

## 이온 이동에 적합한 아크릴고분자 박막의 조성과 수소이온, 수산화이온, 구리이온의 선택적 검출

이다혜 · 우희정 · 도정윤<sup>†</sup>

부산대학교 화학교육과

(2014년 5월 8일 접수, 2014년 6월 14일 수정, 2014년 6월 16일 채택)

### Acrylic Polymer Composition Suitable for Ion Delivery and Selective Detection of Proton, and Hydroxyl and Cu(II) Ions

Dahye Lee, Heejung Woo, and Jung Yun Do<sup>†</sup>

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

(Received May 8, 2014; Revised June 14, 2014; Accepted June 16, 2014)

**초록:** 광경화 아크릴고분자 필름에서 이온이동에 관한 연구를 하였다. 고분자에 결합된 아민기와 카르복실산 작용기의 함량을 조절하여 수소이온과 수산화이온의 이동에 적합한 필름을 제조하였다. 수소이온 이동 검출을 위해 *p*-methylred(PMR) 유도체를 사용하였고 수산화이온 검출을 위해 페놀프탈레인 유도체를 합성하여 각각 고분자에 도입하였다. 수소이온의 이동은 아민기의 함량이 많을수록 빠르게 진행되었고 수산화이온은 카르복실산의 함량이 높을수록 빠르게 이동하였다. 수소이온 이동은 필름표면과 내부로 빠르게 진행하였고 PMR 포함 필름의 흡수스펙트럼을 통해 관찰되었다. 산 용액에 감응하는 필름을 사용하여 색상변화의 가역성을 관찰하였고 연속 50회를 실시하는 동안 정확히 재현되었다. 구리(II) 이온은 카르복실산 작용기의 함량이 높은 필름에서 빠르게 이동하였다. 로다민이 도입된 필름에서 구리이온의 배위로 로다민의 고리열림 반응이 진행되었고 광흡수 및 발광특성 측정을 통해 구리이온의 이동을 추적하였다.

**Abstract:** Ion diffusion and chemical binding to acrylic polymer were investigated in a solid film. The composition of acrylic monomers containing amino group and carboxylic acid was adjusted for rapid ion migration in the film. *p*-Methylred (PMR) and phenolphthalein derivatives were optically sensitive to the concentration of proton and hydroxyl anion, respectively and verified the ion migration through the film layers. A rapid proton migration was observed in the film of a high amino content. On the other hand, OH<sup>-</sup> migration occurred rapidly in a high content of carboxylic acid group. The proton migration occurred through the internal layer as well as surface layer of a film and was reversible during 50 repetition examination. Copper(II) ion migration was examined with a Rhodamine-containing polymer film. The light absorption and emission spectra of a Rhodamine-Cu complex showed the key contribution of carboxylic acid group to the Cu(II) migration in a film.

**Keywords:** proton transfer in polymer film, UV-polymerization, *p*-methylred, rhodamine, copper(II) ion detection.

## 서 론

화학반응 전후 이온의 이동은 농도와 전하 불균형 혹은 정전기적 인력에 의해 발생하며 화학전지, 정보저장, 검출기 등에서 유용하게 활용되고 있다.<sup>1-3</sup> 용액에서 이온의 이동 속도는 이온종류와 농도의 기울기, 온도조건 등에 의존하며 무엇보다 매질의 종류에 크게 좌우된다. 용매의 유전상수, 점도, 이온의 안정화 에너지 등에 의해 이온의 이동 정도는 다르게

나타나지만 고체상에서 이동은 제한된다.<sup>4,5</sup> 전형적인 pH 센서에서 수소이온의 농도는 막을 중심으로 농도차이에 따른 계면 전위 발생에 기초하고 있고 많은 종류의 이온센서도 이러한 계면효과를 활용하고 있다.<sup>6,7</sup> 다공성 고분자 박막이나 젤형의 고분자 재료에서, 침투된 용매를 통해 이온의 이동 통로가 형성되기도 하지만 하이드로겔과 같이 박막형을 얻기 힘들고 용매에 의해 형상이 변화하는 등 한계가 있고 일반적인 안정된 고분자 박막에서 이온의 이동은 제한된다.<sup>8,9</sup> 본 연구에서는 광경화 아크릴 고분자를 사용하고 수소이온과 수산화 이온이 원활하게 침투할 수 있는 안정된 박막을 얻고자 하였다. 친수성 특성을 갖고 동시에 이온 전달을 위해 methacrylic

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jydo@pusan.ac.kr

acid와 아민작용기를 갖는 아크릴 단분자를 활용하였다. 반대의 전하를 갖는 수소이온과 수산화이온 전달에 적합한 박막의 조성은 각기 다르게 나타날 것으로 기대된다. 수소이온과 수산화이온의 이동을 관찰하기 위하여 이 두 이온의 작용에 따라 명확한 변화를 보이는 색소물질을 박막에 직접 도입하였다. 수소이온 농도에 민감한 색소로 *para*-methylred(PMR) 유도체를 사용하였고 수산화이온 농도에 민감한 페놀프탈레인 유도체를 사용하였다.<sup>10-12</sup>

박막특성에 따른 이온 이동 가능성을 확장시키는 연구를 위해 구리이온 검출 박막개발 연구를 진행하였다. 구리(II)의 선택적 검출은 로다민을 활용한 연구가 많이 발표되었는데 로다민 분자의 고리 열림-닫힘 반응이 구리이온의 선택적 배위효과에 의해 일어난다고 알려져 있다.<sup>13,14</sup> 이 과정에서 명확한 색상의 변화가 일어나고 로다민 발광효과를 통해 최적의 박막조성을 얻고자 하였다.

## 실 험

**시약 및 화학구조 분석.** 본 실험에 사용된 모든 시약은 Sigma Aldrich Chemical 사의 시약으로 별도의 정제 과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다. 무수용매 dichloromethane (MC)는 CaCl<sub>2</sub> 존재하에서 증류정제하여 사용하였다. 반응은 silica gel plate(Merk 5715)를 사용한 thin layer chromatography로 추적하였으며 자외선 램프 및 *p*-anisaldehyde를 포함하는 발현용액에 의한 발색으로 확인하였다. 혼합물의 분리 및 정제는 실리카겔(Merck, 250-430)을 이용한 관 크로마토그래피로 진행하였다. 합성된 시료의 화학구조 해석은 VARIAN 사의 Mercury 300 MHz NMR을 사용하였으며, CDCl<sub>3</sub>와 DMSO-d<sub>6</sub>를 용매검 내부 기준 물질로 사용하여 측정하였다. 광경화는 자외선 경화기(Dr.Hoenle, AG UVACUBE 100)를 사용하였고 질소 조건에서 5분간 조사하였다. UV-vis 스펙트럼과 발광스펙트럼은 Jasco V-570 UV-vis spectrometer와 Kmac Lab Junior를 사용하여 측정하였다.

**발색단 PMR-OH 합성.** Ethyl 4-aminobenzoate(1.03 g, 6.00 mmol)을 25 mL 플라스크에 넣고 아세트산(2.4 mL)과 염산(0.7 mL, 35%)을 넣어 녹였다. 이 용액을 0 °C로 유지하고 아질산 소듐 수용액(NaNO<sub>2</sub>, 7.50 mmol)을 천천히 가하며 노란색 고체 침전형성을 관찰하면서 상온에서 30분 더 교반하였다. 상온에서 *N,N*-bis(2-hydroxyethyl) aniline(0.95 g, 95%)을 메탄올(15 mL)에 녹여 반응기 속으로 천천히 주입하고 2시간 교반하였다. 이 용액속에 증류수(50 mL)를 넣고 교반하여 고체를 석출하였다. 실리카겔 크로마토그래피(EA/hex, 2/1)를 통해 물질을 정제하여 중간체 1.07 g(고체, 50%)를 얻었다.

이 중간체 생성물을 tetrahydrofuran(THF, 3 mL)에 녹이고 NaOH 수용액(3.0 M, 2 mL)을 넣어 교반하면서 메탄올(3 mL)

을 넣어 균일용액을 형성시켰다. 반응용액을 50 °C에서 2시간 교반한 후 상온으로 온도를 낮춘 뒤 HCl 수용액(3.0 M, 2.0 mL)을 넣어 중화시켰고 증류수(15 mL)를 넣어 고체를 침전시켰다. 여과지에 거른 고체를 진공오븐(60 °C)에서 건조한 뒤 붉은색 고체 PMR-OH를 0.83 g(전체 42%) 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): δ 8.16 (d, 2 H), 7.82 (m, 4 H), 6.91 (d, 2 H), 3.75 (m, 4 H), 3.65 (m, 4 H), 3.55 (br, 2 H). <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): δ 168.1, 157.1, 152.8, 143.4, 131.9, 131.8, 127.0, 122.5, 114.8, 59.0, 53.5. LC-MS, m/z: 330.12 [M+1].

**발색단 PMR-Acrylate 합성.** PMR-OH(0.82 g, 2.5 mmol)을 dichloromethane(MC, 10 mL)에 녹이고 methacrylic anhydride(94%, 0.91 mL, 5.5 mmol), triethylamine(1.1 mL, 7.5 mmol), 촉매량의 4-dimethylaminopyridine(DMAP, 0.021 g)와 함께 20 °C에서 12시간 교반하였다. 이 용액을 MC(20 mL)로 묽힌 후 물과 소금물로 연속하여 씻고 무수황산나트륨을 넣어 수분을 제거하였다. 용액을 감압 농축한 뒤 실리카겔 크로마토그래피로 정제하여 PMR-Acryl을 0.80 g(69%) 수율로 얻었다. <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): δ 8.15 (d, 2 H), 7.90-7.78 (m, 4 H), 7.00 (d, 2 H), 6.00(s, 2H), 5.62 (s, 2H), 4.32 (m, 4H), 3.39 (m, 4 H), 1.80 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): δ 166.6, 165.4, 155.2, 151.3, 143.1, 135.7, 130.4, 130.1, 126.2, 125.4, 122.0, 112.0, 61.9, 48.8, 17.5.

**발색단 Ph-Acrylate 합성.** 문헌에 알려진 합성법을 통해 합성하였다.<sup>11</sup> 페놀프탈레인(3.18 g, 10.0 mmol), *N*-(hydroxymethyl)acrylamide(1.01 g, 10.0 mmol), phenothiazine(5 mg)을 진한 황산(15 mL)과 함께 교반하였다. 40 °C의 온도조건에서 24시간 반응시킨 후 증류수(200 mL)에 천천히 넣고 교반하여 생성물을 석출하였다. 고체물질을 여과지를 통해 분리하고 실리카겔 크로마토그래피(EA/MC, 1/1)를 통해 순수한 Ph-Acryl 0.37 g(15%)을 얻었다.

**발색단 Rh-Acrylate 합성.** Rhodamine b(2.40 g, 5.0 mmol)와 ethylenediamine(3 mL)을 에탄올(15 mL)에 넣고 12시간 환류하였다. 용액을 상온으로 식힌 후 용매를 저압하에서 제거하고 MC(30 mL)로 녹인 후 물로 두 번(30 mL×2) 씻었다. 얻어진 유기용매 층을 MgSO<sub>4</sub>를 가하여 수분을 제거한 뒤 저압하에서 용매를 제거하여 Rhodamine-amine(Rh-NH<sub>2</sub>)을 2.06 g(85%)을 얻었다. <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.89 (m, 1H), 7.44-7.42 (m, 2H), 7.09-7.04 (m, 1H), 6.42 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 6.37 (s, 2H), 6.26 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 3.32 (q, *J* = 5.7 Hz, 8H), 3.18 (t, *J* = 5.4 Hz, 2H), 2.40 (t, *J* = 5.4 Hz, 2H), 1.30 (s, 2H), 1.15 (t, *J* = 5.7 Hz, 12H). <sup>13</sup>C NMR (67.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 170.1, 153.6, 153.1, 148.9, 133.1, 129.9, 128.2, 123.7, 122.9, 108.1, 103.7, 97.6, 66.5, 44.4, 41.2, 40.0, 12.1.

얻어진 Rh-NH<sub>2</sub>(1.94 g, 4.00 mmol)을 추가 정제 없이 무수 MC(12 mL)에 녹이고 triethylamine(0.67 mL, 4.80 mmol)과 methacrylic anhydride(94%, 0.79 mL, 4.80 mmol)를 넣어 20 °C에서 12시간 교반하였다. 이 용액을 MC(20 mL)로 묽힌 후 물과 소금물로 연속하여 씻고 무수황산나트륨을 넣어 건조하였다. 유기용액을 감압 농축한 뒤 메탄올을 전개용매로 실리카겔 크로마토그래피로 정제하여 Rhodamine-acrylate(Rh-Acryl)을 75%(1.66 g) 수율로 얻었다. <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.86 (m, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.39-7.32 (m, 2H), 7.03-6.96 (m, 1H), 6.37 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 6.33 (s, 2H), 6.19 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 5.73 (s, 1H), 5.24 (s, 1H), 3.38-3.22 (m, 10H), 3.03 (t, 2H), 1.92 (s, 3H), 1.01 (t, *J* = 5.7 Hz, 12H). <sup>13</sup>C NMR (67.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 170.0, 168.1, 153.9, 153.2, 148.5, 139.5, 132.7, 130.3, 128.3, 128.1, 123.8, 122.7, 119.7, 108.2, 104.5, 97.3, 65.7, 44.3, 41.1, 39.9, 18.6. LC-MS, *m/z*: 553.43 [M+1]

**광경화 고분자 필름의 형성.** 1,1,1-Tris(hydroxyl methyl) propane triacrylate(T) (1.00 g), *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate(Am) (0.50 g), methacrylic acid(Ac) (0.50 g)을 클로로포름(2.0 mL)과 함께 혼합하였다. 이 용액에 색소 물질인 PMR-Acryl(0.02 g)과 광경화제인 bis(2,4,6-trimethylbenzyl) phenylphosphine oxide(Irgacure 819) (4 mg)을 넣어 빛이 차단된 조건에서 1시간 동안 교반하였다. 이 용액을 1시간 방치하여 용액에 존재하는 기포를 제거하고 유리 또는 사파이어 기판(10 mm×50 mm) 위에 회전 성형하여 박막(두께 100~150 nm)을 만들었다. 질소 조건 하에서 자외선(Hg lamp, 100 mW/cm<sup>2</sup>)을 5분간 조사하여 박막을 경화시켰고 광경화 고분자 필름 F-P3을 만들었다. 같은 방법으로 Ac/Am 무게비를 50/0, 35/15, 15/35, 0/50로 조절하여 각각 F-P1, F-P2, F-P4, F-P5의 박막을 만들었다. 유사하게 색소물질을 Ph-Acryl (0.04 g)을 사용하고 Ac/Am 무게비가 50/0, 35/15, 25/25, 0/50으로 하여 F-Ph1, F-Ph2, F-Ph3, F-Ph4의 박막을 만들었다. 색소물질 Rh-Acryl(0.04 g)을 넣고 Ac/Am 무게비가 각각 50/

0, 25/25, 0/50로 필름 F-Rh1, F-Rh2, F-Rh3을 만들었다 (Figure 1).

**F-P 고분자 필름의 변색 실험.** 진한 염산 수용액을 에탄올로 묽혀 0.010 M의 에탄올 용액을 만들어 50 mL 비이커에 절반을 채웠다. 이 용액에 F-P1~5의 필름을 각각 담근 뒤 일정한 시간에 맞춰 필름을 꺼내어 상온에서 30분간 건조하였다.

**F-Ph 고분자 필름의 변색 실험.** NaOH 고체를 에탄올에 녹여 0.010 M의 에탄올 용액을 만들고 50 mL 비이커에 절반을 채운다. 이 용액에 F-Ph1~4의 필름을 각각 1시간 동안 담근 뒤 꺼내어 상온에서 30분간 건조하였다.

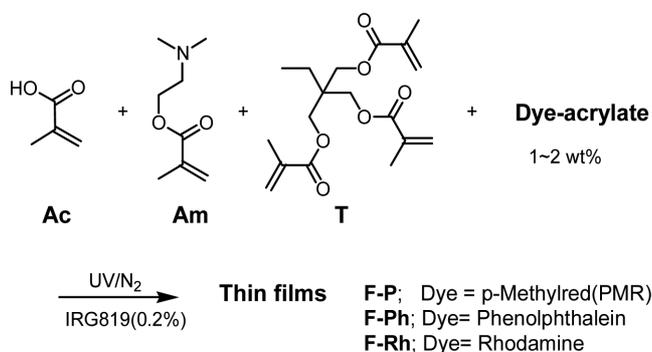
**F-Rh 고분자 필름의 변색 실험.** Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(1.85 g)을 에탄올(100 mL)에 녹여 0.050 M의 Cu(II) 에탄올 용액을 만들었다. 50 mL 비이커에 절반을 채우고 F-Rh1~3의 필름을 넣어 각각 일정한 시간 동안 유지한 뒤 꺼내어 상온에서 30분간 건조하였다.

## 결과 및 토론

이온이동 연구에 필요한 3가지 발색단(PMR-Acryl, Ph-Acryl, Rh-Acryl)을 선정하였고 고분자 박막을 위한 단분자 유도체 합성은 Figure 2에 기술하였다. 수소이온 농도에 민감한 색소인 *para*-methylred(PMR) 구조에 광경화 반응을 위한 아크릴 작용기를 도입하기 위하여 *N,N*-bis(2-hydroxyethyl) aniline을 출발물질로 ethyl *p*-aminobenzoate를 아조결합시켜 PMR-OH를 합성하였다. 이 물질을 methacrylic anhydride와 반응시켜 diacrylate 구조의 PMR-Acryl을 얻었다.

페놀프탈레인에 광경화 반응을 위한 아크릴작용기 도입은 간단히 페놀기의 OH에 반응시킬 수 있다. 그러나 페놀프탈레인으로부터 pH에 따른 색상 변화가 OH의 수소 탈착을 통해 일어나기 때문에 바람직한 방법이 될 수 없다. H. Ritter 그룹에서 발표된 도입방법을 따라 아크릴 아마이드를 도입하였다.<sup>11</sup> 진한 황산에 녹인 페놀프탈레인에 *N*-(hydroxymethyl)acrylamide을 넣어 두 분자의 아크릴그룹이 결합된 Ph-Acryl을 얻었다. 염기성 용액에서 색상변화가 명확한 페놀프탈레인 특성상 에스테르 그룹의 가수 분해가 촉진될 가능성이 있기 때문에 아크릴 아마이드 그룹의 도입은 박막 안정성을 높일 수 있는 바람직한 구조라고 판단된다. 이 물질의 합성은 페놀그룹에 친전자성 치환반응을 통해 진행되지만 강산의 반응조건에서 부산물로서 과량의 고분자성 생성물이 발생되기 때문에 최종 생성물은 15%의 낮은 수율로 분리되었다.

로다민의 아크릴 유도체 형성반응은 아민그룹과 산촉매가 반응하여 기대되는 친전자성 치환반응 생성물을 얻기 힘들기 때문에 고리열림 구조에서 카복시산 그룹을 활용한 유도체 형성을 진행하였다. Rhodamine b와 과량의 ethylenediamine



**Figure 1.** Formation of UV-acrylic polymer films containing each dye.

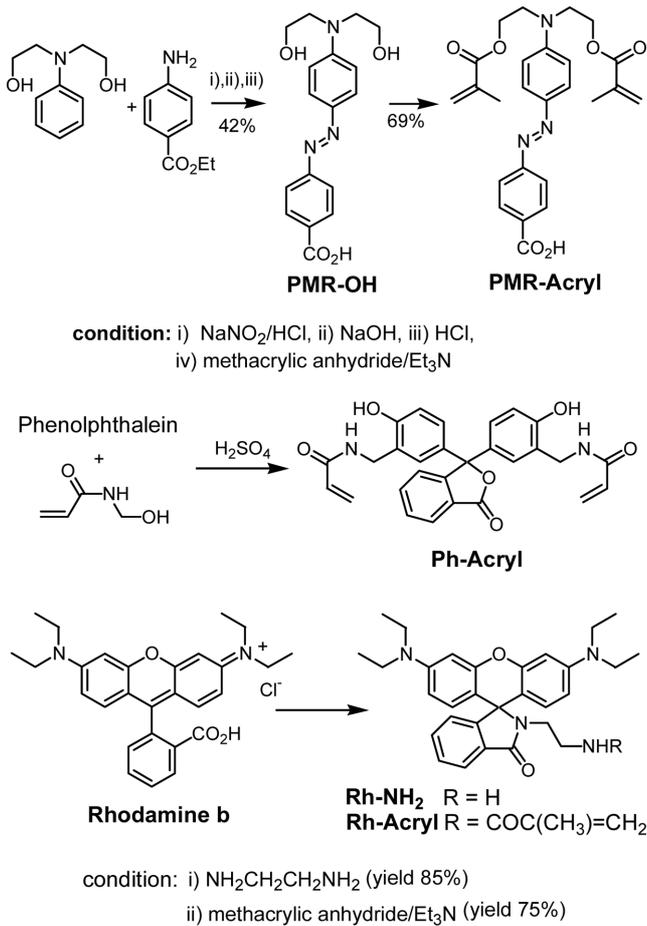


Figure 2. Synthesis of dye-acrylates.

을 고온 반응시켜 Rh-NH<sub>2</sub>를 얻고 methacrylic anhydride와 반응시켜 최종물질 Rh-Acryl을 합성하였다. Rh-NH<sub>2</sub>와 Rh-Acryl는 용액에서 무색으로 관찰된다. 이것은 분자구조에서 아마이드 고리가 닫힌 안정된 락탐 구조를 유지하기 때문에 열린 구조의 로다민 광흡수와 발광특성이 모두 사라지기 때문이다.<sup>14</sup>

PMR은 산과 반응하여 용액에서 평형반응을 이루고 pH=3~4에서 변색을 하는 산염기 지시약으로 활용되고 있다.<sup>12</sup> Ortho-methylred(OMR)에 비해 낮은 pH 변색 특성을 갖는 PMR은 더 높은 수소이온 농도의 존재를 감지할 수 있다. Figure 3에 비교된 흡수스펙트럼은 명확한 구조변화의 결과를 보여주고 있으며, 가시광선에서 최대흡수 파장의 차이로 인해 용액 색상변화를 쉽게 인지할 수도 있다. 이러한 결과를 바탕으로 고분자 박막에서 수소이온의 이동증거로 색소의 색상변화를 관찰하고자 하였다. 아크릴 작용기를 갖는 여러 단분자 혼합물에 광촉매를 첨가하고 유리기판에 도포한 뒤 자외선을 쬐어 고분자 박막을 제조하였다. 두 가지 서로 다른 특성의 단분자 dimethylaminoethyl methacrylate(Am)와 methacrylic acid (Ac)의 무게비를 달리하여 5개의 단분자 혼합물을 제조하였

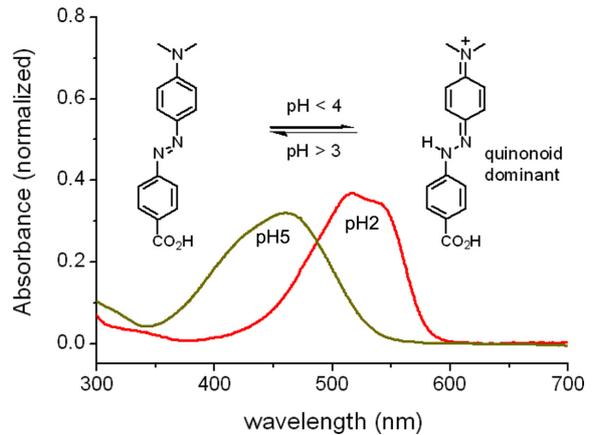


Figure 3. Color transition of PMR in pH solution.

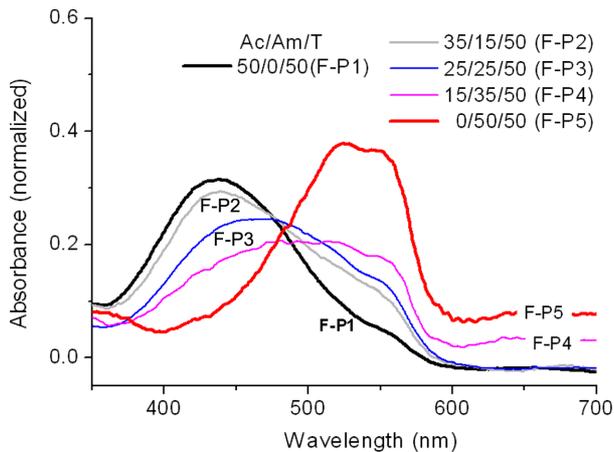
다. 박막의 안정성을 높이기 위해 모든 박막형성에서 1,1,1-tris(hydroxyl methyl)propane triacrylate(T)을 무게비로 50%의 함량을 갖도록 단분자 혼합물 조성을 조절하였다. Table 1에 여러 고분자 필름의 조성을 정리하였다. 각각의 단분자 혼합물에 PMR-Acryl을 1% 포함시켜 얻은 고분자 필름은 PMR이 단단히 화학결합되어 있고 색소물질은 필름 내부와 표면에 균일하게 분포하고 있는 것으로 예상된다. 광경화된 고분자 필름 F-P1을 0.01 M의 염산 용액에 넣었을 때 어떠한 색상 변화도 관찰되지 않았고 흡수 스펙트럼 측정에서도 용액 처리 전후 동일한 스펙트럼을 보여주었다. 그러나 F-P3의 경우 3분 이내에 필름의 색상 변화가 나타났고 흡수 스펙트럼에서도 뚜렷한 변화가 관찰되었다. Figure 4에서 F-P3은 F-P1에 비해 넓은 흡수 스펙트럼을 갖는다. 단분자 조성이 다른 5개의 필름을 비교하기 위하여 산용액 처리 시간을 5분으로 일치시키고 얻어진 필름의 흡수를 측정하였다. 단분자 Am의 함량이 증가될수록 빠른 색상 변화가 관찰되었고 Am이 50% 함량된 F-P5의 경우 산처리 전의 흡수영역과 명확히 다른 흡수 스펙트럼이 나타났다. 이러한 흡수 영역 변화는 Figure 3에서 보여준 PMR과 quinonoid PMR 관계와 유사한 특성을 보임으로써 고분자 필름에 수소이온의 침투를 명확하게 하였다. 더욱이 필름을 통한 스펙트럼 측정에서 F-P5의 경우 필름 표면뿐 아니라 내부 전체 색소물질의 흡수가 완전히 변화되었음을 보여주었다. 이는 수소 이온의 이동이 필름 내부 영역까지 빠르게 진행되고 있음을 증명한다. F-P3과 F-P4의 경우 흡수영역이 PMR의 변화된 영역과 변화되지 않은 두 부분을 동시에 보여줌으로써 이 경우 색상 변화는 수소이온이 표면에 가까운 영역까지만 침투된 것으로 판단된다. 결과적으로 수소이온의 침투를 원활히 하기 위해 단분자 Am 즉 필름내 아민그룹의 존재가 중요한 역할을 하였음을 알 수 있다. F-P5 필름을 사용하여 색상변화의 가역성을 조사하였다. 산용액을 3분간 처리한 필름을 다시 증류수에 5분간 씻은 후 산 용액을 3분간 처리하는 과정을 반복 진행하였다. 50번의

**Table 1. Monomer Composition of Polymer Films and Exposed Time to an Ionic Solution**

Entry	Monomer composition (weight ratio,%)			Dye content	Exposed time, ionic solution <sup>a</sup>	Polymer films <sup>b</sup>
	Ac	Am	T			
1	50	0	50	PMR-Acryl, 1%	5 min, [H <sup>+</sup> ]=1.0*10 <sup>-2</sup> M	F-P1
2	35	15	50			F-P2
3	25	25	50			F-P3
4	15	35	50			F-P4
5	0	50	50			F-P5
6	50	0	50	Ph-Acryl, 2%	60 min, [OH <sup>-</sup> ]=1.0*10 <sup>-2</sup> M	F-Ph1
7	35	15	50			F-Ph2
8	25	25	50			F-Ph3
9	0	50	50			F-Ph4
10	50	0	50	Rh-Acryl, 2%	12 h, [Cu <sup>2+</sup> ]=5.0*10 <sup>-2</sup> M	F-Rh1
11	25	25	50			F-Rh2
12	0	50	50			F-Rh3

<sup>a</sup>Ethanol solutions of HCl, NaOH and Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> were used.

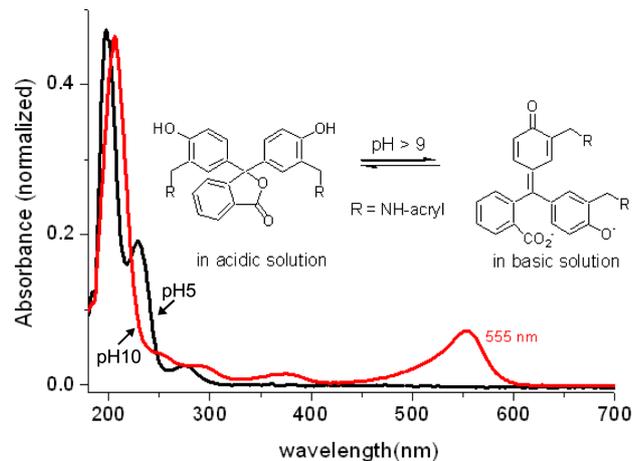
<sup>b</sup>UV-films were prepared with a thickness of 100~150 μm using a photoinitiator, IRG819 (0.2%), under UV-illumination (Hg).



**Figure 4.** Monomer composition and color transition of PMR-polymer films susceptible to proton in an acidic solution.

반복과정에서도 필름은 매우 안정하였고 변색특성을 정확히 보여줌으로써 빠르고 가역적인 수소이온의 이동을 관찰하였다.

단분자 Ph-Acryl을 2% 함량으로 만들어진 고분자 박막 F-Ph1~4을 PMR 포함 박막제조와 동일한 방법으로 만들었다. 단분자 함량에 따른 제조된 박막의 조성비는 Table 1에 정리하였다. Figure 5에 나타난 것처럼 페놀프탈레인은 염기성 수용액에서 555 nm의 강한 중심 흡수띠를 보이기 때문에 이 특성을 이용하여 OH<sup>-</sup> 이온의 박막 침투 현상을 관찰하였다. 얻어진 박막을 0.01 M의 NaOH 용액에 1시간 처리한 결과를 관찰하였다. 산성 용액에서 페놀프탈레인은 가시광선 영역에서 거의 흡수하지 않음으로써 무색이다. 따라서 Ph-Acryl을

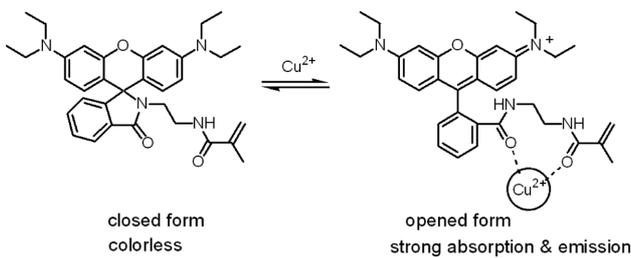


**Figure 5.** Color transition of phenolphthalein in pH solution.

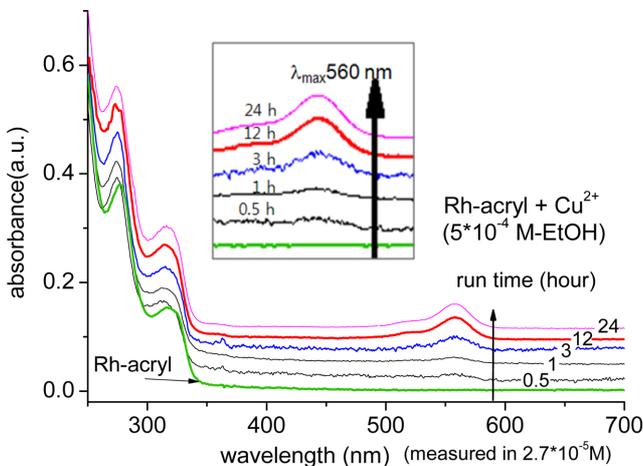
포함한 필름은 모두 무색으로 관찰되었다. 4개의 필름 F-Ph1, F-Ph2, F-Ph3, F-Ph4에 염기성 용액을 처리하여 분석한 결과 560 nm 부근의 흡광도가 순차적으로 증가하였다. 모든 필름에서 560 nm 부근의 흡광도가 나타났지만 Ac 함량이 높은 F-Ph1의 경우 가장 강한 흡수를 보였고 Ac를 포함하지 않은 Am과 T의 단분자 조성만을 갖는 F-Ph4의 경우 가장 약한 흡수를 보였다. 또한 F-Ph2와 F-Ph3의 흡수 정도는 F-Ph4 보다는 강하게 나타났다. 이로부터 OH<sup>-</sup> 이온의 이동에 카르복실산 작용기의 존재가 매우 중요한 역할을 하는 것으로 판단되고 Ac의 함량이 높을수록 OH<sup>-</sup> 이동에 더 유리한 환경을 제공한다고 여겨진다. Ph-Acryl의 경우 무색으로 용액처리 후

필름 내부로 수산기가 완전히 이동하였는지를 광흡수 분석으로 판단하기는 어렵지만, 조성에 따른 흡광도 증가 현상과 1시간의 충분한 처리 시간으로 인해 내부로 침투되고 있음을 예상할 수 있다.

고분자 필름을 사용하여 구리 양이온 검출 연구를 하고자 적합한 필름조성 연구를 하였다. Rhodamine b를 이용한 구리이온의 선택적 검출연구는 이미 많이 보고되어 있다. 로다민의 락탐구조는 특정 가시광선 영역에서 색상을 보이지 않는데 비해, 구리이온이 배위되었을 때 락탐의 고리열림 반응이 일어난다. 고리열림 구조는 강한 발광특성을 보이기 때문에 구리이온 검출을 효과적으로 할 수 있다. 그러나 로다민 락탐구조의 구리이온 배위는 느리게 일어나기 때문에 부가적인 배위자로 아민치환체, polyether, 카복실산 작용기 등이 요구된다.<sup>13,14</sup> Rh-Acryl은 카르보닐 그룹의 참여로 Cu(II)에 의한 고리열림 반응이 Figure 6에서 보인 것처럼 일어나지만 비교적 느리게 진행되었다. Figure 7은 Rh-Acryl과 Cu(II)을 1/1 당량비로 반응시킨 후 시간별로 용액의 흡수 스펙트럼을 관찰한 결과를 보여준다. 20 °C 묽은 용액(500 mM)에서 반응은 매우 천천히 진행하였다. 구리이온 결합에 의한 로다민(Rh-Acryl)의 고리열림 반응으로 특징적인 560 nm의 흡수를



**Figure 6.** Cu(II)-mediated ring opening reaction of rhodamine analogue.

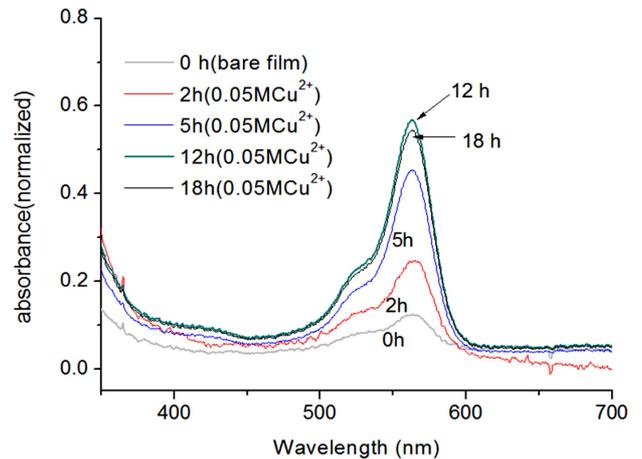


**Figure 7.** Comparison of absorption spectra resulted from a reaction of Rh-Acryl and Cu(II) in ethanol.

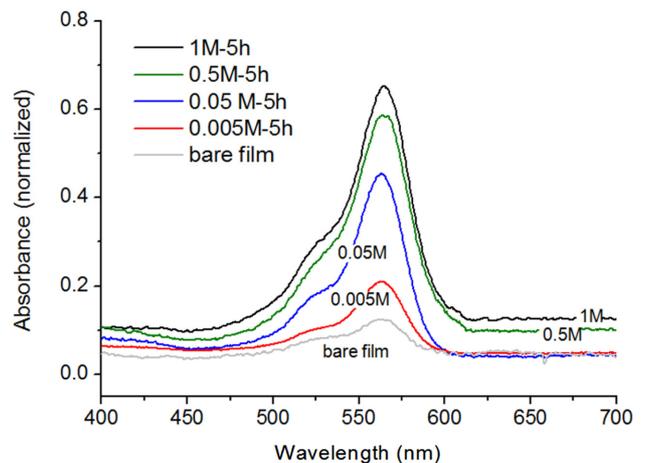
반응 시간에 따라 비교하였다. 흡수 밴드의 위치는 시간에 따라 변화되지 않았고 흡수 정도는 12시간까지 서서히 증가한 후 최대값에 도달하였다. 농도가 높을 경우 반응은 빠르게 일어나지만 구리이온 검출이라는 목적에 맞게 묽은 용액에서 실험을 진행하였다.

Rh-Acryl을 2% 포함하는 여러 고분자 필름을 만들었다. Cu(II)의 배위에 매우 효과적인 카르복실산 그룹을 갖는 Ac의 양을 조절하였고 단분자 혼합물 조성이 50/0/50, 25/25/50, 0/50/50(Ac/Am/T)의 비로 조절된 고분자 필름 F-Rh1, F-Rh2, F-Rh3을 각각 만들었다. 얻어진 고분자 필름을 묽은 Cu(II) 용액으로 처리한 결과 F-Rh1을 제외한 다른 필름에서는 색상의 변화가 나타나지 않았다. 이로부터 Cu(II)이온의 배위와 전달에 있어 Ac가 Am보다 효과적이라는 결론을 얻었다.

고분자 필름 F-Rh1을 사용하여 0.05 M의 Cu(II) 용액에 접



**Figure 8.** Absorption spectrum of a film (F-Rh1) treated with Cu(II) solution for several hours.



**Figure 9.** Absorption spectrum of a film (F-Rh1) treated with several Cu(II) concentrations.

측시킨 후 시간별로 흡광도를 측정하였다. Figure 8에서 563 nm 파장에서 나타나는 강한 흡수가 12시간까지 지속적으로 상승하였다. 이로부터 필름의 내부까지 구리이온의 침투가 서서히 진행되고 있음을 알 수 있다. 구리이온의 농도에 따라 필름의 반응 정도를 Figure 9에 도시하였다. 4가지 용액에 F-Rh1을 5시간 동안 용액과 접촉시켰다. 용액의 농도가 상승할수록 흡광도가 증가하였고 0.5 M과 1.0 M의 차이는 거의 관찰되지 않았다. 용액을 처리하지 않은 F-Rh1(bare film)의 흡광도가 563 nm에서 약간 관찰되는 것은 물질을 만드는 과정에서 포함된 금속이온 불순물에 의한 고리열림 현상에 기인된 것으로 추정된다.

Cu(II)가 배위되었음을 의미하는 또 다른 증거로 발광 특성을 측정하였다. Rh-Acryl의 용액을 과량의 Cu(II)와 12시간 반응한 용액을 사용하여 발광스펙트럼을 얻었다. 파장 520 nm의 빛을 용액에 입사시켰을 때 중심파장 579 nm의 강한 발광이 관찰되었다. 시판되는 로다민 6G를 표준물질(양자효율 0.95)로 사용한 결과 에탄올에서 양자효율이 약 0.4로 측정되었다. 고분자 필름 F-Rh1을 12시간 Cu(II)용액에 접촉시킨 후 520 nm 빛을 가하여 발광스펙트럼을 얻었다. Figure 10의 발광스펙트럼에서 필름의 경우 입사광의 산란으로 입사광 밴드

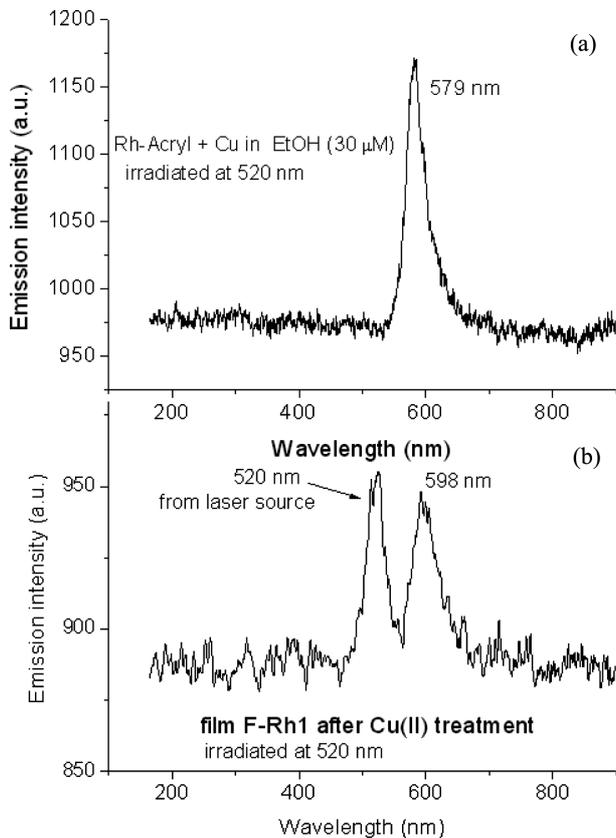


Figure 10. Emission spectra of Cu(II) treated Rh-Acryl solution (a); film (F-Rh1) (b).

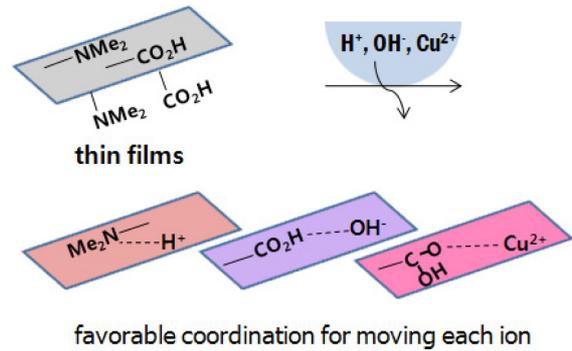


Figure 11. A proposed mechanism for favorable ion transfer in the films.

가 일부 관찰되었으나 598 nm에서 발광밴드가 관찰되었다. 용액과 비교하여 중심파장이 약 20 nm 이동하였으나 뚜렷한 발광이 관찰되어 구리이온의 이동을 명확히 증명할 수 있었다. 아민기와 카르복실산을 갖는 필름에서 수소이온, 수산화이온, 구리이온이 가장 적절한 상호작용을 통해 필름 내로 이동될 수 있음을 Figure 11에서 설명하였다.

## 결론

고분자 필름을 통한 이온이동에 적합한 아크릴 단분자 조성에 대한 고찰을 하였다. 수소 양이온의 이동은 고분자내 아민기의 역할로 빠르게 진행되었고 수산기 음이온은 고분자에 결합된 카르복실산 작용기에 의해 이동속도가 증가되었다. 이러한 결과는 필름내에 도입된 *p*-methylred와 페놀프탈레인 유도체에 의해 확인되었다. 발색단 물질의 광학적 특성 변화로부터 이온이동이 필름 표면뿐 아니라 내부를 포함한 전 영역에서 진행되고 있음을 발견하였다. 필름에 카르복실산의 함량이 증가될수록 Cu(II)의 이동이 잘 진행되었다. 필름 내부로 구리이온의 이동은 로다민과 구리이온의 결합으로 발생하는 흡광도 변화와 발광특성을 통해 확인하였다. 필름내 물질 조성에 따라 특정 이온을 이동시킬 수 있는 결과는 이온의 선택적 검출, 화학전지, 이온분리 등 다양하게 활용될 수 있다.

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

## 참고문헌

1. Y. Liu, S. Liu, J. Lin, D. Wang, V. Jain, R. Montazami, J. R. Heflin, J. Li, L. Madsen, and Q. M. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 223503 (2010).
2. Y. Bahramzadeh and M. Shahinpoor, *Soft Robotics*, **1**, 38 (2014).
3. O. Knopfmacher, M. L. Hammock, A. L. Appleton, G. Schwartz, J. Mei, T. Lei, J. Pei, and Z. Bao, *Nat. Commun.*, **5**, 2954 (2014).

4. S. Koneshan, J. C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell, and S. H. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4193 (1998).
5. Y. Yang, A. J. Mijalis, H. Fu, C. Agosto, K. J. Tan, D. Batteas, and D. E. Bergbreiter, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 7378 (2012).
6. H. S. Yim, C. E. Kibbey, S. C. Ma, D. M. Kliza, D. Liu, S. B. Park, C. E. Torre, and M. E. Meyerhoff, *Biosens. Bioelectron.*, **8**, 1 (1993).
7. P. Kurzweil, *Sensors*, **9**, 4955 (2009).
8. E. Quartarone, P. Mustarelli, and A. Magistris, *Solid State Ionics*, **110**, 1 (1998).
9. X. Zhang, Y. Guan, and Y. Zhang, *Biomacromolecules*, **13**, 92 (2012).
10. S. Jurmanovic, S. Kordic, M. D. Steinberg, and I. M. Steinberg, *Thin Solid Films*, **518**, 2234 (2010).
11. C. Fleischmann, J. Cheng, M. Tabatabai, and H. Ritter, *Macromolecules*, **45**, 5343 (2012).
12. B. Jang, S. Y. Kim, and J. Y. Do, *Dyes Pigm.*, **94**, 217 (2012).
13. X. Zhang, Y. Shiraishi, and T. Hirai, *Org. Lett.*, **9**, 5039 (2007).
14. K. Ghosh, T. Sarkar, and A. Majumdar, *Tetrahedron Lett.*, **54**, 6464 (2013).