

폴리다이아세틸렌-폴리다이메틸실록산 기반의 클로로포름 검출센서

박인성*** · 박동훈* · 김종만*†

*한양대학교 공과대학 화학공학과, **LG하우시스 연구소
(2016년 5월 2일 접수, 2016년 6월 2일 수정, 2016년 6월 4일 채택)

Development of Polydiacetylene-Polydimethylsiloxane Based Chloroform Sensor

In Sung Park***, Dong-Hoon Park*, and Jong-Man Kim*†

**Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea*

***R&D Center, LG Hausys, Anyang, Gyeonggi-do 14116, Korea*

(Received May 2, 2016; Revised June 2, 2016; Accepted June 4, 2016)

초록: 본 연구에서는 용매변색성을 지니는 폴리다이아세틸렌(polydiacetylene, PDA)을 중합하여 이를 함유한 폴리다이메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 기반의 필름센서를 개발하였으며 이를 이용하여 클로로포름에서의 용매 변색을 확인하였다. 다이아세틸렌(diacetylene, DA) 단량체인 2-methoxyethyl pentacos-10,12-dienoate(PCDA-EGME)를 합성하고 저온에서 254 nm UV를 조사하여 PDA를 광 중합한 후, 이를 PDMS에 내포시켜 필름 센서를 제조하였다. 필름형 센서는 적색($\lambda_{\max}=545$ nm)을 띠고 있으며, 센서를 클로로포름에 노출시키면 황색($\lambda_{\max}=477$ nm)으로 변하는 것을 관찰하였다. 총 19 종의 용매 중 클로로포름에서 선택적으로 변색이 발생하였으며 이를 이미지 분석을 통해 CMYK 중 yellow, magenta 값을 추출하여 차이 값을 분석하였다.

Abstract: In this study, we have developed a solvatochromic polydiacetylene(PDA)-embedded polydimethylsiloxane (PDMS) film-type sensor for selective colorimetric detection of chloroform. PDA-PDMS film was readily fabricated by mixing PDA which was derived from 2-methoxyethyl pentacos-10,12-dienoate (PCDA-EGME) and PDMS precursor. The PDA embedded PDMS film displayed a red ($\lambda_{\max}=545$ nm) to yellow ($\lambda_{\max}=477$ nm) colorimetric transition upon exposure to chloroform. The film-type sensor was found to be selective for chloroform among 19 common solvents.

Keywords: polydiacetylene, polydimethylsiloxane, solvatochromism, sensor, chloroform.

서 론

공액고분자(conjugated polymer)는 고분자 주사슬에 이중 또는 삼중결합이 단일결합과 교대로 존재하며 공명 구조를 지니는 고분자로 전자 소재, 화학 센서 등에 응용되고 있다.¹⁻⁴ 이러한 공액고분자는 주변 분위기에 따라 고분자 주사슬에서 공명 길이의 변화가 야기되어 색, 형광, 전기 전도도 등이 변하는 특성이 있어 이를 이용하여 목표물질을 검출하는 알고리즘을 통해 최근 다양한 센서 소재분야에서 사용되고 있다. 주로 목표 물질을 검출하기 위해서 고분자 주사슬에 수용체를 연결하거나 목표물질에 의해 형질이 변하는 구조체를 내포하는 등의 다양한 접근으로 공액고분자 센서시스템이 개발되고 있다.⁵⁻⁷

폴리다이아세틸렌(polydiacetylene, PDA)은 주사슬에 이중

-삼중결합이 교차로 이루어진 공액고분자로 단량체를 배향하여 diyne 그룹을 연속 배열한 후 자외선 또는 감마선을 조사하여 중합한다. 중합된 PDA는 일반적으로 청색을 띠며 화학적, 물리적 자극에 의하여 적색 또는 황색으로 색변이 현상이 발생한다. 이는 PDA 고분자 주사슬에서 공명 길이의 변화에 의한 것으로 분광 분석, 라만 분석, DFT 계산 등의 연구로 확인할 수 있다. PDA는 분위기에 의해 청색, 적색 황색 총 3색을 띠 수 있어 센서재료로서 우수한 장점을 지니고 있다.⁸⁻¹⁰

용매변색성(solvatochromism)은 PDA의 주요 특성으로 이를 이용한 용매 구별 센서 시스템이 많은 연구진들을 통하여 개발되고 있다. PDA가 특정 용매에 노출되면 PDA의 가지 구조에 변화를 끼치고 이에 의해 고분자 주사슬의 공명구조를 뒤트리게 하여 PDA는 단파장의 빛을 흡수하게 되어 청색에서 적색 또는 황색으로 색변이를 발생시킨다. 하지만, 특정 용매에 선택적으로 변색성이 발견되는 PDA 구조는 거의 찾아보기 어렵기 때문에 주로 주성분 분석(principle component analysis, PCA)을 통한 판별이나 고분자 지지체의 형태 및 구

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jmk@hanyang.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

조 시스템을 이용한 protective layer approach 법이 연구되고 있다.¹¹⁻¹⁴

본 연구에서 고분자 구조체로 사용된 폴리다이메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS)은 성형이 쉽고 투명하며 값이 저렴하여 화학, 생물, 기계 등 다양한 분야에서 지지체, 금형(mold), 전사(patterning) 등의 재료로 사용된다.^{15,16} 또한 구조가 유동적이며 저 분자량 유기 물질들이 투과 및 흡수되는 특성을 지니고 있어 센서의 구조체로 적용되고 있다. 최근 본 연구진은 화학물질을 검출할 수 있는 센서재료를 PDMS에 내포시켜 염산가스, 1차 아민을 검출하거나, 탄화수소의 길이를 구별하는 연구를 보고하였다.¹⁷⁻¹⁹ 이러한 PDMS 센서들의 검출 메커니즘은 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 첫 번째는 검출 물질이 PDMS 고분자 내에 흡수되어 내부에 존재하던 센서물질과 반응하는 방법이며, 이때 PDMS 사슬 사이에서 검출물질-센서물질간 반응이 발생하여 효과적으로 물질을 검출할 수 있다. 두 번째는 물리변색성 물질을 센서물질로 사용하여 화학물질에 의한 PDMS의 팽윤성을 이용하는 방법이며 이 메커니즘을 적용하여 본 연구진은 분석기기로만 분석이 가능했던 C5-C13의 포화 탄화수소를 시각적으로 구별하는 연구를 보고하였다.¹⁹

본 연구에서는 클로로포름에 대하여 용매변색성을 지니는 PDA를 개발하기 위하여 머리부분에 분자결합 작용기가 없는 PCDA-EGME를 합성하고 고체상태 고분자화를 통하여 poly(PCDA-EGME)를 중합하였다. 또한 이를 PDMS에 내포시킨 필름 센서(PDA-PDMS)를 제조한 후, 클로로포름 외 18개 유기용매들의 노출 시 나타나는 센서의 용매변색성에 관하여 분석하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서 사용한 유기 용매와 2-methoxyethanol, 4-(dimethylamino)pyridine은 Sigma-Aldrich 사에서 구입하였고 1-ethyl-3-(3-(dimethylamino)propyl)carbodiimide는 TCI 사에서 구입하였으며 10,12-pentacosadiynoic acid는 GFS-Chemicals 사에서 구입하였다. 클로로포름 센서의 고분자 지지체(matrix)로 사용된 폴리다이메틸실록산(SYLGARD® 184 silicone elastomer base 및 curing agent)은 Dow Corning 사에서 구입하였다.

분석. 합성 및 중합 생성물들의 구조는 Varian사의 Unity-Inova(300 MHz)와 Premium COMPACT NMR Magnet System(150 MHz)을 사용하여 분석하였고, 자외선 및 가시광선 분광 분석은 Agilent 사의 8453 UV-Vis spectrophotometer를 사용하였다. 폴리아세틸렌 중합 시 사용되는 냉각기는 펠티어(peltier) 기반으로 본 연구실이 제작하였다.

2-Methoxyethyl pentacos-10,12-diyanoate(PCDA-EGME)의 합성: 상온에서 질소 분위기 하의 둥근 플라스크에 테트

라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF) 20 mL을 넣고 10,12-pentacosadiynoic acid(PCDA) 1 g (2.66 mmol), 1-ethyl-3-(3-(dimethylamino) propyl)carbodiimide 1 g (5.34 mmol), 2-methoxyethanol 2.1 mL, (26.7 mmol)을 용해시킨 후, 4-(dimethylamino)pyridine 30 mg을 첨가하여 완전히 용해시킨 뒤 12시간 동안 교반하였다. 얇은층 크로마토그래피를 이용하여 반응 종결을 확인한 후 감압증류기를 사용하여 플라스크내의 테트라히드로푸란을 제거하였다. 플라스크 내에 남아 있는 고체상에 헥산(hexane) 100 mL과 염수 300 mL를 넣고 분별깔대기를 사용하여 유기층만 분리한 후 황산마그네슘으로 유기층 내의 수분을 제거하였다. 감압필터를 사용하여 유기층만 분리하고 감압증류기를 사용하여 농축한 후 이를 컬럼 크로마토그래피(헥산:초산 에틸=20:1)를 이용하여 생성물 1 g을 87%의 수율로 얻었다.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.23 (2H, m), 3.56 (2H, m), 3.40 (3H, s), 2.34 (2H, t, J = 7 Hz), 2.24 (4H, t, J = 7 Hz), 1.62 (2H, q, J = 7 Hz), 1.56-1.46 (4H, m), 1.41-1.26 (26H, m), 0.88 (3H, t, J = 7 Hz), 0.88 (3H, t, J = 7 Hz). ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 174.0, 77.7, 77.6, 70.7, 65.4, 65.3, 63.4, 59.1, 34.3, 32.1, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.2, 29.2, 29.2, 29.0, 29.0, 28.9, 28.5, 28.4, 25.0, 22.8, 19.3, 19.3, 14.3.

Poly(2-methoxyethyl pentacos-10,12-diyanoate) (Poly(PCDA-EGME))의 중합: PCDA-EGME 700 mg을 펠티어 냉각장치(-5 °C) 위에서 자외선(254 nm, 1 mW/cm²)을 조사하며 1시간 동안 갈아주었다. 광중합을 완료한 후 잔유물을 초산 에틸을 사용하여 녹지 않는 폴리다이아세틸렌과 중합이 되지 않은 단량체 상태의 PCDA-EGME 220 mg을 솜필터를 사용하여 분리하였다. 분리된 적색 고분자를 뜨거운 클로로포름을 사용하여 3번 추출하여 337 mg을 48%의 수율로 얻었다.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.22 (2H, t, J = 4.4 Hz), 3.59 (2H, t, J = 4.6 Hz), 3.38 (3H, s), 2.47 (2H, br), 2.34 (3H, t, J = 7.3 Hz), 1.61 (7H, br), 1.42-1.18 (27H, m), 0.88 (3H, t, J = 6.8 Hz). ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 173.7, 70.5, 63.2, 58.9, 34.2, 31.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 28.7, 24.9, 22.7, 14.1.

PDA-PDMS 필름 센서 제조. Poly(PCDA-EGME) 20 mg을 클로로포름 5 mL에 용해시켜 PDA용액을 제조하였다. SYLGARD® 184 고분자 부분 20 g에 제조한 PDA 용액을 넣은 후 적색이 균일하게 분포할 때까지 강하게 혼련하고 SYLGARD® 184 경화제 부분 2 g을 넣은 뒤 다시 혼련하였다. 혼합된 용액을 진공 챔버에 1시간 동안 넣어 클로로포름 및 기포를 제거하였다. 기포 제거 후에 혼합된 용액을 페트리 접시(12.5×12.5 cm)에 균일하게 분포시키고 평평한 곳에 두어 상온(25 °C)에서 2일 동안 경화하여 두께 0.95 mm의 필름 센서를 제조하였다.

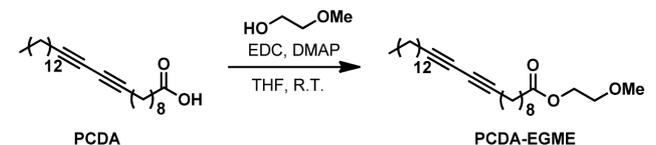
결과 및 토론

본 연구에서 사용된 2-methoxyethyl pentacosanoic acid (PCDA-EGME)는 일반적으로 보고된 다이아세틸렌(diacetylene, DA) 단량체(구조에 π - π stacking을 하는 방향족 고리화합물이나 수소결합을 하는 작용기 등이 포함된 단량체)와 다르게 에스터 그룹을 지니고 있어 분자간 결합을 유발하는 그룹이 없다. 이러한 종류의 단량체들은 상온에서 액체상태로 존재하면서 단량체가 자가조립 상태를 이루지 못하여 자외선을 조사하여도 광중합이 진행되지 않으나, 0 °C 이하의 저온에서는 van der Waals 힘에 의해 자가 조립되며 자외선에 의해 청색의 PDA로 중합된다.^{20,21}

PCDA-EGME는 THF 용매 하에서 10,12-pentacosadiynoic acid와 methoxy-ethanol의 EDC 에스터화(esterification) 반응을 통하여 87%의 높은 수율로 투명한 액체 상태의 단량체를 합성하였으며, 화합물의 구조는 ¹H NMR과 ¹³C NMR을 이용하여 분석하였다(Scheme 1). PDA는 고체상의 DA에 감마선을 조사하여 중합하면 대량으로 중합이 가능하지만 PCDA-EGME 같은 액상 DA 단량체의 경우 감마선 조사 시 냉각상태를 유지하는 것이 불가능하다. 본 연구진은 펠티어 냉각장치를 사용하여 -5 °C 조건을 만들어서 단량체를 고체상태로 유지하였고 자외선을 조사하며 1시간 동안 갈아주었다. 생성된 PDA를 정제하여 미 반응 단량체 32%를 분리하였으며 48% 수율로 poly(PCDA-EGME)를 확보하고 ¹H NMR과 ¹³C NMR을 이용하여 분석하였다.

PDA-PDMS 필름 센서를 제조하기 위해 poly(PCDA-EGME)을 클로로포름에 녹여 용액을 제조하고 PDMS elastomer base에 첨가하였다. 이를 강하게 혼련하면 PDA가 PDMS 내에 균일하게 분포하는 동시에 클로로포름이 증발하면서 적색의 PDA-PDMS 혼합물을 얻을 수 있다. 혼합물에 PDMS 경화제를 첨가하여 다시 혼련한 후, 이를 상온에서 이틀간 경화시켜 적색의 PDA-PDMS 센서 필름을 제조하였다(Figure 1).

PDA-PDMS 센서 필름은 형틀에 따라서 두께 및 형상을 조절할 수 있으며 신축성을 지니고 있다. Figure 2에 나타내었듯이, 자외선 및 가시광선 분광법을 사용하여 클로로포름 노출 전후를 측정해보면 노출 전의 적색의 PDA-PDMS 필름을 측정하였을 때 545 nm에서 최대 흡수파장(λ_{max})을 지니고 있다가 클로로포름 노출시 상대적 흡광량이 줄어들면서 477 nm으로 최대 흡수파장이 청색편이(blue-shift) 되는 현상을 확인



Scheme 1. Synthesis of PCDA-EGME.

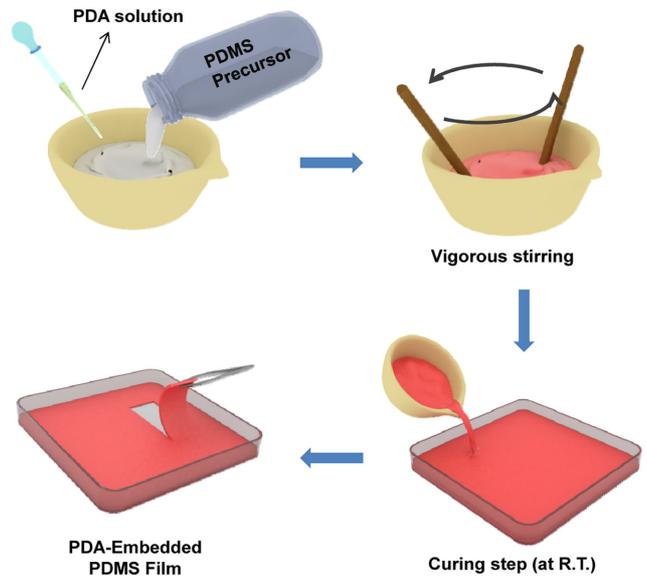


Figure 1. Preparation of PDA-PDMS film sensor.

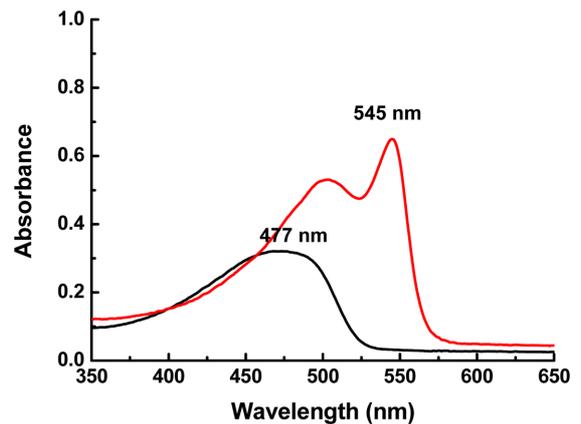


Figure 2. UV-visible absorption spectra of PDMS film containing poly(PCDA-EGME) before(black line) and after(red line) exposure to chloroform.

하였다. 일반적으로 적색 PDA의 주사슬은 청색 PDA에 비하여 부분적으로 공명구조를 이루고 있어서 상대적으로 단파장을 흡수한다고 보고된 바가 있으며, 적색-황색 색변이의 원리도 동일하게 설명이 가능하다. Figure 3에 나타내었듯이, 적색 PDA는 이중-삼중 결합의 주사슬의 공명구조가 부분적으로 끊어지고 층별구조를 나타내고 있지만 액체 클로로포름에 노출되면 단량체 부분의 지방족 그룹에 클로로포름이 화학적 자극을 가하면서 지방족 그룹간의 분자간 상호작용이 약해지면서 결과적으로 주사슬의 공명구조를 끊어 더 단파장을 흡수하는 황색 PDA를 야기시킨다. 또한 상대적 흡광량이 줄어드는 현상은 PDA-PDMS 필름에 클로로포름이 필름 내부로 흡수되면서 팽윤되는 현상이 발생하여 넓이 비율로 약 1.5배 증가하게 되어 단위 넓이당 PDA량이 줄어들어 나타

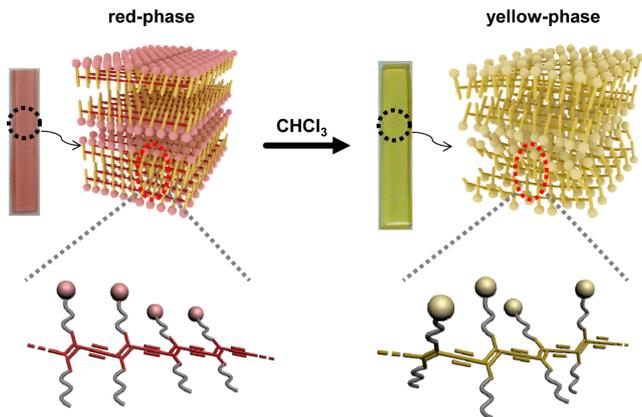


Figure 3. Schematic representation of the macromolecular behavior of red phase PDA after exposure to chloroform.

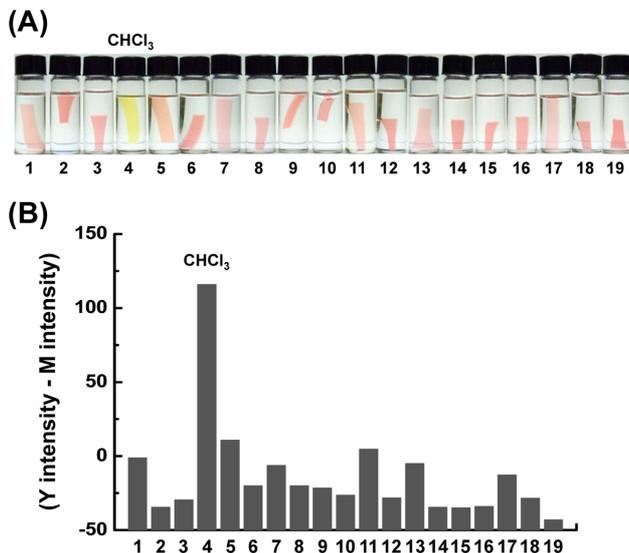


Figure 4. Photographs (A); Y-M plot (B) of PDMS films containing poly(PCDA-EGME) in various solvents: (1) benzene, (2) dimethyl sulfoxide, (3) dioxane, (4) chloroform, (5) dichloromethane, (6) THF, (7) diethyl ether, (8) acetone, (9) dichloroethane, (10) water, (11) toluene, (12) *N*-methyl-2-pyrrolidone, (13) ethyl acetate, (14) methanol, (15) ethanol, (16) isopropyl alcohol, (17) hexane, (18) acetonitrile and (19) DMF.

나는 것으로 판단된다.

PDA-PDMS의 검출력 평가를 위해 필름 센서를 $5 \times 20 \times 0.95 \text{ mm}^3$ 크기로 준비한 뒤 클로로포름을 포함하여 총 19종의 유기용매에 넣어 5분 뒤 변화되는 현상을 분석하였다. Figure 4(A)의 사진을 보면 용매에 넣은 PDA-PDMS 필름 센서 중 벤젠, 클로로포름, 디클로로메탄, 디에틸에테르, 톨루엔, 초산 에틸, 헥산에서 팽윤되는 현상을 관찰할 수 있었다. 적색-황색 색변이 현상은 클로로포름에서만 뚜렷하게 확인되었다. 적색의 poly(PCDA-EGME)는 클로로포름, 디클로로메탄, 벤젠, 테트라히드로퓨란 순서로 높은 용해도를 가지며,

poly(PCDA-EGME)를 각 용매에 용해 시 동일한 순서로 적색-황색 색 변이 정도의 차이를 보인다. 이러한 용매 변색특성과 용매에 따라서 서로 다른 팽윤도를 갖는 PDMS의 특징과²² 병합되어 클로로포름에서 선택적으로 색변이 현상이 나타나게 된다. 적색-황색 색변이 수준을 정량적으로 판단하기 위하여 사진의 색값(chromatic value)을 분석하여 Figure 4(B)에 도시하였다. Adobe Photoshop 프로그램의 색정보(color profile)항목 중 CMYK값을 사용하여 Figure 4(A)의 각각의 필름의 상, 중, 하 부분에서 9개씩 총 27개의 점(pixel)의 magenta 값과 yellow 값을 추출하였다. 그리고 27개 점의 두 색값의 차이 값(yellow intensity-magenta intensity)의 평균값을 구하여 막대그래프로 표시하였다. PDA-PDMS 필름이 팽윤되는 벤젠, 클로로포름, 디클로로메탄, 디에틸에테르, 톨루엔, 초산에틸, 헥산은 필름의 면적이 넓어지면서 magenta 값이 낮아지기 때문에 팽윤되지 않는 나머지 용매들에 비해 상대적으로 차이 값이 높았으며, Figure 4(A)의 사진과 동일하게 클로로포름의 차이 값이 116으로 가장 높은 값을 나타내어 나머지 18개 용매들에 비해 확연히 구별되었다.

결론

본 연구에서는 말단기에 분자간 결합을 하는 작용기가 없는 DA 단량체인 PCDA-EGME를 EDC 커플링 반응을 사용하여 합성하고, 이를 저온에서 254 nm 자외선을 조사하여 poly(PCDA-EGME)를 광 중합한 후, 이를 PDMS에 내포시켜 PDA-PDMS 필름 센서를 제조하였다. PDA-PDMS 필름 센서는 545 nm에서 최대흡수파장을 지니는 적색을 띠고 있으며, 필름 센서를 클로로포름에 노출시키면 필름이 넓어 비율로 1.56배 팽윤되면서 최대흡수파장이 477 nm로 이동하며 황색으로 변색되는 현상을 관찰하였다. PDA-PDMS 필름 센서의 선택성을 확인하기 위해서 19종의 일반적인 용매에 노출시켰으며 이 중 벤젠, 클로로포름, 디클로로메탄, 디에틸에테르, 톨루엔, 초산에틸, 헥산에서 필름이 팽윤되었고, 클로로포름에서 선택적으로 변색현상이 발생하는 것을 확인하였다. 마지막으로 용매 노출 시의 사진 분석을 통해 색정보(color profile)항목 중 CMYK의 yellow, magenta 값을 추출하여 클로로포름의 변색현상을 정량적으로 확인하였다.

감사의 글: This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIP) (No. 2014R1A2A1A01005862, 2012R1A6A1029029).

참고 문헌

1. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger,

- Science*, **270**, 5243 (1995).
2. J. Janata and M. Josowicz, *Nat. Mater.*, **2**, 19 (2003).
 3. H. Jang, K. Song, and S. H. Kim, *Polym. Korea*, **35**, 370 (2011).
 4. A. Bousquet, H. Awada, R. C. Hiorns, C. Dagron-Lartigau, and L. Billon, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 1847 (2014).
 5. D. T. McQuade, A. E. Pullen, and T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **100**, 2537 (2000).
 6. J. Park and Y. Son, *Polym. Korea*, **38**, 809 (2014).
 7. G. Jang, S. Seo, and T. S. Lee, *Sens. Actuators, B*, **221**, 1229 (2015).
 8. A. Mueller and D. F. O'Brien, *Chem. Rev.*, **102**, 727 (2002).
 9. D. J. Ahn and J.-M. Kim, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 805 (2008).
 10. Y. H. Lee, K. H. Yim, J. Heo, and J. S. Choi, *Polym. Korea*, **38**, 43 (2014).
 11. S. Pumtang, W. Siripornnoppakhun, M. Sukwattanasinitt, and A. Ajavakom, *J. Colloid Interface Sci.*, **364**, 366 (2011).
 12. T. Eaidkong, R. Mungkamdee, C. Phollookin, G. Tumcharern, M. Sukwattanasinitt, and S. Wacharasindhu, *J. Mater. Chem.*, **22**, 5970 (2012).
 13. J. Lee, H. T. Chang, H. An, S. Ahn, J. Shim, and J.-M. Kim *Nat. Commun.*, **4**, 2461 (2013).
 14. J. E. Yang, S. Lee, G. Bhak, M. Lee, D. H. Jeong, S. Jung, and S. R. Paik, *Sens. Actuators, B*, **227**, 313 (2016).
 15. R. J. Jackman, J. L. Wilbur, and G. M. Whitesides, *Science*, **269**, 664 (1995).
 16. M. Hecke and W. K. Schomburg, *J. Micromech. Microeng.*, **14**, R1 (2004).
 17. I. S. Park, E. Heo, Y.-S. Nam, C. W. Lee, and J.-M. Kim, *J. Photochem. Photobiol. A*, **238**, 1 (2012).
 18. Y.-S. Nam, I. Yoo, O. Yarimaga, I. S. Park, D.-H. Park, S. Song, J.-M. Kim, and C.W. Lee, *Chem. Commun.*, **50**, 4251 (2014).
 19. D.-H. Park, J. Hong, I. S. Park, C. W. Lee, and J.-M. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 5186 (2014).
 20. I. S. Park, H. J. Park, and J.-M. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 8805 (2013).
 21. I. S. Park, H. J. Park, W. Jeong, J. Nam, Y. Kang, K. Shin, H. Chung, and J.-M. Kim, *Macromolecules*, **49**, 1270 (2016).
 22. J. N. Lee, C. Park, and G. M. Whitesides, *Anal. Chem.*, **75**, 6544 (2003).