

Cross-linked dodecyl acrylate microspheres: novel matrices for plasticizer-free optical ion sensing

김범상 (홍익대학교 화학공학과)

본 내용은 Shane Peper, Ioannis Tsagkatakis, and Eric Bakker, 'Cross-linked dodecyl acrylate microspheres: novel matrices for plasticizer-free optical ion sensing', *Analytica Chimica Acta*, 442, 25-33 (2001)에서 발췌한 내용입니다.

최근 분석화학 분야에서도 소형화의 경향이 뚜렷이 나타나고 있는데, 소형화의 방법으로 고분자 구형입자가 많은 주목을 받고 있다. 고분자 구형입자는 작은 크기를 가지며, DNA, 면역성분, 그리고 chelator와 같은 여러 가지 인식 요소들과 결합하여 분석장치의 통합을 가능하게 한다. 고분자 구형입자를 제조하는 가장 일반적인 방법은 유화중합, 분산중합, 또는 현탁중합과 같은 불균일 중합방법을 이용하는 것이다. 분산중합은 100 nm~10 μ m 그리고 현탁중합은 10~1000 μ m 사이의 입자를 합성하는데 사용되어지고, 유화중합은 20~60 nm 직경의 입자를 합성하는데 주로 사용된다. 가교 고분자 구형입자는 중금속의 제거, 크로마토그래피, 약물의 조절방출, 면역측정, 그리고 화학센서와 같은 수많은 화학적, 생물공학적 분야에서 응용되고 있다.

화학센서 분야에서 고분자 구형입자를 이용한 예는 그다지 많이 보고되지 않았다. Walt는 유도된 poly(methyl styrene) co-divinylbenzene 마이크로 입자를 합성하여 여러 가지 측정물질들의 농도를 동시에 측정할 수 있는 센서 어레이를 개발하였다. 이 센서 어레이는 광섬유 격자위에 마이크로 입자들을 포함한 에칭된 마이크로웰(microwell)을 위치시키고, 마이크로웰에서 측정물질과 마이크로 입

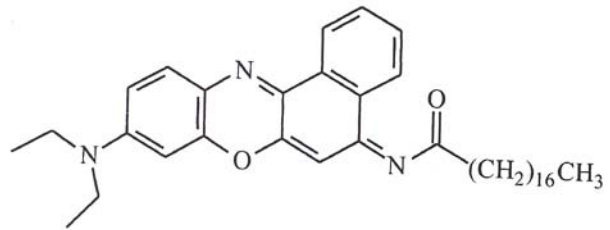
자 사이의 반응으로 발생하는 형광물질의 변화를 광섬유가 탐지기로 전한다. Kopelman은 세포 내부의 pH와 칼슘을 측정하기 위하여 나노 수준의 poly(acrylamide) 마이크로 입자를 사용하였다. 여기에서는 감응 염료와 기준 염료가 고분자 매트릭스 내부에 함께 고정되고, 측정 이온의 농도는 염료들 사이의 형광세기를 비교하는 ratiometric 방법을 이용하여 분석하였다. Seitz는 이온 농도와 마이크로 입자의 팽윤/수축 정도의 관계를 파악하고 마이크로 입자가 포함되어 있는 용액의 탁도를 측정함으로써 이온의 농도를 분석하였다. 가장 최근에는 가소화된 poly(vinyl chloride) 매트릭스로 구성된 마이크로 입자 센서가 개발되었다. 이 연구에서는 chromoionophore의 한 가지 성분 그리고 ionophore, chromoionophore, ionic sites의 세 가지 성분으로 구성된 마이크로 수준의 optode가 제작되어 각각의 특성을 조사하였다.

이온투과담체(ionophore)를 이용한 optode는 고분자 막 이온선택전극(ISE)과 동일한 막 성분으로 구성되고, 유사한 조성을 가지며, 동일한 화학적 평형법칙을 따른다. 따라서 ISE에서 사용되는 물질 및 원리를 이온투과담체를 이용한 optode에 적용할 수 있다. 막을 이용한 ISE에 가장 많이 사용되는 고분자는 poly(vinyl chloride)이지만 metacrylic 또는 acrylic resin으로 제조된 막도 사용된다. 그러나 optode의 매트릭스로 사용되어지는 metacrylic과 acrylic 고분자에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 대부분의 alkyl methacrylate와 acrylate는 실온보다 낮은 유리전이온도를 가지고 있는데, 이것은 가소제를 사용하지 않는 센서를 제작하는데 필수적인 조건이다. 그리고 이러한 특성은 acrylic과 methacrylic이 가지고 있는 내부 에스터 결합과 관련된다. 따라서 alkyl methacrylate와 acrylate 고분자를 포함하고 있는 optode나 ISE는 실온에서 낮은 저항을 갖게 되고, 이러한 막의 낮은 저항은 optode 내부에서 이온이 확산하는데 유리하다. 더구나 이러한 고분자 매트릭스는 감응 성분의 유지에 유리한 소수성 환경을 제공한다. 가소

제를 사용하지 않는 센서는 많은 장점을 가지고 있는데, 가소제의 침출(leaching)로부터 오는 시료의 오염을 방지할 수 있고, 제작 비용이 저렴하며, 가소제의 침출이 없기 때문에 센서를 장기간 사용할 수 있고, 훨씬 안정된 응답을 기대할 수 있다. 뿐만 아니라 바이오메디칼 분야에서는 가소제를 사용하지 않기 때문에 생체에 적용할 경우 발생할 수 있는 염증성 반응을 예방할 수 있으므로 매우 중요한 특성이다.

본 연구에서는 alkyl acrylate 고분자로 제작된 가교 광학 센서 입자를 처음으로 보고하였다. 직경 1~10 μm 의 hexanedioldiacrylate(HDDA) cross-linked dodecyl acrylate(DDA) 마이크로 입자가 광분산 중합으로 합성되어 새로운 개념의 가소제를 사용하지 않는 optode의 개발을 위한 고분자 매트릭스로 사용되었다. 마이크로 입자 내부에는 H^+ 감지할 수 있는 chromoionophore를 포함시켰으며, 각각의 마이크로 입자가 방출하는 형광의 변화를 관찰하여 측정물질을 분석하였다.

마이크로 입자를 합성하기 위하여 DDA를 단량체로, HDDA를 가교제로, 그리고 AIBN을 개시제로 사용하였다. DDA, HDDA, 그리고 AIBN의 혼합물을 poly(vinyl alcohol)이 포함된 수용액에 투입한 후, 350 nm UV를 15분 동안 조사하여 고분자 혼합물을 합성하였다. 여기서 PVA는 화학적 안정제로 중합과정에서 고분자 성분들이 결합하는 것을 도와준다. 합성된 고분자 혼합물을 한 방울씩 PEG 수용액에 떨어뜨리면서 교반시킨 후, 하루 정도 방치하면 마이크로 입자들이 가라앉는다. 마이크로 입자에 chromoionophore를 도입하기 위하여 ETH5294를 용해한 THF용액에 마이크로 입자를 넣은 후 15분 동안 방치하였다. ETH5294는 H^+ 를 감지할 수 있는 chromoionophore이며 구조는 다음 그림과 같다.



본 연구는 처음으로 보고되는 가소제를 사용하지 않고 합성한 마이크로 입자를 이용하여 제작한 광학 이온 센서에 관한 것이며, 향후 다양한 이온투과담체를 적용하여 여러 가지 이온을 검출할 수 있는 이온 센서를 개발할 수 있는 기초 기술에 관한 것이다.