

(Phenol-Formaldehyde-Aniline 중합체)-  
Nickel(II) Nitrate 구조에 관한 연구

申斗淳<sup>†</sup> · 朴奉根

고려대학교 이과대학 화학과

(1988. 4. 6 접수)

Structural Characters of (Phenol-Formaldehyde-Aniline  
Polymer)-Nickel(II) Nitrate

Doo Soon Shin<sup>†</sup> and Bong Keun Park

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received April 6, 1988)

**ABSTRACT** In this study, a aniline modified Bakelite-A resine was synthesised by polymerizing phenol, formaldehyde and aniline. Structural properties of the polymer were examined by IR spectroscopy, elemental analysis and vapour pressure osmometry. By visible spectroscopy, it was found that nitrogens of amine groups in the polymer are strongly coordinated to Ni(II). Also a nitrate ion-selective PVC membrane electrode based on the polymer-Ni(II) complex as ion carrier was prepared. The electrode gave a linear response with a Nernstian slope within the concentration range  $10^{-1} M \sim 10^{-4} M$   $KNO_3$ .

서 론

착화제와 금속사이의 착물을 이용한 질산이온 선택성막에 대해 많은 연구 보고가 있다<sup>1-6</sup>.

Moody와 Thomas<sup>1</sup> 등은 Orion 92-07 ( $NO_3^-$  이온선택성막)을 이용한 액체 이온교환체 막의 단점을 보완하기 위해 *tris(o-phenanthroline)-Ni(II)* ( $NO_3$ )<sub>2</sub>의 착물을 plasticizer에 용해시켜 PVC를 지지체로 하는 막을 얻은 바 있다. 한편 T.L. Hwang<sup>5</sup> 등은 질산이온 선택성의 문제점을 보완할 목적으로 ligand의 size 효과에 대해 연구 보고 하였다.

저자는<sup>4,6</sup> 최근 암모니아를 촉매로 한 Bakelite-A 중합체를 합성하여 그 구조를 확인한 바 있으며 이 중합체를 ligand로 하여 Ni(II)과의 착물을 이용한 질산이온 선택성막을 만들어 전기화학적 성질을 고찰하고 막의 착물 구조와 막전위와의 관계를 밝힌 바 있다.

본 연구에서는 ammonia 대신 aniline을 사용

하브로써 ligand의 basicity의 영향 및 size 효과를 줄 수 있는 ligand를 합성하고, 그 구조를 적외선 스펙트럼과 원소 분석 및 분자량 측정에 의해 확인하고, 가시선스펙트럼에 의해 중합체의 amine기와 nickel(II) 이온 사이의 착물 형성을 확인한 후 nickel(II) 이온에 결합한 amine기의 변화량에 따른 막의 감응성<sup>11</sup>의 최적 조건을 조사하여 막의 구조와 막 전위와의 관계를 고찰해 보고자 한다.

실 험

시약, 기기 및 기구

시약. 중합체 합성에는 phenol(Shinyo G.R.), formaldehyde 37%용액(Merck A.G.), aniline(Shinyo G.R.), ethanol(95%) (Merck A.G.)등을 사용하였고, 막제조에서는 nickel nitrate hexahydrate(Merck A.G.), tetrahydrofuran(Crown G.R.), dimethyl phthalate(DMP) (Junsei G.R.) poly(vinyl chloride) (PVC) (Junsei C.P.) 등의

시약을 사용하였고, 분자량 측정에는 benzil(Merck A. G.), *N, N'*-dimethylformamide(Junsei G. R.)을 사용하였고, 전위차측정 실험에서는 용질로 potassium nitrate(Kanto E. P.)를, 가시선 스펙트럼 실험에서는 1,4-dioxane(Kokusan E. P.)을 용매로 사용하였다.

기기 및 기구. 적외선 스펙트럼은 Nicolet model MX-3600 FT-IR 을 사용하였고, 가시선 스펙트럼은 Shimadzu uv-240 spectrophotometer 를 사용하였다. 분자량 측정 실험에서는 KNAUER vapour pressure osmometer 를, 전위차 측정은 Metrohm 605 pH meter 로 측정하였으며, 기준 전극으로 Metrohm AG 310 Herisau 포화 칼로멜 전극을 사용하였다.

#### phenol-formaldehyde-aniline 중합체의 합성

Aniline 을 촉매로 한 phenol-formaldehyde-aniline 중합체(이하 Bakelite-A 로 약칭함)의 합성은 phenol 30g(0.32mole)을 formaldehyde 37% 용액 34.1ml(1.24mole)과 함께 100ml 등근 바닥 플라스크에 넣고 용해시킨 후 aniline 14.5 ml(0.16mole)를 가하고, 덮개로 밀폐시킨 다음 65°C 를 유지하면서 8 시간 동안 매 30분마다 제어하면서 반응시킨다. 마개를 제거하고 65°C 에서 5 시간 더 반응시킨 다음 30분간 매 10분마다 제어하면서 반응시킨 후 마개를 제거하고 3 시간 동안 다시 반응시켜 노란색의 Bakelite-A 를 얻었다. 합성된 Bakelite-A 중 반응하지 않은 phenol, aniline, 그리고 formaldehyde 를 제거하기 위해 95%에탄올 20ml 와 증류수 80ml 의 혼합 용액으로 10회 정도 씻고 진공 오븐에서 건조시켜 노란색의 고체 결정을 얻었다.

#### (Bakelite-A)-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O-DMP-PVC 막의 제조

위에서 합성한 Bakelite-A 0.418g 과 nickel nitrate hexahydrate 0.152g, dimethyl phthalate (DMP) 1ml, poly(vinyl chloride) 0.5g 을 tetrahydrofuran 30ml 에 용해시킨 후 petri dish(D-9cm)에 붓고, 작은 구멍이 뚫린 알루미늄 호일로 덮어 실온에서 24시간 성형시킨 후 막을 떼어 12시간 건조하여 막을 만들었다.

#### 막전극의 제조 및 전위차 측정

막전극의 제조 및 전위차 측정은 이미 보고<sup>4</sup>한 방법에 따라 실시하였다.

#### 적외선 스펙트럼

합성한 Bakelite-A 를 에탄올 수용액으로 세척 정제하고(TLC에서 출발 물질인 aniline 과 phenol 의 spot 이 관찰되지 않을 때까지) 진공오븐에서 이틀 동안 건조하여 물을 거의 제거시킨 다음 KBr 과 함께 가루로 만든 후 pellet 으로 만들어 스펙트럼을 얻었다.

#### 원소 분석 및 분자량 측정

Bakelite-A 의 원소 분석은 Perkin Elmer Model 240 원소 분석기를 사용하였다. 한편 중합체의 수평균 분자량 측정에서는 기준 물질로 benzil 을, 용매로써 *N, N'*-dimethylformamide 를 사용하여 benzil 과 Bakelite-A 각각에 대해 20g/kg, 40g/kg, 80g/kg 용액을 만들어 자석 짓개로 1 시간 정도 저어주었다. 이렇게 만들어진 용액은 KNAUER vapour pressure osmometer 를 사용하여 58°C 에서 sensitivity 를 16으로 하여 영점 조정을 한 후 osmotic pressure( $\Delta t$ )를 측정하였다. 이러한 측정은 묽은 농도에서 부터 진한 농도의 순서로 측정하였고, 매 회 측정시 마다 두 개의 thermistor probe 를 충분히 세척하였으며  $\pm 0.1$  mV 의 안정된 값을 측정하였다.

#### 가시선 스펙트럼

Bakelite-A 와 nickel nitrate 는 acetone 과 1,4-dioxane 에 용해가 가능하였다. 본 연구에서 이용한 파장 영역이 350nm 이상이므로 acetone 과 1,4-dioxane 두 물질 모두 용매로써 사용할 수 있었으나<sup>2</sup> acetone 의 경우 Bakelite-A 를 리간드로 한 Ni(II) 착물은 시간이 지남에 따라 측정파장 영역인 800nm 부근에서 커다란 흡수가 일어나 가시선 영역에서의 흡수띠가 가려워지는 현상을 나타내므로 비극성인 1,4-dioxane 을 용매로 선택하였다. 시료 용기는 Perkin Elmer 사의 10mm pyrex square cell 을 썼다.

#### 물비법

물비법에 사용한 시료용액은  $5 \times 10^{-2} M$  의 Ni(II) 용액 및 같은 농도의 Bakelite-A 용액을 만들어 Ni(II) 용액 2.5ml 에 Ni(II) 1원자당 Bakelite-A 중 질소의 원자수비가 1.7, 3.4, 5.0,

6.7, 8.4 및 10.0 되게 섞은 다음 1,4-dioxane 용매를 써서 25.00ml로 풀린 다음 자석젓개로 5분간 저어주고 72시간 보관후 스펙트럼을 얻었다.

### 결과 및 고찰

#### Phenol-formaldehyde-aniline 중합체의 구조 확인

Phenol과 formaldehyde와의 중합반응은 암모니아나 수산화나트륨 등의 촉매에 의해 반응이 진행되며 이때 생성된 resole 구조와 그 물리적 성질에 대해서는 이미 보고된<sup>4,7</sup> 바 있다. 최근에 저자 및 다른 연구자들에 의해서도 암모니아를 촉매로 한 Bakelite-A의 구조를 보고<sup>3,4</sup> 한 바 있으며 특히 이 구조에서  $\text{NH}_3$ 가 촉매 역할을 하면서 직접 중합체 사슬에 들어가 amine기를 형성하고 있음을 보고한 바 있다.

본 실험에서는 합성한 phenol-formaldehyde-aniline(Bakelite-A) 중합체 구조를 예측하고 amine기의 존재를 확인하기 위해 먼저 다음과 같은 몇가지 정성적인 실험을 시도하였다.

즉 Bakelite-A 합성조건에 따라 phenol(0.319 mole)과 formaldehyde(1.24mole)를 반응시킨 결과 전혀 반응이 진행되지 아니하였다. 그러나 aniline을 촉매로 사용한 결과 반응이 진행되었으며 생성된 중합체는 암모니아를 촉매로 하였을 때와 거의 같은 성상을 지녔고, 진한 노란색이었으며, THF 및 acetone 용매에는 잘 용해되나 ethanol에는 용해되지 아니하였다. 이상의 실험 결과로부터 aniline이 중합체 형성 과정에서 촉매로써 작용하고 있음을 알 수 있다. 그리고 aniline, phenol 및 formaldehyde 사이의 공중합 반응 여부를 확인하기 위해 다음과 같은 실험관찰을 하였다. 즉 같은 실험조건에서 aniline(0.16mole)과 formaldehyde(1.24mole)만을 반응시켰다. 그 결과 흰색의 침전이 생성하였고 이것은 THF에서 가열하여야만 용해할 수 있고 acetone과 ethanol에는 가열하여도 용해하지 아니하였다.

이상의 정성적 실험 결과에서 침전색이나 용해도의 차이점 등으로 미루어 보아 aniline-form-

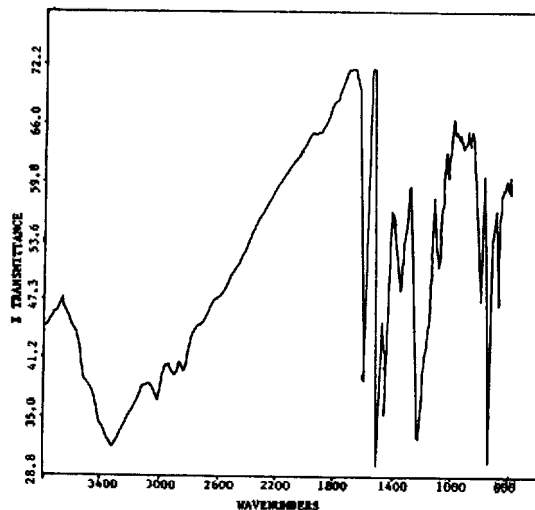


Fig. 1. Infrared spectrum of a phenol-formaldehyde-aniline polymer.

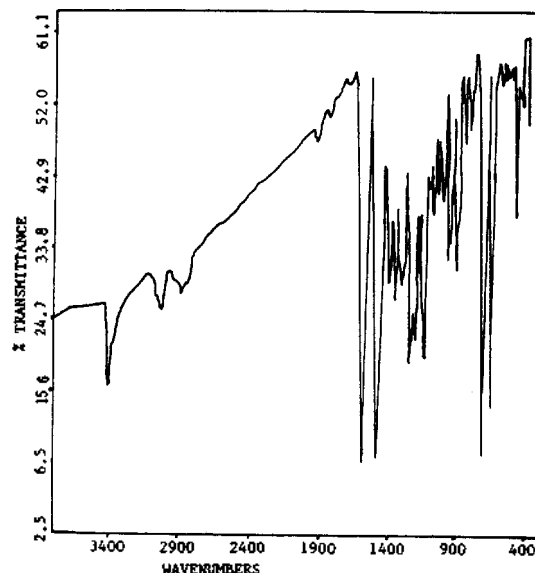


Fig. 2. Infrared spectrum of an aniline-formaldehyde polymer.

aldehyde만의 부반응이 일어나지 않았음을 알 수 있으며 또한 aniline이 단순히 NaOH처럼 촉매로써 기여하였다면 붉은 자주색<sup>7</sup>의 Bakelite-A가 관찰되었을 것이나 그렇지 않은 점으로 미루어 보아 phenol-formaldehyde만의 부반응도 일어나지 않는다고 볼 수 있다. 따라서 본 실험에서 합성한 중합반응은 aniline이 촉매로 뿐아니

Table 1. Elemental analysis of Bakelite-A (phenol-formaldehyde-aniline polymer)

Elements	C	H	N	O*	Ash
Found per cent(%)	77.4	6.35	4.84	11.0	0.43
Atom ratio (%/M)	6.45	6.35	0.345	0.688	
Atom ratio (per atom of nitrogen)	18.7	18.4	1.00	1.99	

\* By difference.

라 제 3의 monomer로 중합에 참여하는 공중합 반응임을 정성적으로 확인 할 수 있다.

한편 Bakelite-A 중합체 구조를 정량적으로 확인하기 위해 다음과 같은 실험을 하였다.

적외선 분광학적 연구 결과, Bakelite-A 중합체 내의 amine 기의 구조를 확인하고, aniline과 formaldehyde의 반응 생성물에도 amine 기의 존재여부를 확인하기 위해 적외선 스펙트럼을 얻은 결과 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다.

aniline을 촉매로 한 Bakelite-A 중합체의 스펙트럼(Fig. 1)을 살펴보면  $3320\text{cm}^{-1}$  부근에서 N-H 신축진동의 흡수띠가 나타났음을 볼 수 있고,  $1240\text{cm}^{-1}$  부근에서 C-N 신축진동에 해당하는 흡수띠가 나타나 있다. 또한  $1560\text{cm}^{-1}$ ~ $1450\text{cm}^{-1}$ 에서는 방향족 C=C 이중결합과 N-H 굽힘진동 흡수띠를 보이고 있다. 이상과 같은 결과로 미루어 보아 aniline을 촉매로 하여 합성한 중합체 구조 내에는 amine 기가 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 aniline-formaldehyde 반응생성물의 스펙트럼(Fig. 2)을 살펴보면  $3400\text{cm}^{-1}$  부근에서 하나의 N-H 신축진동 흡수띠가 약하게 나타나고 있다. 실제로 aniline과 formaldehyde 사이에는 imine을 형성하는 것으로 알려져<sup>8</sup> 있으나 적외선 스펙트럼의 실험 결과로 미루어 보아 aniline의 ortho나 para 위치에 methylene group이 일부 연결되면서 amine 기를 가질 수 있음을 시사하고 있다. 이러한 영향은 Bakelite-A 중합체의 스펙트럼에서도  $3400\text{cm}^{-1}$  근처에 shoulder(Fig. 1 참조)로 관찰되고 있다.

Table 2. Measuring effect for benzil and Bakelite-A at sensitivity—16 and 58°C

Benzil		Bakelite-A	
C(g/kg)	$\Delta t$	C(g/kg)	$\Delta t$
20.45	45.2	20.43	17.5
40.69	82.8	40.79	34.2
79.92	158.4	29.81	66.9

원소 분석 결과, Bakelite-A 구조 중 질소의 존재를 확인하고 단위 amine기당 phenyl기의 수를 정량적으로 확인하기 위해 원소 분석을 하였으며, Table 1에 aniline을 촉매로 하여 합성한 Bakelite-A를 원소 분석에 의해 atom ratio로 나타내었다.

여기서 N 1원자에 대해 C:H:O의 비율 보면 18.7:18.4:2이다. 이 값으로 미루어 보아 Bakelite-A는 약 2개의 phenol group마다 1개의 amine group을 포함하고 있는 구조로 생각할 수 있다.

따라서 이런 구조(구조 I)에서 이론적인 원자 수비(N:C:H:O)는 2:41:39:4로 실험값과 약간의 차이는 있지만 대체로 phenol과 aniline이 2:1을 형성하는 공중합체임을 알 수 있다.

이러한 사실은 phenol과 aniline의 몰비 2:1로 하여 합성했던 점과 거의 일치하고 있다.

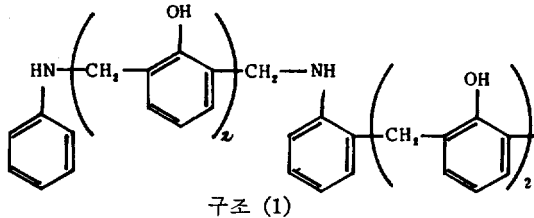
분자량 측정 결과, Bakelite-A 중합체의 수평균 분자량을 얻기 위하여 KNAUER vapour pressure osmometer를 사용하였다. 측정 결과는 Table 2에 나타냈으며 이 값을 써서  $\Delta t/C$ 를 얻어 C에 대해 plot하고 C→0에서의  $(\frac{\Delta t}{C})_0$  값을 외삽법에 의해 얻었는바 benzil(M. W. 210.22)에서는 2.3, Bakelite-A에서는 0.84 값을 얻었다.

이 값을 써서 얻은 수평균 분자량은 약 580이었다. 이 크기는 이미 Bakelite-A(resole)의 평균 분자량이 300~700인 정도로 보고<sup>7,11</sup> 된 바 이것과 잘 일치하고 있다.

따라서 Bakelite-A의 공중합체는 대략 분자량이 300 정도되는 단위체의 dimer 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다.

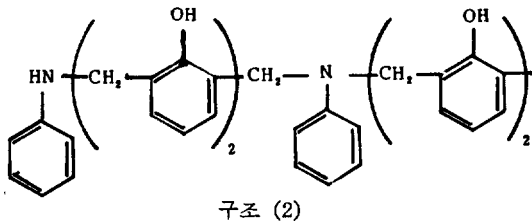
이상의 결과를 종합할 때 Bakelite-A 중합체

의 구조는 다음의 구조(I)과 같다고 예측할 수 있다.



이 구조로부터 이론적인 분자량을 계산하면 623이다. 실험값과 약간의 차이가 있으나 중합체라는 점을 감안하면 분자량이 300 정도의 단위체 monomer 형태로도 존재한다고 볼 수 있다.

위의 구조 이외에도 다음의 구조(II)와 같은 3차 아민구조도 예측할 수 있다.



이런 구조형태는  $\text{NH}_3$ 를 축매로 한 다른 Bakelite-A의 중합체구조에 관한 많은 연구<sup>3,4,7</sup>로부터 예측할 수 있다. 그러나 3차아민 구조에 대해서는 더 정량적으로 확인하여야 하나, 이에 대해서는 공중합체의 복잡한 혼합물 형태로부터 순수한 물질의 분리가 불가능하며 또한 확인방법도 어려우므로 이 이상 시도하지 아니하였다.

#### (Bakelite-A)-nickel nitrate 착물의 막전극 구조

착화제와 금속이온 사이의 착물을 이용한 질산 이온선택성 막 전극에 대해 많은 연구<sup>2~6</sup> 보고가 있다. 이런 막의 특징은 PVC를 지지체로 하고 착화제와 금속 착물이 plasticizer에 용해하고 있으면서 이 막을 통해 질산 이온의 이온 전도도와 이온 교환 역할을 할 수 있으며 따라서 막 전위를 이룰 수 있다. 한편 Hwang<sup>9</sup> 등은 ligand의 size가 클수록 금속이온과 질산이온 사이의 이온쌍형성이 어려워지기 때문에 ligand의 size가 클수록 이온선택성이 증가함을 보고 하고 있

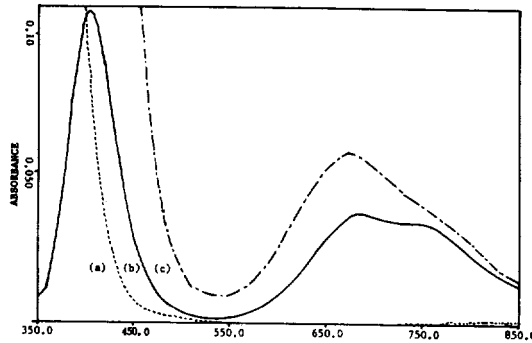


Fig. 3. Absorption spectra of (a) Bakelite-A(.....), (b)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (—), (c) (Bakelite-A)- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  complex(-·-·-·).

다. 이러한 점을 고려하여 이온 size가 큰 Bakelite-A 중합체를 이용한 질산 이온 선택성 막전극을 만들고 막전극의 구조를 조사하였다.

가시선 분광학적 연구 결과,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 nickel(II) 이온과 중합체 amine기의 질소(N) 사이의 착물 형성을 확증하기 위해 다음과 같이 가시선 분광학적 실험을 하였다. 1,4-dioxane을 용매로 하여 얻은  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Bakelite-A 및 (Bakelite-A)-Ni(II) 축매의 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 스펙트럼은 문헌<sup>9</sup>에 나와 있는 Ni(II)의 대표적인 8면체 착물  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 스펙트럼과 같은 파장에서 같은 모양을 나타내고 있다는 사실로부터  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 6배위 팔면체 착물임을 확인할 수 있었다.

Aniline을 축매로 하여 합성한(Bakelite-A)-Ni(II)의 착물에 대한 스펙트럼(-·-·-)을 살펴보면 400nm에서 나타나는  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 흡수띠( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ )는 리간드인 Bakelite-A의 흡수띠에 의해 완전히 가리워져 나타나지 않았다. 그러나 중앙의 분리된 흡수띠 중 685nm의 흡수띠( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ )는 사라지고 750nm의 흡수띠( ${}^3A_{2g} \rightarrow T_{1g}(F)$ )가 675nm로 이동한 것으로 생각된다.

이 현상은  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 의 스펙트럼에서도 같은 현상을 찾을 수 있으며 암모니아를 축매로한 (Bakelite-A)-Ni(II) 착물연구에서 이미 보고<sup>4</sup>한 바와도 같게 나타났다.

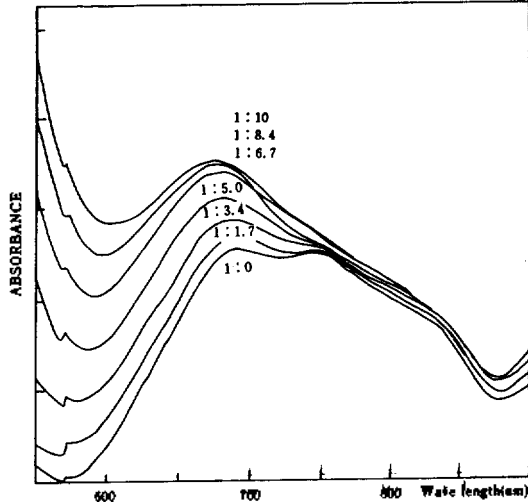


Fig. 4. Absorption spectra of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Mixed with Bakelite-A by mole-ratio method.

그리고 본 연구에서 예측한 중합체리간드 구조를 더 확증하기 위해 mole-ratio method를 써서 그 스펙트럼을 얻었다. (Fig. 4) 그 결과 Ni(II) 1원자당 Bakelite-A 중 질소 원자수의 비가 약 1:6으로 6배위착물 형성을 확인하였다. Fig. 4 중 원자수비가 1:6 이상에서 약간의 증가가 단파장 쪽에서 있으나 이것은 650nm 이하 파장에서의 흡수띠와 겹쳐져 생긴 것이라 추측된다.

이상의 가시선 분광학적 연구에 의해 중합체 amine 기의 질소(N)가 리간드로써  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의  $\text{H}_2\text{O}$ 와 치환되어 nickel(II)과 비교적 강한 배위 결합을 하고 있음을 알 수 있으며, Bakelite-A 중합체구조가 본 연구에서 예측한 공중합체 구조임을 더 확증 할 수 있었다.

**Nitrate ion에 대한 감응.** 막의 착물 구조와 막 전위의 관계를 알아보기 위해 다음과 같은 실험을 하였다. 먼저 일정량의  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.152g)에 대해 리간드인 Bakelite-A 중합체의 무게를 변화시키면서 막을 만들고 이 막에 대해 Nernst 기울기를 얻어 최적 조건이 되는 Ni(II) : Bakelite-A 중합체 질소 몰비를 얻었다. 그 결과는 Fig. 5와 같다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 Bakelite-A (0.418g)의 무게에 대해  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.152g을 가했

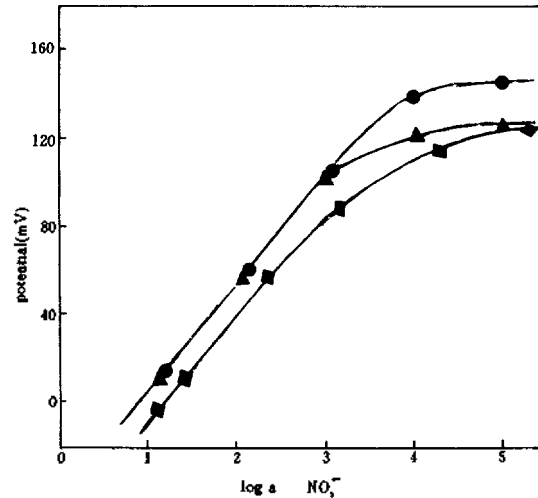


Fig. 5. The effect of varying the amount of Bakelite-A in a (Bakelite-A)- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -DMP-PVC membrane.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /Bakelite-A; ● 1 : 2.57  
■ 1 : 3 ▲ 1 : 2.0

을 때 50mV 정도로 Nernst 기울기에 가장 접근 하였음을 알 수 있었다.

이와같은 최적 조건에서의 (Bakelite-A)-Ni(II) 착물 구조로부터 막 전위와 막의 전도 mechanism을 다음과 같이 예측할 수 있다. 즉  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Mw-290.81)와 Bakelite-A (1 unit의 Mw-311.5)의 최적조건에서의 무게비 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.152g/Bakelite-A 0.418g)는 대략 Ni(II) 1원자당 리간드로써 작용하는 질소(N)수가 1:2.6으로 계산되며, 이것은 Ni(II) 1원자당 대략 2~3개의 질소(N)가 배위 결합하고 있음을 예측할 수 있다. 따라서 Ni(II)의 배위수가 6이라면 나머지 배위자리에는 2개의  $\text{NO}_3^-$ 와 1~2개의  $\text{H}_2\text{O}$ 가 배위하는 착물구조임을 예상할 수 있을 것이다. 이 구조에서 Ni(II)쪽에는  $\text{NO}_3^-$ 이온으로 치환되어 있지 않은 배위 자리가 있다. 이것은 음이온, 특히  $\text{NO}_3^-$ 이온의 이온교환 자리를 제공하여 주며 또한 금속-리간드 membrane의 특징인 diffusion 현상을 제공하여 주리라 생각된다. 이러한 이온 선택성 막 전극의 형성에 대해 Teorell<sup>10</sup> 및 Hwang<sup>6</sup>등은 표면에서의 막과 용액간의 이온교환성질 (donnan potential), 막 내부의 이온 전도 현상(diffusion

potential) 등에 의해 막 전위가 생성된다고 보고 한 바 있다. 따라서 Ni(II) 착물에 들어간 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온은 Ni(II) 이온의 배위권으로부터 떨어져 막 내부를 자유롭게 움직일 수 있으므로 막의 전기 전도성에 대한 전해 과정이 일어날 것으로 생각된다.

다만 Fig. 5에서 보면 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 선택성막으로서 부족한 점이 많다.

이 문제에 대해서는 PVC의 무게 변화 가스계의 종류, 가스계의 무게변화 및 Ni(II), ligand의 전체 무게 변동등으로 더 좋은 조건을 찾을 수 있다. 다만 이 실험을 통해 음전하의 교환자리를 갖고 있는 구조의 가정은 막전위와 막의 전도 mechanism을 설명하는데 어느 정도 타당할 것으로 생각된다.

## 결 론

(1) Aniline을 촉매로 하여 합성한 phenol-formaldehyde-aniline 중합체(Bakelite-A)를 합성하고 그 구조를 살핀 결과, 2개의 phenol group마다 1개의 amine기가 존재하는 dimer 형태의 공중합체임을 확인하였다.

(2) 가시선 분광학적 연구에 의해 중합체 amine기의 질소(N)가 리간드로써 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O에 치환되어 nickel(II)와 비교적 강한 배위결합 착물 형성을 확인하였다.

(3) PVC를 지지체로 하고 Bakelite-A와 Ni(II) 사이의 착물을 이용하여 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온 선택성

막전극을 얻고 최적 조건에서의 Ni(II)이온과 중합체 amine기와의 배위수로부터 막전위의 생성과 전도 mechanism을 예측하였다.

## 인 용 문 헌

1. G. J. Moody, R. B. Oke and J. D. R. Thomas, *Analyst*, **95**, 910 (1970).
2. J. Senkyr and K. Kouril, *J. Electroanal. Chem.*, **180**, 383 (1984).
3. T. N. Dobbstein and H. Diehl, *Talanta*, **16**, 1341 (1969).
4. 차근식, 申斗淳, *Polymer (Korea)*, **10**, 716 (1986).
5. T. L. Hwang and H. S. Cheng, *Anal. Chem. Acta.*, **100**, 341 (1979).
6. 金煥基, 申斗淳, *大韓化學會誌* **31** (3) 271 (1987).
7. K. J. Saunders, *Organic Polymer Chemistry*, 282 (1973).
8. F. A. Carey and R. J. Sundberg, *Advanced organic Chemistry (part A)*, 415 (1983).
9. F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 786 (1980).
10. T. Teorell, *Faraday Soc. Transact.*, **33**, 1086 (1937).
11. D. F. Gould "Phenolic resins" Reinhold Publ. Co., New York (1959).
12. D. A. Skoog and D. M. West, *Principles of Instrumental Analysis*, 82 (1971).