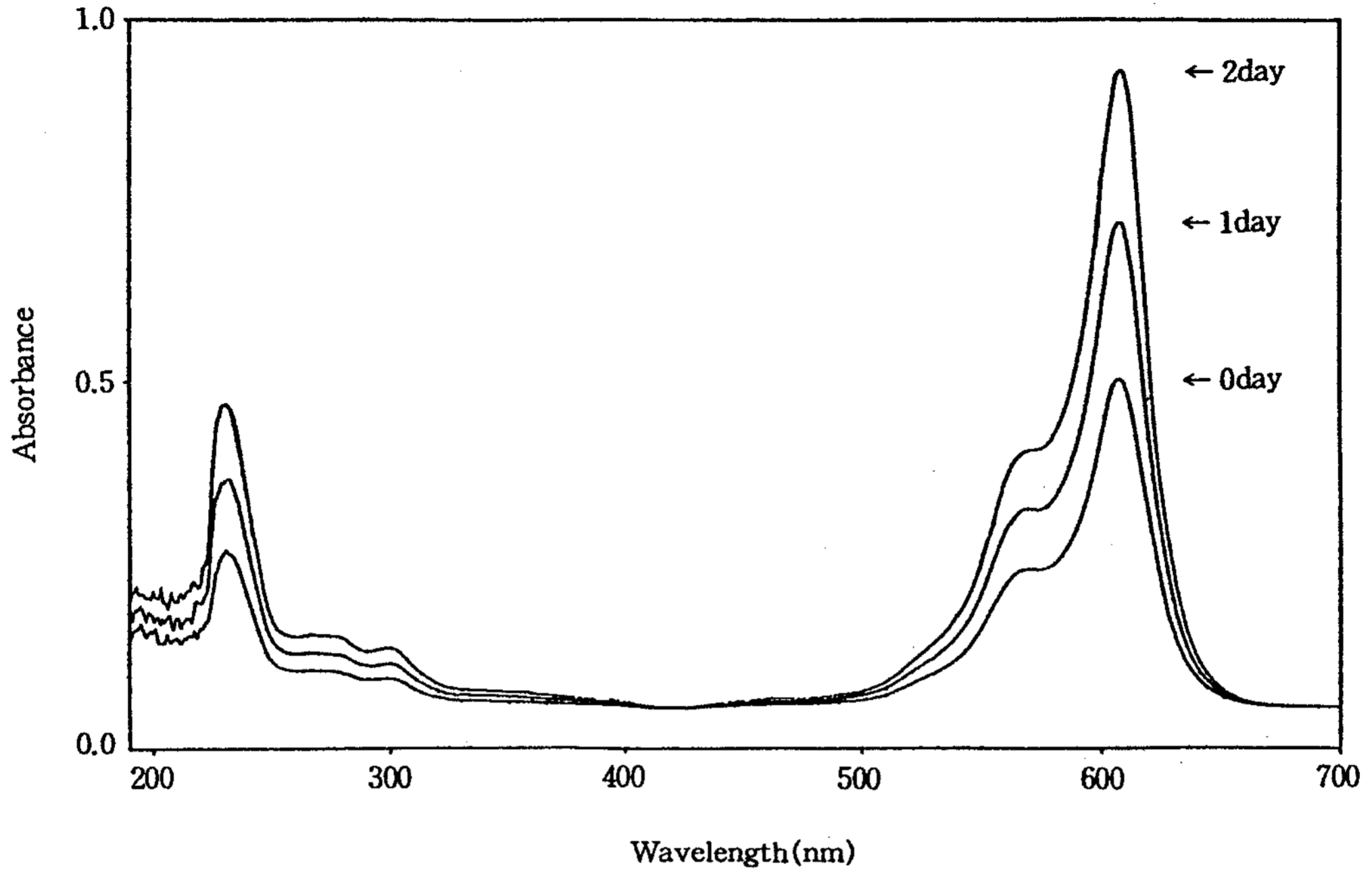


Fig. 5. Stability of 9-phenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in dichloromethane.

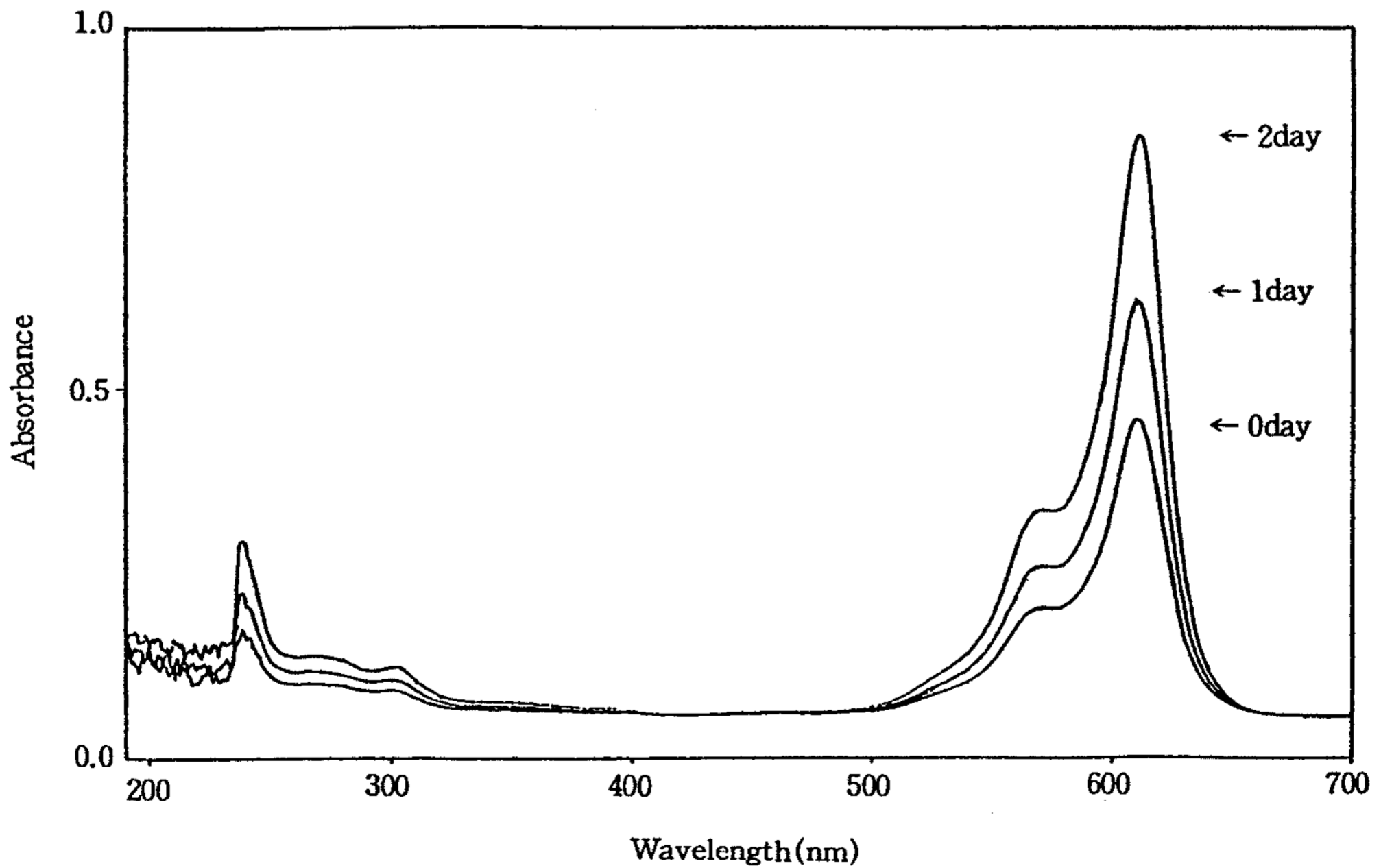


Fig. 6. Stability of 9-phenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in chloroform.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 9-Phenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4', -naphthothiazolo carbocyanine triethyl am monium salt의 용매에 대한 안정성

Naphthothiazolo carbocyanine계 증감색소를 UV-Vis spectrophotometer로 2일 동안 각각  $1 \times 10^{-6}M$ ,  $2.5 \times 10^{-6}M$ ,  $5 \times 10^{-6}M$  농도로하여 측정 한 결과를 Fig. 1~Fig. 6에 나타내었으며, 용매에 따른 흡수 최대피크값은 Table 2에 나타내었다.

Table 2에 나타낸 바와 같이 용매에 따른 흡수 최대피크 이동은 methanol을 기준해서 chloroform의  $\lambda_{max}$ 값이 12nm 정도로 가장 많이 장파장쪽으로 이동되었음을 알 수 있었고, naphthothiazolo carbocyanine계 증감색소의 용매에 대한 안정성을 측정한 결과 2일 동안 6가지 용매 모두에 대하여 안정하였으며, 흡수 최대피크값은 methanol을 기준해서 차차로 증가되었다. 분광감광 및 사진특성에 영향을 주지 않고 사진유제와 혼합이 잘되는 용매는 methanol이었다.

### IV. 결 론

본 연구에서는 사진화학 분야에 사용할 수 있는 증감색소의 용매에 대한 안정성을 측정하기 위하여 methanol, acetonitrile, acetone, DMF, dichloromethane, chloroform을 사용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증감색소의 흡수 최대피크값은 methanol(600 nm), acetonitrile(601nm), acetone(605nm), DMF(607nm), dichloromethane(609nm), chloroform(612nm)였으며, 흡수 최대피크값들이 600~612nm이므로 사진유제의 적감유제층에 사용될 수

있다.

2. 용매에 따른 흡수 최대피크 이동은 methanol을 기준해서 chloroform의  $\lambda_{max}$ 값이 12nm 정도로 가장 많이 장파장쪽으로 이동되어 분광증감영역 및 사진특성에 영향을 줄 것으로 판단되었다.

3. Naphthothiazolo carbocyanine계 증감색소의 용매에 대한 안정성을 측정한 결과 2일 동안 6가지 용매 모두가 안정하였지만, 인체에 영향이 적고 사진유제에 혼합이 잘되는 용매는 methanol이 가장 적합함을 알 수 있었다.

### 문 헌

1. Xiang-feng Zhou, H. J. Geise, Bi-xian Peng, Zen-xing Li, Min Yan, R. Dommissie and R. Carleer : J. Imaging Sci. Technol., 38, 18(1994).
2. Leslie G. S. Brooker : U. S. Pat., 1,939,201 (1933).
3. Leslie G. S. Brooker and Frank L. White : J. Chem. Soc., 57, 547(1935).
4. L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, C. P. Smyth and G. L. Lewis : J. Chem. Soc., 62, 1116(1940).
5. F. M Hamer : The Cyanine Dyes and Related Compounds, Wiley Interscience, Publication New York, 299(1964).
6. 金榮燦, 弘益大學校 大學院 博士學位 請求論文, 10(1995).
7. 井上英一, 寫真工學の基礎(非銀鹽寫真編), コロナ社, 39(1982).
8. 安弘國, 寫真化學, 法經出版社, 155(1985).
9. G. W. Byers, et. al., Photochem. Photobiol., 23, 37(1976)