

Poly(2-trialkylstannylthioethyl acrylate) 필름의 표면 활성화를 통한 발색단 도입

윤종철 · 도정윤[†]

부산대학교 화학교육과

(2012년 6월 28일 접수, 2012년 7월 24일 수정, 2012년 8월 10일 채택)

Introduction of Chromophores on the Activated Surface of Poly(2-trialkylstannylthioethyl acrylate) Films

Jong Chul Yun and Jung Yun Do[†]

Department of Chemistry Education, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received June 28, 2012; Revised July 24, 2012; Accepted August 10, 2012)

초록: 소수성 고분자 표면을 화학적 처리를 통해 활성화시키고 화학반응을 통해 발색단을 도입하는 연구를 진행하였다. 2-Triphenylstannylthioethyl acrylate를 자외선 조사시켜 고분자 필름을 만들었다. 필름 표면에 노출된 주석치환체를 불소이온으로 처리하여 SH를 형성함으로써 필름표면에 많은 SH를 생성시켰고 적외석 흡수스펙트럼으로 이를 확인하였다. 아크릴 유도체로 만든 발색단 물질을 노출된 SH와 반응시켜 필름 표면에 여러 발색단을 도입할 수 있었고 이를 자외선-가시광선 흡수스펙트럼으로 관찰할 수 있었다. 2-Triphenylstannylthioethyl acrylate와 tris(hydroxymethyl)ethane에서 유도된 triacrylate를 혼합하여 얻은 광경화 필름에서 단분자 함량 변화에 따른 SH의 표면 노출량을 변화시킬 수 있음을 흡수스펙트럼을 통해 관찰하였다. 유사하게, 2-tributylstannylthioethyl acrylate를 이용한 광경화 필름을 만들어 표면반응 연구를 진행하였다. 이 경우, 불소이온 처리를 통한 표면 활성화는 약 5분 이내로 빠르게 진행되었다. 이소시아나 작용기를 갖는 발색단을 합성하여 필름과 반응시켜 표면에 발색단 도입하는 비교연구를 진행하였다. 아크릴 유도체가 표면 SH와 반응이 24시간 이상을 요구하는 반면 이소시아나 유도체는 10분 이내에 결합반응이 완료되었다.

Abstract: Surface modification of a hydrophobic acrylic polymer film has been performed through simple chemical treatment to give a reactive surface. 2-Triphenylstannylthioethyl acrylate was polymerized under UV-illumination with various contents of a comonomer. When the polymer film was treated with fluoride ion, thiol functional group (SH) was generated on the film surface, which was observed through infrared absorption spectroscopy. The surface was functionalized by thiol addition reaction to acrylic chromophores. The SH content on the surface was controlled with a comonomer, tris(hydroxymethyl)ethane triacrylate, and examined with UV-Vis absorbance of the chromophore attached film. Similarly, a polymer film from 2-tributylstannylthioethyl acrylate was prepared. Destannylation from the triphenylstannyl and tributylstannyl surface completed after 30 and 5 min, respectively. The SH-exposed surface was modified with an isocyanate attached chromophore within 10 min, while acrylic chromophore required 24 h.

Keywords: surface modification, Ph_3SnS -acrylate, UV-polymerization, chromophore, SH-rich surface.

서론

유기고분자 재료는 낮은 밀도, 유연성, 제조의 용이성, 저렴한 가격 등의 장점으로 널리 사용되고 있다. 그러나 일반적인 범용고분자는 기계적 성질, 열 안정성, 가공성질은 우수하지만 소수성의 표면 성질로 인해 생체재료, 접착제, 인쇄, 페인트와 같은 실용적 응용분야에서 사용상 제약을 받는다.^{1,4}

이에 따른 응용의 한계점을 개선하기 위해 현재까지 다양한 고분자 화합물의 표면처리 연구들이 이루어졌다. 표면처리는 본래의 성질은 유지한 채 표면에 화학적 기능기를 형성시켜 친수성 및 접착성 향상 등의 표면성능 개선을 목적으로 하고 있다.^{5,6} 고분자의 우수한 성질은 변화시키지 않으면서 필요한 표면 성질을 유도하는 고분자의 표면 개질이 필요하다. 이를 위한 방법으로 고분자막의 표면에 플라즈마를 처리하여 일부 결합을 끊는 표면처리 방법이 많이 사용되고 있다.⁷⁻⁹ 고분자 소재에서의 계면 접착은 거친 표면으로 인해서 서로 기계적으로 맞물리거나 계면 사이에 이온결합에 의한 상호작용이나

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jydo@pusan.ac.kr

수소결합, 산염기 상호작용이 있을 때 접착력은 증가된다. 또한 계면에서의 전기 이중층의 형성에 의한 정전기적 인력과 극성, 비극성 분자간의 열역학적 흡착이 잘 일어날 때 유리하다.¹⁰⁻¹² 전극을 비롯한 금속 표면에 대한 유기물질의 물리적·화학적 흡착은 전자 혹은 전기 전도를 위한 채널을 형성하고 계면 접촉 방법에 따라 에너지 준위 특성이 달라지기 때문에 최근 광·전자 응용분야에서 매우 중요하게 고려되고 있다. 금속표면에 황의 결합은 효소,^{13,14} 전기 화학,¹⁵⁻¹⁷ 계면 물리학,^{18,19} 물성물리학²⁰⁻²² 등 다양한 분야에서 다뤄지고 있다. 황과 금속의 반응은 황 또는 황 화합물의 흡착을 통해 금속 원소의 화학적 성질을 변화시킨다.¹⁴ 금속 표면에서의 화학적 성질 변화는 S-H 결합의 끊어짐과 말단 황과 금속의 결합에 의해 진행된다.^{20,22} 광학재료로서 아크릴 고분자는 투명성과 쉬운 공정 및 저가격의 조건을 만족할 수 있는 장점 때문에 렌즈, 박막 필름, 광도와 광섬유, 접합제, 가교제 등으로 널리 사용되어 왔다.²³ 광학재료로서 유기 고분자 물질의 굴절률을 높이고자 원자굴절이 높은 황을 분자내에 결합시키려는 연구가 많이 진행되고 있다.²⁴⁻²⁷ 최근 주석과 황의 안정된 결합을 통한 아크릴 단분자 합성이 발표되었고,²⁸ 본 연구에서는 주석이 결합된 아크릴 단분자를 이용하여 고분자 필름을 제조하고 표면처리를 통하여 주석 작용기를 제거함으로써 아크릴 고분자필름 표면에 SH를 생성시키고자 하였다. 이로부터 노출된 SH에 다양한 화학반응을 시켜 발색단을 효과적으로 도입시키는 연구를 진행하였다.

실 험

시약 및 화학구조 분석. 본 실험에 사용된 2-mercaptoethanol, triphenyltin chloride, tributyltin chloride, methacrylic anhydride 등의 시약은 Sigma Aldrich Chemical 사의 시약으로 별도의 정제 과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다. 무수용매 tetrahydrofuran(THF)는 질소 조건 하에서 금속 나트륨을 넣어 완전히 탈수시켜 사용하였다. 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethane triacrylate(cas. 19778-85-9)와 perfluorooctane-1,8-diol diacrylate는 Chemoptics사로부터 구매하여 추가 정제과정 없이 사용하였다. 반응은 silica gel plate(Merk 5715)를 사용한 tin layer chromatography로 추적하였으며 자외선 램프 및 p-anisaldehyde를 포함하는 발현용액에 의한 발색으로 확인하였다. 혼합물의 분리와 정제는 실리카겔(Merck, 250-430)을 이용한 관 크로마토그래피로 진행하였다. 합성된 시료의 화학구조 해석은 VARIAN 사의 Mercury 300 MHz NMR을 사용하였으며, CDCl₃를 용매 및 내부 기준 물질로 사용하여 측정하였다. 광경화는 자외선 경화기(Dr.Hoenle, AG, UVACUBE 100)를 사용하였고 질소 조건에서 5분간 조사하였다. 고체 박막의 굴절률 측정을 위해 고굴절 접촉액(Cargille Laps, $n_D = 7.85$)을 사용하였다. FTIR 스펙트럼은 MAGA-IR 750 spectrometer

(Nicolet Instrument Co., USA)를 사용하였다. UV-Vis 스펙트럼은 Jasco V-570 UV-Vis spectrometer를 사용하였다.

단량체 합성. 2-Mercaptoethanol(0.35 mL, 5.0 mmol)과 triethylamine(1.46 mL)을 dichloromethane(MC, 20 mL)에 녹인 용액에 2.1 당량의 triphenyltin chloride(95%, 4.26 g)를 첨가한 후 상온에서 2시간 동안 반응시켰다. 이후, methacrylic anhydride(94%, 0.87 mL)를 첨가하여 상온에서 4시간 더 교반하였다. 반응용액을 MC(200 mL)로 묽힌 후 물로 2 회 씻었다. 유기층을 무수 MgSO₄로 처리하고 저압에서 용매를 제거하여 농축하였다. 혼합용매 ethyl acetate/hexane(1/7, v/v)을 이용하는 실리카겔 컬럼크로마토그래피로부터 methacrylic monomer **1a**(2.41 g, 97%)을 분리하였다. 유사하게 **1b**를 92% 수율로 합성하였다.

1a: ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ7.65 (m, 6H, ArH), 7.46 (m, 9H, ArH), 6.05 (s, 1H, vinyl), 5.53 (s, 1H, vinyl), 4.14 (t, 2H, OCH₂), 2.84 (t, 2H, SCH₂), 1.96 (s, 3H, CH₃).; ¹³C NMR(CDCl₃, ppm): δ167.5, 137.4, 136.5, 130.1, 129.6, 129.3, 125.8, 66.2, 30.0, 18.3.

1b: ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ6.13 (s, 1H, vinyl), 5.57 (s, 1H, vinyl), 4.20 (t, $J = 7$ Hz, 2H, OCH₂), 2.80 (t, 2H, $J = 7$ Hz, SCH₂), 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.58 (m, 6H), 1.41-1.25 (m, 6H), 1.17 (t, 6H), 0.92 (t, 9H).; ¹³C NMR(CDCl₃, ppm): δ167.8, 136.5, 125.4, 66.0, 29.9, 28.8, 27.3, 18.4, 13.9, 13.6.

광경화 고분자 필름의 형성. 1,1,1-Tris(hydroxyl methyl)ethane triacrylate(Trimer) (또는 perfluorooctane-1,8-diol diacrylate)와 합성된 **1a**를 2/8, 5/5, 8/2의 무게비로 섞고 광경화제로서 bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenyl phosphine oxide (Irgacure 819)를 0.4% 첨가하여 충분히 교반하였다. 이 용액을 1시간 방치하여 용액내에 존재하는 기포를 제거하고 유리 또는 사파이어 기판 위에 회전 성형하여 박막(수~수십 마이크로 두께)을 만들었다. 질소 조건 하에서 자외선(100 mW/cm²)을 5분간 조사하여 박막을 경화시켜 광경화 고분자 필름을 만들었다.

광경화 고분자 필름의 표면처리. Tetrabutyl ammonium fluoride(TBAF, 1.0 M in THF) 0.50 mL를 메탄올(2.0 mL)에 넣어 표면처리를 불소이온 용액을 만들었다. 다양한 단분자 혼합비로 제조된 광경화 고분자 필름 샘플을 이 용액에 잠기도록 넣어 30분간 유지하였다. 이 후 methanol로 2회 더 씻고 진공오븐에서 1시간 건조하여(2 torr/70 °C) 표면 처리된 광경화 고분자 필름 **3a(3b)**를 만들었다(Figure 1).

선형 고분자의 합성. 단분자 **1a**(0.50 g, 1.0 mmol)과 methyl methacrylate(MMA, 0.50 g, 5.0 mmol)에 촉매량의 azobisisobutyronitrile(AIBN, 0.049 g)을 γ -butyrolacton(4 g)을 녹였다. 이 용액에 질소 버블을 이용하여 용존 산소제거를 10분간 진행하였고 70 °C에서 16시간 교반하였다. 상온으로 식힌 용액

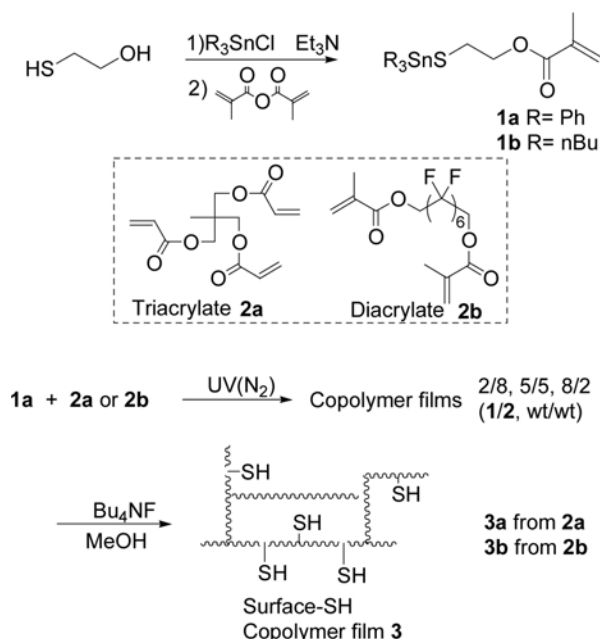


Figure 1. UV-polymer films and SH generation on the surface.

을 메탄올(20 mL)에 천천히 떨어뜨려 고분자를 석출시켰다. 이후 석출된 고분자를 THF에 녹여 다시 메탄올에 석출시켜 정제하였다. 얻은 고분자는 진공오븐(2 torr/70 °C)에서 2시간 건조시켜 얻었으며 4a의 ¹H NMR 분석을 통해, 공중합체의 구성에서 x와 y 몰비를 1/3로 결정하였다. 1a/MMA의 몰비를 1/7로 반응시켜 얻은 4b는 실제 몰비가 1/10로 분석되었다. 젤투과크로마토그래피를 통해 분석한 결과 4a의 중량평균 분자량 11.0 kg/mol, 분자량분포는 1.8로 나타났고, 4b의 경우 중량평균 분자량은 7.5 kg/mol과 분자량 분포는 1.9로 나타났다.

4a: ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ7.65-7.50 (m, 1.5H), 7.19-7.50 (m, 2.3H), 3.95 (m, 0.5H, OCH₂), 3.45 (s, 2.3H, OCH₃), 2.75 (m, 0.5H, SCH₂), 2.05-1.51 (m, 2H, CH₂), 1.08-0.61 (m, 3H, CH₃).

4b: ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ7.65-7.50 (m, 0.54H), 7.19-7.50 (m, 0.82H), 3.95 (m, 0.18H, OCH₂), 3.45 (s, 2.7H, OCH₃), 2.75 (m, 0.18H, SCH₂), 2.15-1.50 (m, 2H, CH₂), 1.12-0.61 (m, 3H, CH₃).

고분자 5 합성. 선형 고분자 4a(0.50 g)와 4b(0.50 g)를 각각 THF(7 mL)에 완전히 녹였다. TBAF(1.0 M, 1.5당량을 4a에 0.95 mL와 4b에 0.50 mL에 넣고 상온에서 3시간 동안 반응시켰다. 메탄올(50 mL)을 첨가하고, 교반하면서 진한 염산(0.2 mL)을 넣어 고분자를 석출시켰다. 고분자를 걸러내어 진공오븐에서 건조(2 torr/40 °C)하여 고분자 5a와 5b를 얻었다.

선형 고분자(4) 필름의 표면처리. 0.10 g의 선형 고분자 4a와 4b를 THF(1 mL)에 녹인 후 1시간 상온에서 유지하여 기

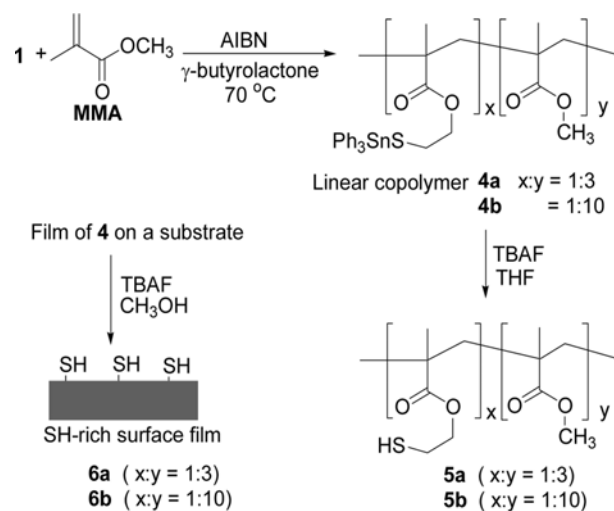


Figure 2. Linear polymer films and SH generation.

포를 제거하였다. 이 용액의 일부를 취하여 지름 약 2 cm의 얇은 원형 사파이어 셀(두께 0.5 mm)에 얇게 도포한 후 진공오븐(2 torr/70 °C)에서 2시간 건조시켜 고분자 필름을 얻었다. TBAF(0.5 mL, 1.0 M in THF)를 메탄올(2.0 mL)에 넣어 만든 불소이온 용액에 각각의 필름은 잠기도록 넣어 30분 동안 유지하였다. 이 후 methanol로 2회 씻은 후 진공오븐에서 1시간 건조하여(2 torr/70 °C) 표면 처리가 된 선형고분자 필름 6a와 6b를 만들었다(Figure 2).

발색단(7) 합성. 4-(N,N-(2-Hydroxyethyl) methylamino) benzaldehyde(1.00 g, 5.58 mmol)와 2-(4-nitrophenyl) acetic acid(1.01 g, 5.58 mmol), piperidine(0.28 mL, 2.79 mmol)을 toluene(16 mL)에 녹인 후 24시간 환류하고, 혼합 용액을 상온으로 식혀 ethyl acetate(20 mL × 3)로 묶힌 후, 증류수(20 mL)로 씻었다. 유기층을 모아 무수황산나트륨으로 건조시킨 후 감압, 농축하여 얻은 잔기를 소량의 THF에 녹인 후 ethyl acetate-hexane(1/20)을 가하여 알코올 유도체를 석출시켰다. 이 고체물질(1.05 g)을 MC(10 mL)에 녹이고 methacrylic anhydride(0.625 mL, 1.2 eq), triethylamine(1.47 mL, 3 eq), 촉매량의 4-dimethylaminopyridine(DMAP) (0.021 g)을 넣어 상온에서 2시간 동안 반응시켰다. 최종 혼합 용액을 MC로 묶힌 후 물과 소금물로 연속하여 씻고 무수황산나트륨을 넣어 건조하였다. 유기용액을 감압 농축하고 메탄올을 첨가하여 0°C에서 생성물을 석출하여 2-(methyl(4-(4-nitrostyryl)phenyl) amino) ethyl methacrylate, 7을 전체 55% 수율로 얻었다.

¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ8.17 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.56 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.44 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.20 (d, J = 16 Hz, 1H), 6.93 (d, J = 16 Hz, 1H), 6.76 (d, J = 9 Hz, 2H), 6.08 (s, 1H), 5.57 (s, 1H), 4.36 (t, J = 6 Hz, 2H), 3.71 (t, J = 6 Hz, 2H), 3.07 (s, 3H), 1.93 (s, 3H);

^{13}C NMR(CDCl_3 , ppm): δ 167.6, 149.6, 146.2, 145.2, 136.2, 133.7, 128.7, 126.3, 126.2, 124.9, 124.4, 122.0, 112.3, 62.0, 51.1, 39.0, 18.5.; UV-Vis λ_{max} (CHCl_3) = 433 nm, ϵ = 24000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

발색단(8) 합성. 2,4-Dinitroaniline(1.83 g, 10 mmol)을 acetic acid(50 mL)에 녹인 혼합용액에 진한 황산(20 mL)을 넣고 교반하였다. 이 용액에 증류수(2.6 mL)에 녹인 sodium nitrate(0.69 g, 10 mmol)를 5 °C에서 천천히 주입한 후 혼합용액을 1시간 동안 교반하였다. 메탄올(10 mL)로 묶힌 2-(*N*-methylanilino) ethanol(1.31 mL, 10 mmol)을 천천히 주입하고 1시간 더 저어준 뒤 200 mL의 차가운 증류수를 넣어 반응을 종결하였다. Sodium bicarbonate 수용액으로 반응용액을 중화시킨 후 생긴 보라색 고체를 여과한 후 진공오븐에서 24 시간 건조하여(2 torr/80 °C) 고체 화합물(A)을 얻었다. 고체 A(0.312 g)를 MC(6 mL)에 녹이고 methacrylic anhydride(0.16 mL, 1.2 eq), triethylamine(0.38 mL, 3 eq), 촉매량의 DMAP(7 mg) 넣어 상온에서 2시간 동안 반응시켰다. 최종 혼합 용액을 MC로 묶힌 후 물과 소금물로 씻고 무수황산나트륨을 넣어 건조하였다. 유기 용액을 감압 농축하고 메탄올을 첨가하여 0°C에서 생성물을 석출하여 2-((4-((2,4-dinitrophenyl) diazenyl)phenyl)methylamino) ethyl methacrylate, **8**을 전체 45% 수율로 얻었다(Figure 3).

8: ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.70 (d, J = 2 Hz, 1H), 8.42 (dd, J = 2, J = 9 Hz, 1H), 7.88 (m, 3H), 6.81 (d, J = 9 Hz, 2H), 6.08 (s, 1H), 5.58 (s, 1H), 4.40 (t, J = 6 Hz, 2H), 3.82 (t, J = 6 Hz, 2H), 3.18 (s, 3H), 1.91 (s, 3H); ^{13}C NMR(CDCl_3 , ppm): δ 167.4, 153.7, 151.3, 149.5, 146.7, 144.8, 136.0, 127.6, 127.4, 126.5, 120.1, 119.9, 112.0, 62.1, 51.1, 39.0, 18.6.; UV-Vis λ_{max} (CHCl_3) = 525 nm,

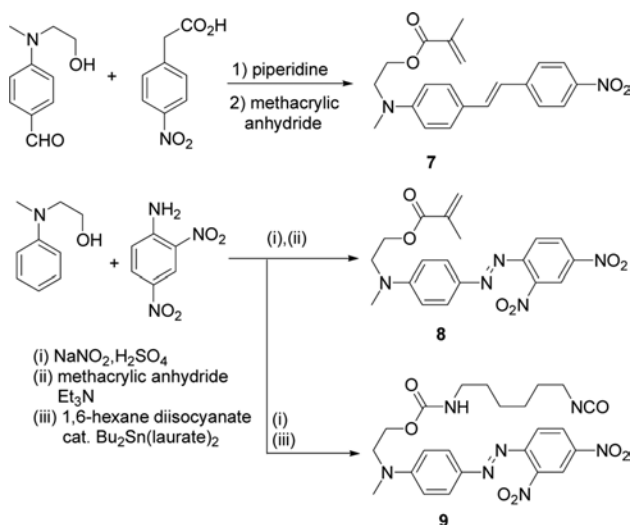


Figure 3. Synthesis of chromophore derivatives.

ϵ = 28000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

발색단(9) 합성. 발색단 **8**의 합성 중간 생성물 A(0.69 g, 2.0 mmol)에 1,6-hexanediiisocyanate(1.4 g, 8.0 mmol)를 MC (7 mL)에 녹이고 촉매량의 dibutyltin dilaurate를 첨가하여 상온에서 4시간 교반하였다. 이 용액에 무수 에테르를 가하여 고체를 석출하였고 석출된 고체에 메탄올을 첨가하여 30 분간 교반하고 고체를 여과하여 2-((4-((2,4-dinitrophenyl) diazenyl) phenyl)(methylamino)ethyl-6-isocyanato hexylcarbamate, **9**를 수율 65%로 얻었다.

9: ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.65 (s, 1H), 8.39 (d, 1H), 7.98-7.78 (m, 3H), 6.79 (d, 2H), 4.75 (s, 1H, NH), 4.30 (t, 2H, OCH_2), 3.73 (t, 2H), 3.26-3.10 (m, 4H), 3.15 (s, 3H, NCH_3), 1.71-1.12 (m, 8H); ^{13}C NMR(CDCl_3 , ppm): δ 154.0, 149.4, 146.7, 146.2, 144.7, 127.6, 127.4, 120.1, 119.8, 112.0, 61.6, 51.6, 43.0, 41.2, 39.1, 31.3, 30.0, 26.4, 26.2.; IR (KBr): ν_{max} 3480, 3380 (NH), 2250 (NCO), 1700 (urethane) cm^{-1} ; UV-Vis λ_{max} (CHCl_3) = 525 nm, ϵ = 26000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

SH 필름 표면의 발색단(7,8) 도입. Triethylamine(1.0 mL)과 발색된 **7**(50 mg)을 톨루엔(2.0 mL)에 넣어 용액을 만들었다. 다양한 혼합 단분자비로 형성된 광경화 필름을 표면처리하여 얻은 고분자 필름 **3a**(혹은 **3b**)를 이 용액에 표면이 잠기도록 하여 24시간 동안 상온에서 유지하였다. 이후, 필름 샘플을 꺼낸 후 톨루엔으로 여러 번 씻고 진공오븐(2 torr/70 °C)에서 2시간 건조시켜 발색단이 도입된 필름 **10a**(또는 **10b**)를 얻었다. 같은 방법으로 발색단 **8**(50 mg)을 녹인 톨루엔 용액을 이용하여 발색단이 도입된 필름 **11a**(혹은 **11b**)를 얻었다(Figure 4).

SH 필름 표면의 발색단(9) 도입. 발색된 **9**(50 mg)를 THF (2.0 mL)에 녹인 용액에 triethylamine(0.20 mL)을 넣어 반응용액을 만들었다. 다양한 혼합 단분자비로 형성된 광경화 필름을 표면처리하여 얻은 고분자 필름 **3a**를 이 용액에 표면이

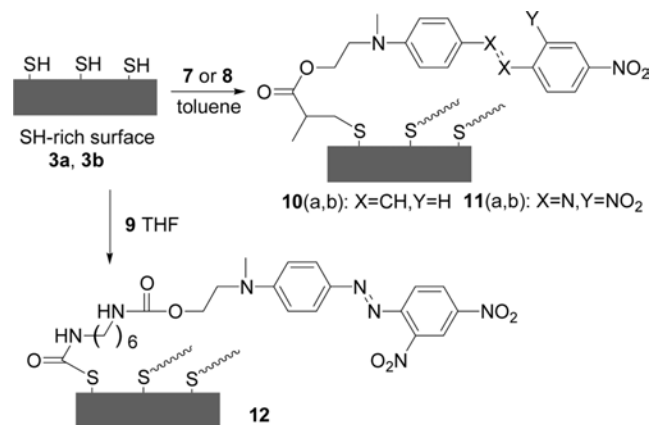


Figure 4. Chromophore introduction on SH excess film surface.

잠기도록 하여 10분간 상온에서 유지하였다. 이후, 필름 샘플을 꺼낸 후 THF로 여러 번 씻고 진공오븐(2 torr/70 °C)에서 2시간 건조시켜 발색단이 도입된 필름 **12**를 얻었다.

결과 및 토론

SH가 표면에 노출된 고분자 필름을 얻고자 2-mercaptoethanol로부터 중합에 필요한 단분자를 합성하였다. 자외선 광경화 반응을 통해 고분자를 얻기 위해서는 아크릴 작용기 도입이 필요하지만, 분자구조에서 SH가 존재할 경우 아크릴 이중결합에 쉽게 첨가 반응이 일어날 수 있다. 더구나, 아크릴 광경화 반응은 라디칼 반응을 통하여 진행되는데 분자내 존재하는 SH가 라디칼 연쇄반응 억제 기능을 하기 때문에 단순한 구조의 단분자로 SH를 갖는 고분자 필름을 얻을 수 없다. 본 연구는 SH를 먼저 보호 반응하여 반응성을 줄인 후 광경화를 통해 고분자 필름을 얻고 이후 표면처리를 통해 필름 표면에 SH를 재생시키는 방법을 택하였다.

최근 2-mercaptoethanol의 선택적 아크릴 반응이 발표되었는데,²⁸ 알킬주석 물질의 SH와 OH 결합 반응과 연속된 아크릴 반응이 OH에만 선택적으로 일어나고 황에는 주석물질이 결합된 채로 분리되었다. 다양한 주석물질이 가능하지만 대표적으로 tributyltin chloride와 triphenyltin chloride의 두 물질을 사용하여 SH를 Sn-S로 결합시켜 이용하고자 하였고, 각각의 경우 생성물은 아크릴 단분자 구조 **1**로 분리되었다. 이 물질은 수분에 안정하였고 triphenyltin이 결합된 물질 **1a**은 매우 안정하여 실리카젤을 사용하는 크로마토그래피 분리가 가능하였다. 결합의 안정성은 SH 작용기 존재에 민감한 적외선 흡수스펙트럼(IR 스펙트럼)을 통해 관찰하였고 2600 cm⁻¹ 부근에서의 SH 흡수밴드는 관찰되지 않았다.

고분자 필름을 형성하기 위해 단분자 **1**에 자외선을 쬔었을 때 형성된 고분자 필름은 매우 불안정하고 쉽게 용매에 녹아 사용하기 어려웠다. 낮은 중합도와 선형고분자 구조에 의해 발생하는 이러한 현상을 방지하고 안정한 고분자 필름을 얻기 위해 공중합 필름을 만들었다. Triacrylate **2a**(혹은 Diacrylate **2b**)를 일정비율로 단분자 **1a**와 혼합한 후 5분간 자외선을 조사하였다. **2a**의 구조에 의해 고분자 사슬 사이의 결합이 일어나고, 이로부터 안정된 필름을 얻을 수 있었다. 이로부터 중합반응에서 보호기로 도입된 주석화물이 황과 안정한 결합을 유지하고 라디칼 연쇄반응에 관여하지 않음을 알 수 있었다. 단분자 함량에 따라 3가지 다른 고분자 필름을 얻었고, 함량별 고분자 필름의 특성은 굴절률을 측정함으로써 확인할 수 있었다. 단분자의 무게비로 2:8, 5:5, 8:2(**1a:2a**)의 세가지 혼합액체로부터 경화 반응된 고분자 필름의 굴절률을 4가지의 다른 파장에 대해 굴절률을 측정된 결과를 Table 1에 정리하였다. 고분자 필름내 여러 영역에서 측정된 굴절률이 동일하게 나타남으로써 혼합된 두 단분자가 균일하게 잘 분포

Table 1. Refractive Index of UV-Copolymer^a

Ratio(1a:2a) ^b	2:8	5:5	8:2	10:0 ^c
486 nm	1.5408	1.5836	1.6368	1.6671
546 nm	1.5338	1.5752	1.6282	1.6577
589 nm	1.5308	1.5710	1.6220	1.6476
656 nm	1.5273	1.5672	1.6173	1.6456

^aThe index was measured with Abbe's refractometer at 20 °C(with five significant figures and standard deviation of 0.0009).

^bThe ratio based on weight percent of monomers.

^cRefractive index of **1a** was assumed with extrapolation of a linear plot according to comonomer content.

되어 있음을 알 수 있었고, 또한 함량에 따라 굴절률 증가가 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 황과 주석이 포함된 단분자 **1a** 함량 비가 높을수록 굴절률의 상승이 일어나고 8:2의 비를 갖는 필름이 가장 높은 굴절률을 나타내었다. 이렇게 얻은 세가지 필름에서, 표면에 노출된 주석 치환체의 존재량은 단분자 **1a**의 함량에 비례하여 증가할 것으로 기대하였다.

주석에 의해 결합된 황과의 결합을 끊기 위해 불소이온 처리를 하였다. Tetrabutylammonium fluoride를 메탄올에 녹인 용액(0.20 M)에 광경화 고분자 필름을 약 30분간 처리하였다. 표면 처리된 필름의 적외선 흡수 스펙트럼을 관찰한 결과 Figure 5와 같이 나타났다. SH에 의한 흡수 밴드가 매우 작지만 2600 cm⁻¹ 부근에서 관찰되었다. 필름 표면에서 생성된 SH의 양은 수십 마이크로미터의 두께를 갖는 필름에 비하면 매우 낮은 농도이기에 결과적으로 흡수가 약하게 관찰되었다. 공중합체 **1a**의 함량이 증가될수록 필름 표면에 존재하는 SH가 증가하고 따라서 흡수 밴드의 크기가 상대적으로 상승되고 있음을 알 수 있다.

표면에 생성된 SH의 존재를 더욱 명확하게 증명하고 생성

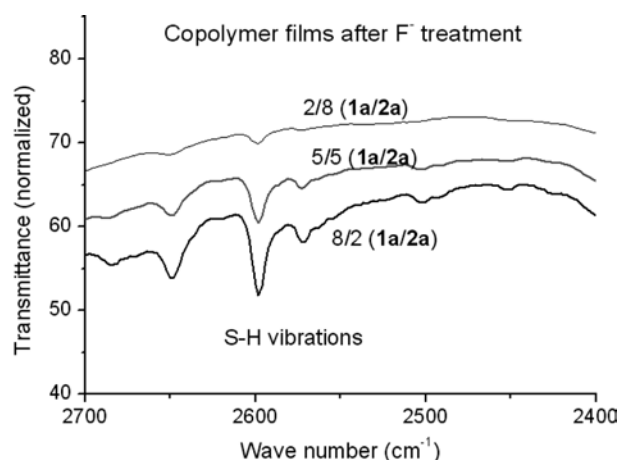


Figure 5. Infrared absorption spectra of surface SH films.

된 표면노출 작용기의 응용예를 보이고자 발색단 도입반응을 실시하였다. SH는 아크릴 이중결합에 쉽게 첨가반응하기 때문에 이를 통해 여러 분자를 표면에 도입하고자 하였다. 표면에 결합된 물질을 쉽게 관찰하기 위해 색상관찰이 가능한 발색단 물질을 아크릴 유도체로 만들고자 하였다. Figure 3에 표면반응을 위한 세가지 발색단 유도체 합성을 정리하였다. 알데히드 유도체 4-(*N,N*-(2-hydroxyethyl) methylamino benzaldehyde를 4-nitrophenylacetic acid와 반응시켜 파이 이중결합으로 연결된 스티벤 유도체를 형성시켰고, 이어서 아크릴 작용기 도입반응을 통하여 7을 합성하였다. 2,4-Dinitroaniline을 아질산 처리를 통해 diazonium염을 형성시키고 2-(*N*-methylanilino)ethanol과 azo 결합을 통해 얻은 발색단에 아크릴 작용기와 이소시아나 유도체를 도입하여 8과 9를 얻었다. 7은 433 nm에서 최대 흡수가 일어나는 노란색-주황색의 계열의 색상을 띠고 있고, 아조결합 유도체 8은 525 nm에 최대흡수가 있는 붉은 색상을 띠는 발색단으로 쉽게 눈으로 관찰할 수 있고 자외선-가시광선 흡수스펙트럼 분석을 통해 도입된 발색단의 양을 비교할 수 있다. SH의 첨가반응을 보다 빠르게 진행하기 위하여 염기로서 triethylamine을 사용하고 7 혹은 8을 녹인 톨루엔 용액에 SH 노출된 필름을 접촉시켜 표면 반응을 시켰다. 약 24시간 반응시킨 후 얻은 필름을 흡광도 측정을 하였다. 2/8의 단분자 비를 갖는 필름 3a의 경우 발색단 7과 반응 후 흡광도를 측정하였을 때 발색단의 특징적인 흡수가 관찰되지 않았다. 표면에 SH가 많은 8/2 필름의 경우 결합된 발색단에 의한 광흡수는 명확히 나타났으며 450 nm의 최대 흡수를 갖는 발색단의 특성이 나타났다. 유사하게 발색단 8을 사용하였을 경우 525 nm의 최대흡수 밴드가 나타났고 필름 내 단분자 1a의 함량이 증가함에 따라 이 흡수 밴드가 순차적으로 증가하는 것을 관찰하였다. Figure 6에 표면 처리된 필름의 발색단 도입과 최종 필름의 흡수 특성을 비교하였다. Diacrylate 2b로부터 얻은 필름 3b의 경우 Figure 7에 보인 것처럼 단분자비 2/8과 8/2의 필름에서 명확한 흡광도 차이가 관찰되었다.

선형고분자 물질을 합성하여 비교실험을 진행하고자 하였다. 단분자 1a를 촉매량의 AIBN과 함께 γ -butyrolactone에 넣어 가열하였을 때 서서히 중합 반응이 일어났으나 생성된 고분자의 용해도 특성이 좋지 못해 특성평가를 진행하기 어려웠다. Methyl methacrylate(MMA)와 공중합체를 형성하여 용해특성을 향상시키고자 하였다. 단분자 1a와 MMA를 촉매량의 AIBN과 함께 γ -butyrolactone 용매에서 가열하여 공중합 선형고분자를 얻었다. 얻은 고분자의 ^1H NMR 분석결과 단분자 1a로부터 S-CH_2 -(2.75 ppm) 밴드와 MMA로부터 O-CH_3 (3.45 ppm) 밴드를 비교하여 공중합체내 단분자 비를 결정하였다. 1a 함량이 몰비로 25%(4a)와 약 10%(4b)인 두 고분자를 얻었으며 이 고분자를 THF용액으로 필름을 만들었다. 광경화 필름과 유사하게 메탄올 용매에서 TBAF로 표면

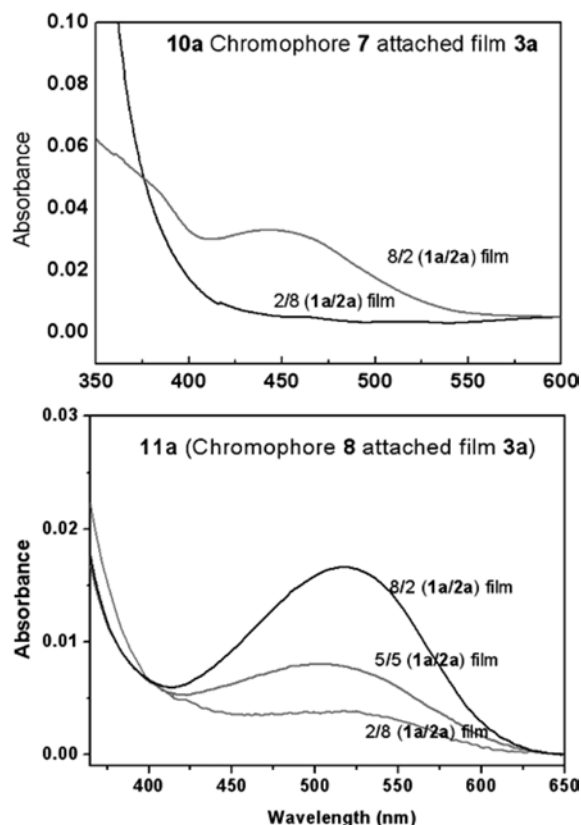


Figure 6. UV-Vis absorption spectra of chromophore 7 (up) and 8 (down) attached films.

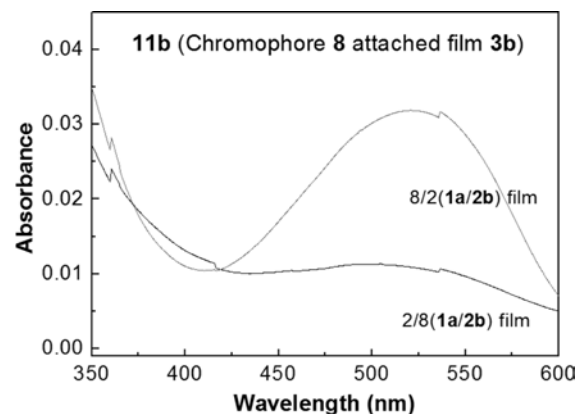


Figure 7. UV-Vis absorption spectra of chromophore 8 attached film 11b.

처리하고 표면에 SH가 노출된 필름 5a, 5b를 얻었다. 5a와 발색단 7의 반응으로 얻은 필름의 흡수스펙트럼은 Figure 8과 같이 발색단이 표면에 잘 도입되었음을 알 수 있다. 10% 고분자 필름 5b의 경우 흡광도 측정에서 발색단의 고유 흡수가 관찰되지 않아 표면 SH의 농도가 매우 낮은 것으로 나타났다. 또한 선형고분자 용액에 과량의 TBAF를 처리하여 고

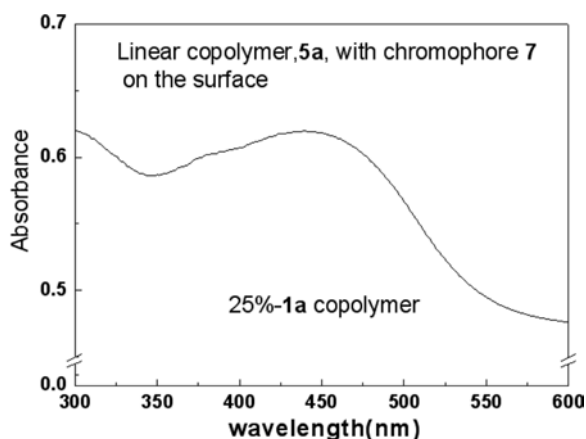


Figure 8. UV-Vis absorption spectrum of a linear copolymer film with 7.

분자 구조 내 주석을 완전히 제거한 물질 **6a**, **6b**를 얻을 수 있었으나 물질이 빠르게 젤 상태로 변화되는 불안정성을 보였다. 이것은 고분자 사슬내에 존재하는 SH의 높은 함량으로 산소 등에 의한 산화반응이 진행되어 고분자 사슬간의 연결반응이 일어났기 때문으로 여겨진다.

필름표면에 주석물질을 제거하는 최적의 반응 조건을 얻기 위하여 다양한 용매에 TBAF를 녹여 필름의 표면처리를 하였다. 이 필름 표면에 발색단을 도입하고 최대 흡광도를 측정 한 후 비교하였다. 메탄올, 디클로로메탄, THF를 비교할 때, 디클로로메탄은 용매 침투로 인한 필름균열이 가장 심각하게 나타났다. THF의 경우 비이상적인 흡광도 증가 현상이 나타났다. 이것은 THF 용매의 필름 내 침투와 필름 내부의 주석이 일부 제거되어 많은 발색단이 결합될 수 있었기 때문으로 여겨졌다. 결과적으로 메탄올에 의한 표면처리가 가장 안정적이고 제현성 있게 나타났다. 메탄올 용매의 경우 표면 처리 시간에 따른 흡광도 변화를 조사한 결과 30분 처리가 가장 적합한 시간으로 나타났다. 또한 단분자 **1a**와 **1b**에 따라 표면 주석 반응성이 다를 것을 관찰하였다. Tributyltin과 triphenyltin이 각각 결합된 광경화 필름을 같은 온도, 농도 조건에서 표면 처리하였을 때 후자는 약 30분, 전자는 약 5분만에 주석 제거 반응이 최대로 일어났다. Triphenyltin에 의한 황과의 결합이 더 안정하여 제거가 더 어렵기 때문이며 따라서 빠른 표면 처리가 요구되는 경우 tributyltin 보호기가 더 적합한 것으로 나타났다.

필름표면의 SH와 발색단 아크릴 유도체의 반응은 상온에서 최대 24시간의 긴 반응 시간을 요구하였다. 이소시아나기는 OH 혹은 SH와 반응이 빠르기 때문에 표면 SH와 반응시키고자 하였고 발색단을 isocyanate 유도체화하여 **9**를 합성하였다. 8/2(**1a/2a**)의 단분자비를 갖는 필름을 표면처리하고 발색단 **9**와의 반응을 시간별로 추적하였다. 표면반응이 시간에 따라 점차적으로 증가하다가 10분 이후로 더 이상 진행되지 않

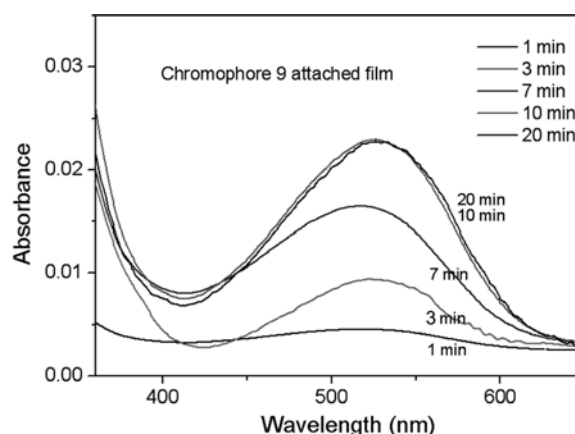


Figure 9. Absorption change of polymer film toward exposure time of chromophore 9.

음을 관찰하였다. Figure 9에 반응시간에 따른 흡수 스펙트럼을 비교하였고 525 nm에서 최대흡수 피크 10분 이후로는 더 이상 증가하지 않았다. 표면 SH에 chromophore를 비롯한 다양한 분자를 도입할 경우 반응시간 측면에서 아크릴 유도체보다 isocyanate 유도체가 더 적합한 것으로 나타났다.

결론

고분자필름의 표면반응을 위해, 2-mercaptoethanol로부터 주석과 황의 결합반응과 선택적 아크릴 반응으로 얻은 단분자를 이용하여 자외선 경화반응을 시켜 필름을 얻었다. 30분간의 불소이온 처리를 통해 필름의 표면에 SH를 발생시켰고 이를 적외선 흡수스펙트럼으로 관찰하였다. 공중합체 필름내 단분자 함량이 높을수록 표면에 노출된 SH량이 증가하였다. Tributyltin과 triphenyltin이 결합된 필름표면에서 불소이온에 의한 주석 제거 반응을 비교한 결과, triphenyltin은 약 30분 이상의 긴 반응시간이 필요한 반면, tributyltin은 5분 이내로 매우 빠르게 진행되었다. 표면에 노출된 SH의 반응성과 존재량의 확인을 위해 발색단 도입반응을 하였다. 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼 측정을 통해 모든 반응을 비교하였다. SH의 첨가반응이 잘 일어나는 반응체로 아크릴 작용기와 이소시아나 작용기를 선택하였다. 발색단에 결합된 아크릴 작용기와 필름 표면 SH의 반응은 느리게 진행되는 반면, 발색단에 결합된 이소시아나는 10분 이내로 매우 빠르게 진행하였다. Mercaptoethanol로부터 형성된 아크릴 단분자를 이용하여 간단한 고분자를 얻을 수 있었고, 표면처리를 통해 필름 표면 특성 변화와 필름에 다양한 화학결합을 진행할 수 있음을 보였다.

감사의 글: 이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. E. T. Kang, K. G. Neoh, Z. F. Li, K. L. Tan, and D. J. Liaw, *Polymer*, **39**, 2429 (1998).
2. D. Hegemann, H. Brunner, and C. Oehr, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **208**, 281 (2003).
3. S. Yang and M. C. Gupta, *Surf. Coat. Technol.*, **187**, 172 (2004).
4. R. V. Dabhade, D. S. Bodas, and S. A. Gangal, *Sensor Actuat. B Chem.*, **98**, 37 (2004).
5. E. M. Liston, L. Martinu, and M. R. Wertheimer, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **7**, 1091 (1993).
6. J. A. Folkes, *Surface Coat. Techn.*, **63**, 65 (1994).
7. M. E. Ryan and J. P. S. Badyal, *Macromolecules*, **28**, 1377 (1995).
8. J. H. Jang, S. I. Eom, and Y. H. Kim, *J. Korean Fiber Society*, **39**, 100 (2002).
9. C. Y. Huang and C. L. Chen, *Surf. Coat. Techn.*, **153**, 194 (2002).
10. V. L. Vakula and L. M. Pritykin, *Polymer Adhesion: Physicochemical Principles*, Ellis Horwood Ltd, New York, 1991.
11. D. L. Cho, *Polymer Science and Technology*, **6**, 499 (1995).
12. M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, N. Shahid-zadeh-Ahmadi, and J. Amouroux, *Int. J. Adhes.*, **15**, 177 (1995).
13. J. A. Rodriguez and J. Hrbek, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 719 (1999).
14. C. H. Bartholomew, P. K. Agrawal, and J. R. Katzer, *Adv. Catal.*, **31**, 135 (1982).
15. H. Martin, C. Vericat, G. Andreasen, A. Hernández-Creus, M. E. Vela, and R. C. Salva, *Langmuir*, **17**, 2334 (2001).
16. Y. Y. Tong, C. Rice, A. Wieckowski, and E. J. Oldfield, *Am. Chem. Soc.*, **122**, 11921 (2000).
17. D. M. Kolb, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, H. Gerischer and C. W. Tobias, Editors, Wiley Interscience, New York, 2002.
18. Z. Yang, R. Wu, and J. A. Rodriguez, *Phys. Rev. B*, **65**, 155409 (2002).
19. J. E. Demuth, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 540 (1973).
20. A. Ulman, *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1996).
21. M. Zharnikov, S. Frey, H. Rong, Y.-J. Yang, K. Heister, M. Buck, and M. Grunze, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 3359 (2000).
22. G. E. Poirier and M. J. Tarlov, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10966 (1995).
23. N. Camillone, C. E. D. Chidsey, G.-Y. Liu, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.*, **98**, 3503 (1993).
24. P. Chhabra, R. Gupta, G. Suri, M. Tyagi, G. Seshadri, S. Sabharwal, U. K. Niyogi, and R. K. Khandal, *Int. J. Polym. Sci.*, **10**, 1155 (2009).
25. T. Flaim, Y. Wang, and R. Mercado, *Proceedings of SPIE: Optical Systems Design*, **5250**, 423 (2003).
26. A. Nebioglu, J. A. Leon, and I. V. Khudyakov, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 2155 (2008).
27. M. Maheswara, S. H. Oh, J. J. Ju, S. K. Park, S. Park, and J. Y. Do, *Polym. J.*, **42**, 249 (2010).
28. M. Maheswara, M. Kim, S.-J. Yun, J. J. Ju, and J. Y. Do, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 480 (2009).