

속보

고분자 재료의 형광 크랙센서

조성열 · 김지은 · 김종곤* · 정찬문†

연세대학교 과학기술대학 화학및의화학과,

* 한화석유화학중앙연구소 바이오연구센터

(2007년 12월 24일 접수, 2008년 1월 18일 채택)

Fluorescent Crack Sensor in a Polymeric Material

Sung-Youl Cho, Ji-Eun Kim,

Joong-Gon Kim*, and Chan-Moon Chung†

Department of Chemistry and Medical Chemistry,

Yonsei University, Wonju 220–710, Korea

* Biotechnology Division, Hanwha Chemical R&D Center,

Daejeon 305–345, Korea

(Received December 24, 2007; Accepted January 18, 2008)

초록 : Styrylpyrylium salt 화합물(DHSP)을 합성하고 광이량화시켜 cyclobutane형 이량체(DHSP dimer)를 합성하였다. 여기에 메타크릴레이트기를 도입하여 DMSP dimer를 합성하였다. DMSP dimer 광교물의 FT-IR 분석 결과, 크랙 생성에 의해 cyclobutane환이 개열되어 styryl C=C 구조로 되돌아가는 것으로 판단되었다. 385 nm의 빛에 의하여 DHSP는 626 nm의 형광을 방출하는 반면 DHSP dimer는 매우 약한 형광만을 나타내었다. DMSP dimer의 광교 필름에 microcrack을 생성시키고 330~385 nm의 빛을 조사한 결과, 크랙 부분에서의 형광 방출이 확인되었다.

Abstract : A styrylpyrylium salt (DHSP) was synthesized and then photodimerized to obtain a cyclobutane-type dimer (DHSP dimer). Methacryloyl group was incorporated into DHSP dimer to obtain DMSP dimer. Based on FT-IR analysis of a crosslinked DMSP dimer, it was considered that the cyclobutane structure reversed to styryl C=C bonds upon crack formation. Fluorescence measurement of DHSP in solid state (excitation at 385 nm) showed emission centered at 626 nm, while DHSP dimer revealed very weak emission. Fluorescent emission from microcracks in a film of crosslinked DMSP dimer was observed upon exposure to 330~385 nm light.

Keywords : crack sensor, fluorescence, cyclobutane, styrylpyrylium, mechanical cleavage.

서론

구조용 재료(structural materials)에 있어서 지속적인 또는 반복적인 스트레스는 microcrack의 생성과 전파를 유발하고 결과적으로

재료의 기계적, 열적, 전기적 성능을 현저히 감소시킨다.^{1,2} 만약 재료의 사용자가 크랙의 생성을 초기 단계에서 검출할 수 있다면 재료가 사용불능 상태가 되기 전에 치유하거나 대체할 수 있기 때문에, 경제적 또는 안전의 측면에서 크랙의 검출은 매우 중요하다고 할 수 있다.

현재까지 개발된 크랙 센서에는 압전 필름(piezoelectric film),^{3–5} 전기저항의 변화를 이용하는 센서,^{6,7} 광학섬유 센서 등이^{8–12} 있다. 그러나 형광을 이용하는 크랙 센서는, 형광 센서의 일반적인 장점인 높은 감도와 검출의 용이성에도 불구하고 아직까지 보고되어 있지 않다. 형광 색소를 크랙 부분에 침투시켜 크랙을 검사하는 형광침투검사(fluorescent penetrant inspection)가 보고되어 있지만 이것은 진정한 의미의 센서라고 할 수 없다.¹³

본 연구에서는 styrylpyrylium salt를 사용한 크랙검출용 형광 센서를 개발하였다. Styrylpyrylium salt는 [2+2] 광이량화에 의해 cyclobutane형 이량체를 생성하며, 이 이량체는 가열에 의해 단량체 구조로 되돌아가는 것으로 알려져 있다.¹⁴ 단량체와 이량체가 가지는 형광 특성이 다르기 때문에, 만약 이량체가, 크랙 생성에 의한 기계적인 개열(mechanical cleavage)에 의하여 단량체로 되돌아갈 수 있다면 크랙 센서로서의 활용이 가능할 것으로 판단하였다. 본 연구에서의 크랙 센서의 개념을 Figure 1에 나타내었다. 즉, cyclobutane 구

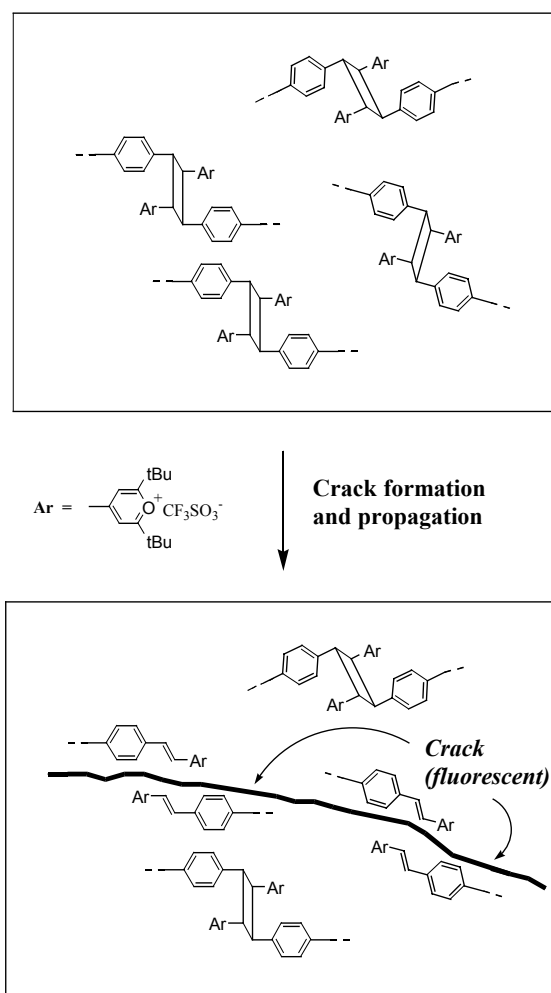


Figure 1. The crack sensing concept in this study.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cmchung@yonsei.ac.kr

조를 가지는 가교 구조가 크랙의 생성에 의하여 개열되어 단량체 구조로 되돌아가면 그 부분에서 형광을 내는 원리이다.

실 험

시약 및 분석 장비. 4-Hydroxybenzaldehyde, methacryloyl chloride, 1,6-bis(methacryloyloxy-2-ethoxycarbonyl-amino)-2,4,4-trimethylhexane(UDMA), camphorquinone(CQ)는 Aldrich Chemical에서 구입하였다. 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyrylium(trifluoromethanesulfonate)는 TCI에서 구입하였다. Proton nuclear magnetic resonance(^1H -NMR) 분석에서는 CDCl_3 와 CF_3COOH 의 3 : 1(부피비) 혼합 용매와 Bruker 400 MHz spectrometer를 사용하였다. 적외선 분석은 Genesis Fourier transform infrared(FT-IR) spectrophotometer를 사용하여 수행하였다. 원소분석에는 EA 1108 CHNS-O(Fisons Instrument)를 사용하였다. 형광 스펙트럼은 LS 55(Perkin-Elmer)를 사용하여 얻었다. 크랙 부분의 형광 사진 촬영에는 BX-51 형광현미경(Olympus)을 사용하였다. 광조사에는 할로젠 램프(100 W, Osram)와 Curing Light XL100(3M Dental Products)를 사용하였다.

2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-hydroxystyryl)-pyrylium(trifluoromethanesulfonate)(DHSP)의 합성. 에탄올에 용해시킨 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylpyrylium(trifluoromethanesulfonate)(1.00 g, 0.0027 mol)에 4-hydroxybenzaldehyde(0.98 g, 0.0082 mol)와 ethyl ether(25 mL)를 가하였다. 이 용액을 30시간 동안 환류하였다. 용매를 제거한 후 약간의 아세톤을 가하여 반응 혼합물을 용해시키고 많은 양의 ethyl ether를 가하여 침전시킨 후 여과하여 DHSP를 얻었다(수율 97%). Melting point 286–288 °C. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1640($\text{C}=\text{C}$), 1619, 1571, 1529(aromat), 949($\text{C}=\text{C}$). ^1H -NMR($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$, 400 MHz) δ [ppm]: 1.45(18H, s), 7.03(2H, d, $J=8.7$ Hz), 7.15(1H, d, $J=16.3$ Hz), 7.61(2H, s), 7.72(2H, d, $J=8.6$ Hz), 8.12(1H, d, $J=15.7$ Hz). Elemental analysis: calc. for $\text{C}_{22}\text{F}_3\text{H}_{27}\text{O}_5\text{S}$: C 57.38, H 5.91, O 17.37, S 6.96; found: C 57.77, H 6.02, O 17.24, S 6.81.

DHSP Dimer의 합성. 유발에서 갈아 미세하게 만든 DHSP 분말(0.500 g)을 *n*-hexane(50 mL)중에 분산시키고 할로젠 램프를 사용하여 16시간 동안 광조사하였다. 감압하에서 *n*-hexane을 제거하여 DHSP dimer를 정량적으로 얻었다. FT-IR(KBr, cm^{-1}): 1622, 1568, 1528(aromat). ^1H -NMR($\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$, 400 MHz) δ [ppm]: 1.39(36H, s), 5.05(4H, s), 6.90(4H, d, $J=8.3$ Hz), 7.24(4H, d, $J=8.3$ Hz), 7.60(4H, s). Elemental analysis: calc. for $\text{C}_{44}\text{F}_6\text{H}_{54}\text{O}_{10}\text{S}_2$: C 57.38, H 5.91, O 17.37, S 6.96; found: C 56.84, H 6.05, O 17.18, S 6.76.

DMSP Dimer의 합성. 클로로포름(40 mL)에 용해시킨 DHSP dimer(0.500 g, 5.4 mmol)에 pyridine (0.088 g, 1.1 mmol)을 가하였다. 이 용액에, 클로로포름(40 mL)에 용해시킨 methacryloyl chloride(0.057 g, 1.2 mmol)를 적가하였다. 이 용액을 산소 분위기 하에서 0 °C에서 3시간 교반하였다. 0.1 M HCl 수용액으로 세정하여 pyridine과 미반응 DHSP dimer를 제거하였다. 용매(클로로포름)를 감압하에서 제거하여 DMSP dimer를 38%의 수율로 얻었다. FT-

IR(KBr, cm^{-1}): 1736(ester $\text{C}=\text{O}$), 1635(methacrylate $\text{C}=\text{C}$), 1626, 1528, 1517(aromat). ^1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ [ppm]: 1.48 (36H, s), 4.65–4.85(4H, m), 5.90 (2H, s), 6.27 (2H, s), 7.77(4H, d, $J=8.5$ Hz), 7.98(4H, $J=8.5$ Hz), 8.04(4H, s). Elemental analysis: calc. for $\text{C}_{52}\text{F}_6\text{H}_{62}\text{O}_{12}\text{S}_2$: C 59.08, H 5.91, O 18.16, S 6.07; found: C 60.57, H 6.09, O 17.67, S 5.83.

크랙 검출 시험. DMSP dimer : UDMA : CQ의 질량비를 70 : 25 : 5로 하여 클로로포름에 용해시킨 후 KBr pellet 또는 quartz plate에 도포하였다. 용매를 제거한 후 할로젠 램프로 3시간 광조사하여 라디칼 가교중합을 시켰다. KBr pellet에 코팅된 시료는 FT-IR 분석후 pellet과 함께 유발에서 분쇄하여 다시 분석하였다. Quartz plate에 코팅된 필름은 크랙을 생성시켜 형광현미경 사진을 촬영하는데 사용하였다.

결과 및 토론

Cyclobutane형 다이메타크릴레이트인 DMSP dimer는 Figure 2에 나타난 바와 같이 합성하였다. 먼저 2,6-di-*tert*-butyl-4-

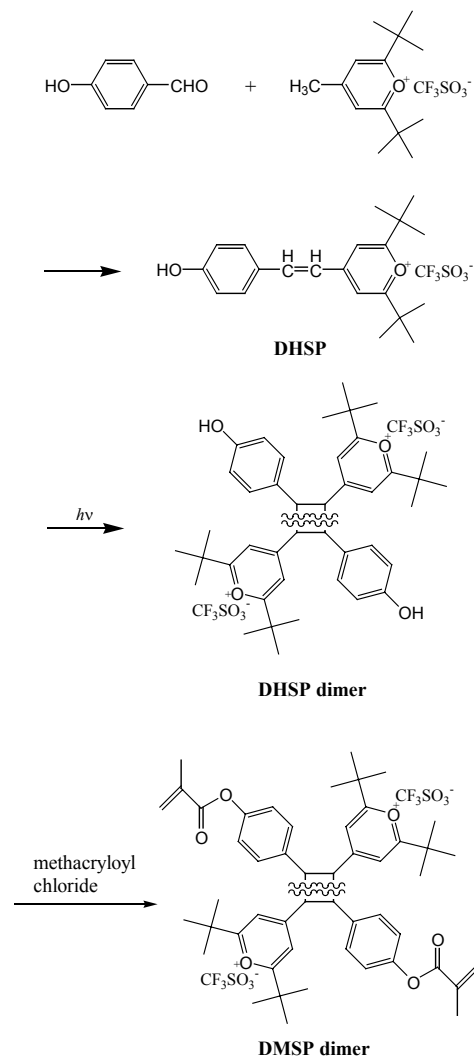


Figure 2. Synthesis of DMSP dimer.

methylpyrylium(trifluoromethanesulfonate)과 4-hydroxy-benzaldehyde를 반응시켜 DHSP를 합성하였다. DHSP 결정을 유발에서 갈아 미분말 상태로 만든 뒤 *n*-hexane 중에 분산시킨 상태에서 광조사하여 DHSP dimer를 정량적으로 얻었다. DHSP dimer에 methacryloyl chloride를 반응시켜 DMSP dimer를 합성하였다.

DMSP dimer는 고체 분말로서 그 자체로는 광가교 반응이 진행되지 않았다. 따라서, 광가교가 가능한 균일한 필름을 제조하기 위하여, 치아 수복용 복합수지에 널리 이용되는 광경화성 액체 다이메타크릴레이트인 UDMA를 혼합하였다. 광개시제로서는 가시광선을 흡수하여 라디칼을 생성하는 camphorquinone(CQ)을 사용하였다. 자외선은 cyclobutane을 개열시킬 가능성이 있기 때문에 광가교에 가시광선을 사용하였다.

DMSP dimer, UDMA, CQ를 용매에 용해시켜 KBr pellet에 도포한 후 420~500 nm의 빛을 조사하여 용매에 불용성인 단단한 필름을 얻었다. Figure 3의 FT-IR 스펙트럼에 나타난 것처럼 광조사전(Figure 3(a))에 보이던 메타크릴레이트 C=C에 기인하는 1635 cm^{-1} 의 흡수띠가 광조사후(Figure 3(b))에 사라진 사실로부터 광가교 반응이 일어난 것을 확인하였다.^{15,16}

가교된 필름이 코팅되어 있는 채로 KBr pellet을 유발을 이용하여 분쇄한 후 다시 pellet을 만들어 적외선 분광분석을 하였다. 이것은 가교된 필름을 분쇄함으로써 ‘무수한 크랙’을 생성시켜, 크랙 생성에 의한 구조변화의 분석을 용이하게 하고자 한 것이다. Figure 3(c)에 보이는 것처럼 분쇄후 styryl C=C 흡수띠가 1640 cm^{-1} 에서 나타나 크랙 생성에 의해 styryl C=C 결합이 재생되는 것을 확인하였다. 본 저자들의 이전 논문에서도 cinnamate의 cyclobutane형 dimer가, 크랙 생성에 의해 cyclobutane 구조가 개열되어 본래의 cinnamate로 되돌아가는 것을 증명한 바 있다.¹⁷ 이것은 cyclobutane의 C-C 결합이 ring strain 때문에 다른 결합들에 비하여 결합 에너지가 특히 낮기 때문인 것으로 설명될 수 있다.^{18,19} 유사한 예로서 diene과 dienophile의 Diels-Alder(DA) adduct로 구성된 가교물은, adduct의 낮은 결합 에너지에 기인하는 retro-DA 반응이 크랙 생성의 주요 원인인 것으로 보고되었다.²⁰ 한편, cyclobutane환이 개열되어 생성될 구조로서는 안정한 styrylpyrylium 구조가 유리할 것으로 판단되었다.

메타크릴레이트 가교 구조가 기계적 분쇄에 의해 분해되어 메타

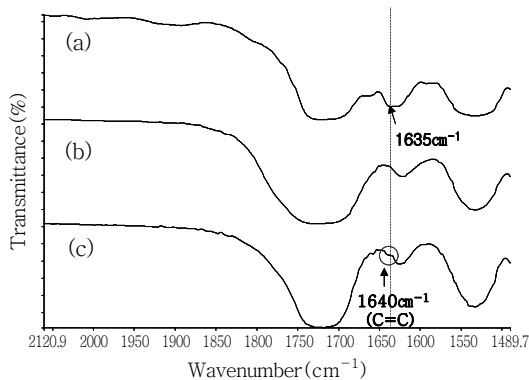


Figure 3. FT-IR spectra of a film consisting of DMSP dimer, UDMA, and CQ: (a) before irradiation, (b) after irradiation for 3 h, and (c) after grinding.

크릴레이트 C=C 결합이 재생될 수 있는지 조사하기 위하여 UDMA와 CQ의 조성물을 제조하여 광가교시켰다. 이를 분쇄하여 FT-IR 분석한 결과 $1635\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ 에서의 흡수띠는 나타나지 않았다. 따라서 Figure 3(c)에서 나타난 1640 cm^{-1} 에서의 흡수띠는 styryl C=C 결합에 기인하는 것이라고 판단할 수 있다.

Styryl C=C 결합을 가진 DHSP와 cyclobutane 구조를 가진 DHSP dimer는 Figure 4에 보였듯이 매우 다른 형광 특성을 나타내었다. 385 nm에서 여기되었을 때 DHSP가 626 nm에서 형광을 나타내는 반면, DHSP dimer는 매우 약한 형광만을 나타내었다.

DMSP dimer가 크랙 센서로서 응용될 수 있는지를 조사하기 위한 예비실험을 수행하였다. DMSP dimer, UDMA, CQ를 클로로포름에

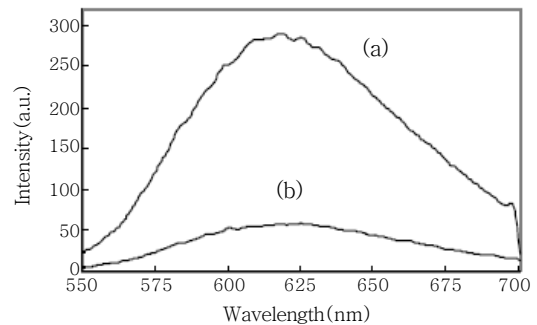
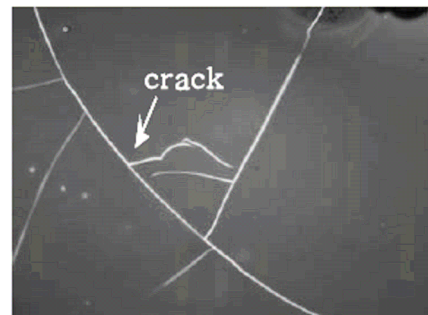


Figure 4. Fluorescent emission spectra of (a) DHSP and (b) DHSP dimer in solid state (excitation wavelength $\lambda=385\text{ nm}$).



(a)



(b)

Figure 5. Microscopic fluorescence photographs of microcracks formed in a copolymer (DMSP dimer/UDMA) film on a quartz plate. The photographs were taken while the film was exposed to (a) 330~385 nm light and (b) white light.

용해시킨 후 quartz판에 도포하였다. 용매를 증발시킨 후 420~500 nm의 빛을 조사하여 광가교시켰다. 이 필름에 크랙(폭 1 μm 이하)을 생성시키고 형광 현미경을 사용하여 크랙 부분의 형광 발광 여부를 조사하였다. 현미경 내에서 330~385 nm의 빛을 조사하였을 때, Figure 5(a)에 보인 것처럼 microcrack 부분에서 형광 발광이 확인되었다. 반면 백색광 하에서는 형광이 관찰되지 않았다(Figure 5(b)). Figure 5에서 알 수 있듯이, 폭이 큰 크랙은 백색광으로도 식별이 가능하지만 폭이 매우 작은 크랙의 경우는 형광에 의해서만 식별할 수 있었다.

결 론

Cyclobutane형 다이메타크릴레이트(DMSP dimer)를 광가교시켜 필름을 제조하고 크랙 센서로서의 가능성을 확인하였다. 특정 파장의 빛을 조사하였을 때, 크랙이 생성된 부분에서 형광이 방출되는 것을 확인하였다. 미세한 크랙의 생성 초기 상태에서 검출할 필요가 있는 재료에 대하여 형광 크랙 센서로서의 응용이 기대된다.

감사의 글 : 이 연구는 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2004-041-C00265).

참 고 문 헌

1. J. A. Sauer and M. Hara, *Adv. Polym. Sci.*, **91/92**, 69 (1990).
2. C. Dry, *Composite Struct.*, **35**, 263 (1996).
3. Y. Zhang, *Proc. SPIE-Inter. Soc. Opt. Eng.*, **5765**, 1095 (2005).
4. R. Ali, D. R. Mahapatra, and Gopalakrishnan, *Smart Mater. Struct.*, **14**, 376 (2005).
5. S. Rattanachan, Y. Miyashita, and Y. Mutoh, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **6**, 704 (2005).
6. S.-G. Shin, H.-J. Lim, and J.-H. Lee, *Han'guk Chaelyo Hakhoechi*, **13**, 732 (2003).
7. W. Kazuhiro, N. Hiroaki, and G. Nishino, JP2005172809 (2005).
8. B. Zhang, B. Benmokrane, J.-F. Nicole, and R. Masmoudi, *Mater. Struct.*, **35**, 357 (2002).
9. Y. Zhao and F. Ansari, *Sens. Actuator A-Phys.*, **A100**, 247 (2002).
10. A. Singhvi and A. Mirmiran, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **21**, 351 (2002).
11. I. B. Kwon, C. G. Kim, and C. S. Hong, *Compos. Sci. Technol.*, **57**, 1639 (1997).
12. H. Tsuda, T. Ikeguchi, J. Takahashi, and K. Kemmochi, *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 503 (1998).
13. E. R. Generazio, *Adv. Cer. Matrix Composites*, 169 (1996).
14. K. Novak, V. Enkelmann, G. Wegner, and K. B. Wagener, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1614 (1993).
15. J.-G. Kim and C.-M. Chung, *Biomaterials*, **24**, 3845 (2003).
16. G.-J. Sun, Y.-J. Park, and K.-H. Chae, *Polymer(Korea)*, **23**, 113 (1999).
17. C.-M. Chung, Y.-S. Roh, S.-Y. Cho, and J.-G. Kim, *Chem. Mater.*, **16**, 3982 (2004).
18. M. B. Smith and J. March, *March's Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structures*, John Wiley and Sons, New York, p. 24 (2001).
19. D. Cremer and J. Gauss, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7567 (1986).
20. X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, and F. Wudl, *Science*, **295**, 1698 (2002).