

# 폴리피롤-사이클로덱스트린 혼성체를 이용한 유해화학물질의 검출

배준원

동덕여자대학교 응용화학과  
(2018년 12월 1일 접수, 2018년 12월 27일 심사, 2019년 1월 12일 채택)

## Identification of Toxic Chemicals Using Polypyrrole-Cyclodextrin Hybrids

Joonwon Bae

Department of Applied Chemistry, Dongduk Women's University, Seongbuk-gu, Seoul 02748, Republic of Korea  
(Received December 1, 2018; Revised December 27, 2018; Accepted January 12, 2019)

### 초 록

폴리피롤(polypyrrole)은 전기를 전도하는 고분자로 뛰어난 전기적 신호 전달을 지니며, 사이클로덱스트린(cyclodextrin)은 환형다당류(cyclic oligosaccharide) 분자들로서 저분자량 물질을 포획할 수 있는 친환경 물질로 널리 활용되고 있다. 따라서 이들 두 가지 물질을 혼합하여 혼성체를 제조할 수 있다면 사이클로덱스트린이 host가 되어 guest 물질을 포획하였을 때 발생하는 전기 신호를 폴리피롤이 민감하게 전달할 수 있게 되어 우수한 감지 능력을 갖게 된다. 따라서 본 연구에서는 폴리피롤/사이클로덱스트린 혼성체를 간단한 수용액 방식으로 제조하여, 제조된 혼성체를 하이드로젤(hydrogel)에 도입하여 건조한 후 금 전극 위에 적용하여 대표성 분자인 메틸파라벤(methyl paraben)을 검출할 수 있는지에 대해서 살펴보았다. 그리고 폴리피롤만으로 이루어진 물질과 비교해 봤을 때, 사이클로덱스트린의 도입 효과는 존재하는 것으로 나타났다. 이 연구는 전도성 고분자와 친환경 분자 혼성체를 유해물질 감지에 활용할 수 있는 가능성을 제시하고 있다.

### Abstract

Polypyrrole is a typical electrical conducting polymer, which has an excellent charge transport property. Cyclodextrins are a group of toxic-free and cyclic oligosaccharide molecules, capable of capturing low molecular weight chemicals. Considering these advantages, hybrid materials of polypyrrole and cyclodextrin can be used to detect hazardous compounds. Cyclodextrin molecules can accommodate toxic chemicals by the formation of host-guest complexes and generate electric signals, which are effectively delivered by polypyrrole backbone. In this study, the polypyrrole/cyclodextrin hybrid material was prepared using a facile wet method and included into a hydrogel. Subsequently, it was applied to a simple sensor system with a gold-patterned electrode for the detection of potentially hazardous material, methyl paraben. Compared with pristine polypyrrole, it was found that the polypyrrole/cyclodextrin hybrid showed an improved performance. This study can be an example of using environmentally benign conducting polymer/cyclodextrin hybrids as sensing media.

**Keywords:** Polypyrrole, Cyclodextrin, Hydrogel, Host-guest complex, Sensor

## 1. 서 론

전도성 고분자는 1970년대에 처음 보고된 이래로, 많은 관심을 끌고 있는 물질이다. 이 분자들은 일반적으로 공액 이중 결합(conjugated double bond)을 지니고 있으며, 외부에서 도핑물질(dopant)을 분자 사슬(chain)에 도입할 경우, 뛰어난 전하전달 능력을 가지는 것으로 알려져 있다[1]. 이러한 특징으로 인해서, 매우 다양한 분야에 응용되고 있는데, 투명전극, 배터리, 발광소재, 태양전지, 전자기 차폐, 반도체, 정전방지 등 그 사례를 열거하기 어렵다[1]. 대표적인 전도성 고분자

는 폴리피롤(polypyrrole, PPy), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리사이오펜(polythiophene)이 있고, 이 중에서 폴리피롤은 제조상의 이점과 더불어 다양하고 우수한 성질을 지니고 있으므로 상당한 관심을 끌고 있다[2]. 따라서 현재까지 활발한 연구가 수행되어 왔고, 지금도 기존 분야 및 새로운 분야에서 관심을 끌고 있다.

사이클로덱스트린(cyclodextrin, CD)은 환형 다당류 분자들 중에서 대표적인 것들로, 해당 분자에 포함된 글루코피라노스(glycopyranose) 단량체의 수가 여섯 개에서 여덟 개에 이르는 분자들이 주종을 이루고 있다. 이 분자들은 특이한 컵 모양의 구조를 지니고 있는데, 일정한 분자량 범위(약 300 이하)의 분자들을 컵 내부에 포획할 수 있는 가능성을 지니고 있는 특징을 갖고 있다[3]. 외부의 분자가 컵 내부에 들어와서 형성되는 분자체를 흔히 host-guest complex라고 일컫는다[4]. 이러한 다당류 분자들은 생물학적인 산물로서 얻어지는 경우가 많고, 저독성 친환경 물질로 알려져 있으며, 현재 탈취제 및 식품 첨가물로

† Corresponding Author: Dongduk Women's University,  
Department of Applied Chemistry, Seongbuk-gu, Seoul 02748, Republic of Korea  
Tel: +82-2-940-4506 e-mail: redsox7@dongduk.ac.kr, joonwonbae@gmail.com

많이 활용되고 있다.

폴리피롤 및 사이클로덱스트린의 장점에 착안하여, 두 가지 물질의 장점들이 서로 결합되어 시너지를 창출할 수 있다면 기존에 없는 매력적인 성질을 지닐 것으로 판단된다. 본 연구에서는, 폴리피롤이 갖는 넓은 제조 가능 영역, 뛰어난 전하 전달, 우수한 내구성과 사이클로덱스트린이 갖는 저독성, 친환경성, 안정성, host-guest complex 형성 가능성을 결합하기 위해 수용액 상에서 간단한 방법을 거쳐 폴리피롤/사이클로덱스트린(PPy/CD) 혼성체(hybrid) 제조를 시도하였다[5]. 만약, 두 가지 물질의 장점을 결합할 수 있다면 제조된 혼성체는 물질을 감지하고, 얻어진 신호를 효과적으로 전달할 수 있는 센싱 물질로 활용이 가능할 것으로 보인다[6]. 기존 연구에서는 전도성 기판 또는 기질(substrate)을 확보하기 위해 고분자/탄소 복합체를 활용한 연구가 수행되어 왔다[7]. 그러나 기존 연구에서는 기질을 제조하고 또 다른 표면 개질(surface modification)을 거쳐야 하는 불편함이 있었다. 따라서 본 실험에서 사용한 혼성체 제조가 조금 더 효율적인 것으로 판단된다. 더불어, 센싱 매체인 폴리피롤/사이클로덱스트린 혼성체와 전극 간의 접촉을 충분히 확보하기 위해 하이드로젤(hydrogel)에 혼성체를 도입하여 건조하였다. 이 방식의 효율은 이미 다른 연구를 통해서 보고된 바가 있다[8]. 하이드로젤에 포함된 혼성체를 금 전극 위에 배치하여 간단한 구조를 갖는 센서를 제작한 후, 유해성 모델 분자인 메틸 파라벤(methyl paraben)을 용액 형태로 도입하여 전기적 신호를 검출하는 실험을 수행하였다. 이를 통해, 고성능 센서 재료를 확보하고, 저렴하고 간편한 센서를 제작할 수 있는 가능성을 살펴보고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

베타-사이클로덱스트린(beta-CD), 포획 모델 분자인 메틸 파라벤, 하이드로젤 제조에 쓰이는 아가로스(agarose)는 알드리치(Aldrich, WI, USA)사에서 구매하여 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. 폴리피롤 제조에 쓰이는 단량체인 피롤(pyrrole), 계면활성제(sodiumbis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT)), 도핑제(dopant, FeCl<sub>3</sub>), 용매인 헥산(hexane)은 역시 알드리치(Aldrich, WI, USA)사에서 구매하여 추가적인 정제 없이 사용하였다. 전기측정을 위한 금 전극은 간단한 광리소그래피법으로 제조하였다. 용매인 에탄올(ethanol)은 삼전화학(서울, 대한민국)에서 구매하여 사용하였다. 전기측정을 수월하게 수행하기 위해 필요에 따라 유리관을 사용하였다.

### 2.2. 폴리피롤/사이클로덱스트린 혼성체 제조

계면활성제(AOT, 15 mmol)를 헥산(40 mL)에 녹인 후 30 min 동안 혼합한다. 이후, dopant를 물에 녹여(5 M, 1 mL) 위의 헥산 용액에 추가한다. 이어서, 피롤 단량체(7.5 mmol)와 사이클로덱스트린(0.375 mmol)을 추가로 넣어서 반응을 3 h 지속한다. 얻어진 혼성체를 과량의 에탄올로 3회 세척한 후 건조한다[8].

### 2.3. 폴리피롤/사이클로덱스트린 혼성체를 포함한 하이드로젤 제조

먼저, 아가르스를 증류수에 풀고(2 wt%) 이를 100 °C로 가열한다. 이때, 아가르스는 완전히 물에 녹는다. 이 용액을 천천히 50~60 °C로 냉각하여 맞춘 후에, 위에서 제조된 폴리피롤/사이클로덱스트린 혼성체를 아가로스 용액에 첨가한 후 상온으로 냉각한다. 얻어진 하이드로젤에서 혼성체의 무게 비율은 약 10%이다. 얻어진 하이드로젤을 증류수로 세척한 후, 상온에서 48 h 건조한다. 얻어진 하이드로젤을

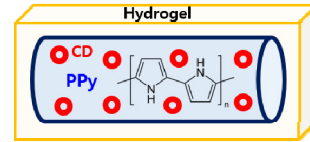


Figure 1. Schematic diagram of sensing material, PPy/CD in hydrogel.

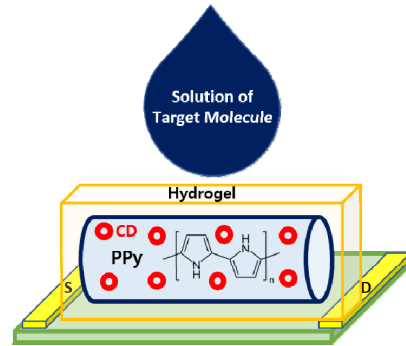


Figure 2. Schematic diagram for sensing geometry using PPy/CD in hydrogel.

Figure 1에 모식도로 나타냈다[8].

### 2.4. 전극형 센서 제작

유리 기판 위에서 간단한 리소그래피 방법으로 얻어진 금 전극 위에 얻어진 건조한 젤을 놓는다. 이후 측정을 위해, 측정 분자가 녹아 있는 용액을 하이드로젤 위에 도입한다. 이 과정은 Figure 2에 모식적으로 나타내었다.

### 2.5. 분석

적외선 분광 스펙트럼은 Perkin Elmer Spectrum One 분광기를 이용하여 얻었다. 전기적 측정은 Keithley 2612B 소스미터와 probe station (MS Tech, Model 4000)을 활용하여 실시하였다. 이때, 전기적 전류 신호의 변화를 초기 전류 값과 비교하여 제시하였다. 용액에 대한 전기 측정을 가능하게 하기 위하여, 필요에 따라 용액용 유리관을 이용하였다. 전자현미경 사진은 JEOL 6700 주사전자현미경으로 가속 전압 10 kV에서 촬영하였다.

## 3. 결과 및 고찰

전도성 고분자는 금속의 성질과 반도체의 성질을 모두 지닐 수 있으므로 전기적 신호 전달에 매우 유리하다고 볼 수 있다. 따라서 전기 전도성 고분자는 센서 재료로는 빠지지 않고 거론된다. 역상마이크로에멀전 방식은 다양한 종류의 나노 재료를 제조하는 데 있어 효과적인 방법으로 거론된다. 기존의 마이크로에멀전 방식과 유사하나 친수성 물질이 마이셀(micelle) 안으로 향하도록 만들어 소재가 형성되도록 한다. 제조 과정에서, FeCl<sub>3</sub>는 폴리피롤의 dopant로, 역상마이크로에멀전 시스템에서는 마이셀의 구조를 지지해주는 역할을 동시에 수행하게 된다[8]. 전기 신호 전달에 조금 더 유리할 것으로 고려되는 나노섬유를 제조하기 위해 높은 농도의 계면활성제를 도입하였다.

실험에서 제시된 방법대로 폴리피롤 나노재료와 폴리피롤/사이클로덱스트린을 제조하여 얻어진 생성물을 적외선 분광학으로 분석하여 Figure 3과 같은 결과를 얻었다. 스펙트럼에서 보여주듯이 폴리피

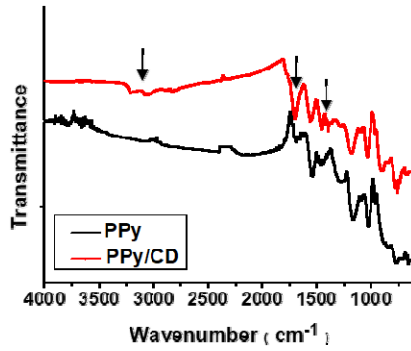


Figure 3. FT-IR spectra of PPy nanotube and PPy/CD hydrid.

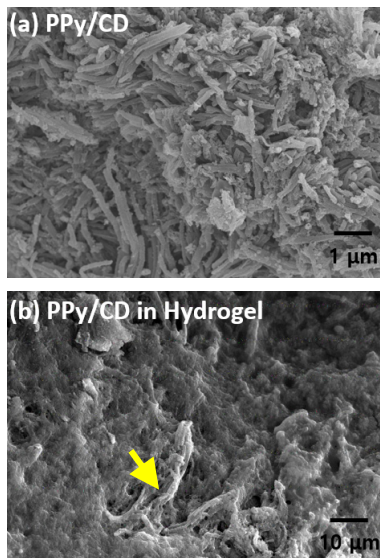


Figure 4. SEM images of PPy nanotubes and PPy/CD hydrid.

를 나노소재의 경우, 폴리피롤의 특정 피크가 정확하게 나타나는 것을 볼 수 있었으며[9], 낮은 파수(wavenumber,  $\text{cm}^{-1}$ ) 영역에서 베이스라인(baseline)이 아래 방향으로 기울어 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 폴리피롤 내부에서 플라즈마가 형성이 되어 적외선을 반사하기 때문에 나타나는 것이다. 폴리피롤/사이클로덱스트린 혼성체의 경우에는 사이클로덱스트린의 도입에 의한 C-O-C band가 1,620, 1,530, 1,370  $\text{cm}^{-1}$  인근에서 두드러지게 나타나는 것을 볼 수 있었으며, 더불어 3,000  $\text{cm}^{-1}$  근처에서는 C-H bond에 해당하는 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 사이클로덱스트린이 폴리피롤에 섞여 있음을 확인할 수 있었다(Figure 3 화살표).

나아가 얻어진 폴리피롤/사이클로덱스트린 혼성체의 외형을 분석하는 것이 중요하다. 따라서 주사전자현미경을 통해 폴리피롤/사이클로덱스트린 나노섬유의 외형을 분석하였으며, 이는 Figure 4(a)에 제시되어 있다. 얻어진 물질의 지름은 수백 나노미터에 이르며 반지름/길이 비율(aspect ratio)은 수에서 수십 정도에 이른다. 그림에서 보듯이 다른 형태의 생성물이 거의 보이지 않는 것으로 판단되므로, 폴리피롤 섬유는 성공적으로 제조된 것으로 볼 수 있다. 이어서, 얻어진 혼성체 섬유를 아가로스에 도입하여 하이드로젤 형태의 소재를 얻고자 하였다. 하이드로젤은 간단한 가열/냉각 방식으로 얻어질 수 있었으며, 얻어지는 시점에서는 상당량의 수분을 포함하고 있다. 따라서 수일간의 건조를 통해서 가능한 최대한으로 수분을 제거하고자 하였다. 하지만, 강

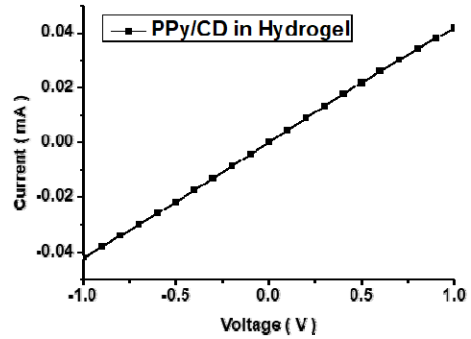
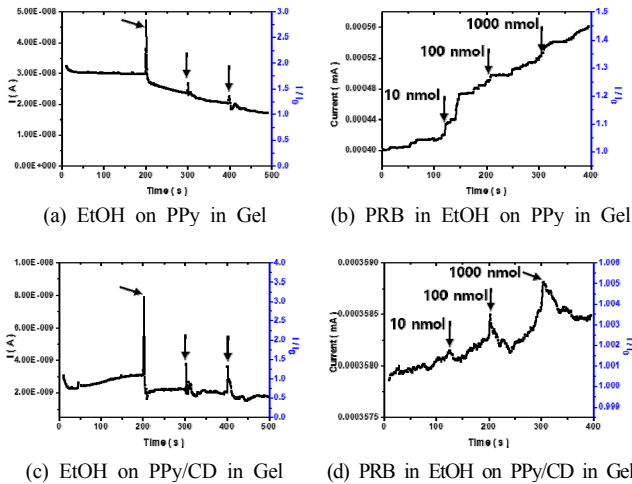


Figure 5. Electrical measurement on ohmic contact between electrode and sensing material, PPy/CD in hydrogel.

하게 결합된 물분자들이 최종 물질 속에도 존재할 가능성은 여전하다. Figure 4(b)에서 보여주듯이, 표현은 규칙적인 형태를 갖고 있지 않으며, 무정형을 보이고 있다. 다만, 도입된 나노섬유의 흔적들이 다소 눈에 띈다. 이전 논문에서 밝혀진 바에 의하면, 하이드로젤은 혼성체 나노소재를 지탱하고, 금 전극과의 접촉 면적을 확보하도록 도와주며, 용액 형태로 도입된 분석물질의 전달을 용이하게 하는 장점이 존재한다[8]. 한편으로, 폴리피롤/사이클로덱스트린 혼성체 나노섬유가 내장된 하이드로젤을 센서 매체로 사용하기 위해서는 전기적인 전도도가 어느 정도 확보되어야 한다. 폴리피롤/아가로스 하이드로젤의 전기전도도에 대해서는 이전 연구에서 보고된 바가 있다[10]. 즉, 건조된 하이드로젤 자체가 전기를 통할 수 있는 매체가 된다는 의미이다. 이는 일정 함량 이상의 전도성 필러를 고분자 매트릭스에 도입할 때 그 혼성체가 전기전도도를 지니는 사실과 동등하다. 본 실험에서는, 옴의 법칙이 존재하는 유무를 판단하여 전기 신호 전달 가능성을 파악하였다. 이때, 폴리피롤 나노튜브를 직접 전극에 도입하는 경우와 비교하여 하이드로젤을 매체로 활용하여 금 전극과의 접촉을 향상시킬 수 있는 장점도 있다. 그리고 하이드로젤 내부에 존재하는 다수의 극성 관능기들은 전기 신호의 전달을 촉진할 수 있는 가능성이 있다[8]. 폴리피롤/사이클로덱스트린 혼성체 나노섬유가 포함된 하이드로젤을 금 전극에 올려놓고 전기 측정을 실시하였다. 전압을 -1볼트에서 1볼트까지 일정한 속도로 상승시키고 이에 따라 변하는 전류량을 측정하여 Figure 5에 나타냈다. 결과적으로, 선형 관계라 뚜렷하게 형성된 것을 볼 수 있으며, 이로부터 옴 접촉이 존재한다는 것을 확인할 수 있었다. 전류의 크기도 수십  $\mu\text{A}$ 로 신호 측정에 요구되는 정도인  $\mu\text{A}$ 를 증가하는 것을 알 수 있었다. 외부 변수에 의한 전기전도도 변화량을 고찰하는 것은 본 연구의 범위를 벗어나므로 제외하고자 한다.

최종적으로, 제작된 간단한 센서 환경 하에서 다양한 전기적인 측정을 시도하였다. 제조된 폴리피롤 나노섬유만을 포함하는 하이드로젤(Figure 6(a)와 (b))과 폴리피롤/사이클로덱스트린 나노섬유를 포함한 하이드로젤(Figure 6(c)와 (d))을 금 전극 위에 각각 위치시키고, 용액 형태로 분석물질을 도입하여 전기측정을 실시하였다. Figure 6(a)와 6(c)는 두 개의 시스템에 용매인 에탄올만을 떨어뜨리고 나서 얻은 전기 신호를 보여주고 있다. 두 시스템 모두 에탄올이 도입될 때마다(화살표) 날카로운 피크가 나타나는 것을 뚜렷이 볼 수 있다. 이는 에탄올의 도입에 의한 컨덕턴스(conductance) 변화가 즉시 일어나는 것을 의미한다. 다만, 그 변화는 순간적이며 매우 빠르며 정확하게 나타나고 있지만, 컨덕턴스 변화량에 의한 전류 값의 변화는 그다지 크지 않을 수 있다. 즉, 수 nA 수준에 머무르고 있음을 알 수 있다.

이와는 상대적으로, 분석 물질인 파라벤을 포함한 용액을 도입하여



**Figure 6. Electrical measurement for sensing performance of sensing material, PPy/CD in hydrogel toward model chemical.**

두 시스템에 대해서 동등한 측정을 시행하였을 때, 얻어지는 전기 신호의 양상은 매우 다름을 볼 수 있었다. 먼저, Figure 6(b)에서 나타나듯이 폴리피롤만이 존재하는 젤에 분석 물질 용액을 도입하였을 때 날카로운 피크가 나타나는 대신에 컨덕턴스 변화에 의한 전류값이 완만히 상승하는 것을 볼 수 있다. 이는 분석물질이 전체 시스템의 전하 전달을 촉진하여 나타나는 결과로 추론할 수 있다. Figure 6(b)에 있는 케이스처럼 전자 전이에 의한 컨덕턴스 변화를 읽어야 하는 실험은 다양한 형태의 control 실험 및 negative test를 거쳐야 한다. 이를 위해서, 실제로 이전 연구에서는[7] 다양한 형태의 실험을 실시하여 제시하였다. 실제로 피롤 튜브만으로 제조된 센서의 경우, 분석 물질이 도입되었을 때 전류가 상승하는 효과와 감소하는 효과가 공존한다. 이를 실제적으로 구별하는 것은 매우 까다롭고, 현재까지 이를 온전히 감지할 수 있는 신뢰할 만한 방법은 미비한 것이 사실이다.

파라벤과 같은 분자들은 공명에 의한 전하 전달이 가능한 벤젠 고리를 지니고 있으므로, 센싱 물질에서부터 전극으로의 전하 전달이 촉진되는 것으로 볼 수 있다. 나아가, 사이클로덱스트린이 도입된 시스템에서는 사이클로덱스트린과 분석 물질(파라벤)이 host-guest complex를 형성하여 interaction을 할 수 있다. 이때에는 host-guest complex 내에 존재하는 특수한 구조적 환경으로 인해 complex부터 폴리피롤을 거쳐 전극 방향으로 전하 전달이 더욱 촉진된다[11]. 따라서 Figure 6(d)의 경우, 컨덕턴스 변화량이 다른 시스템에 비해서 상대적으로 크게 나타난다. 더불어, host-guest complex 형성에 소요되는 시간 스케일이 상대적으로 길기 때문에, 전기 신호의 발현 및 지속 시간이 상당히 길어지는 효과가 있다. 전기 신호의 형성에 영향을 미치는 주요 변수로는 분석 물질의 농도를 선택하였다. 즉, 파라벤의 농도를 바꾸어 측정을 시도하였을 때, 분석 물질이 증가함에 따라서 컨덕턴스의 변화량이 비례하여 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 제작된 센서는 상당히 낮은 수준의 농도까지 감지가 가능한 성능을 보여주는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 폴리피롤/사이클로덱스트린 혼성체를 하이드로젤에 도입하여 유해물질을 감지하는 목적으로 활용될 수 있음을 고찰하였

다. 폴리피롤에 갖고 있는 우수한 장점에 사이클로덱스트린의 도입으로 분석 물질과의 host-guest interaction이 가능하게 되어, 성능면에서 향상된 센싱 물질이 만들어질 수 있었다. 전기적인 신호를 측정해 보았을 때, 사이클로덱스트린의 존재는 외부 유해 분자가 도입되었을 때 host-guest complex를 형성할 수 있도록 하며 이때 전하 전달이 촉진되고 이것이 폴리피롤을 거쳐 전극에까지 이르게 된다. 따라서 고감도 센서가 구현될 수 있는 가능성을 볼 수 있었다. 이 연구는 가격이 저렴하고 쉽게 제조할 수 있는 고분자 물질과 친환경 저독성 물질을 혼성하여 우수한 소재를 제조할 수 있음을 보여주는 좋은 사례가 되어 향후 연구에 필요한 정보를 제공할 수 있다.

#### 감 사

이 연구는 동덕여자대학교의 연구 지원으로 수행되었습니다(2018년).

#### References

1. J. Bae, J. Y. Park, O. S. Kwon, and C. S. Lee, Energy efficient capacitors based on graphene/conducting polymer hybrids, *J. Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1-11 (2017).
2. J. Jang and J. Bae, Selective fabrication of polymer nanocapsules and nanotubes using cyclodextrin as a nanoporogen, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1320-1324 (2005).
3. J. Zhang, Y. Li, M. Bao, X. Yang, and Z. Wang, Facile fabrication of cyclodextrin-modified magnetic particles for effective demulsification from various types of emulsions, *Environ. Sci. Technol.*, **50**, 8809-8816 (2016).
4. R. Zhang, L. Li, J. Feng, L. Tong, Q. Wang, and B. Tang, Versatile triggered release of multiple molecules from cyclodextrin-modified gold-gated mesoporous silica nanocontainers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 9932-9936 (2014).
5. D. Bogdan, Electronic structure and driving forces in  $\alpha$ -cyclodextrin: butylparaben inclusion complexes, *Phys. Lett.*, **372**, 4257-4262 (2008).
6. M. Fatiha, L. Leila, N. Leila, and K. D. Eddine, Computational study on the encapsulation of ethylparaben into  $\beta$ -cyclodextrin, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **76**, 379-384 (2013).
7. Y. Hwang, J. Y. Park, C.-S. Lee, O. S. Kwon, S. H. Park, and J. Bae, Surface engineered poly(dimethylsiloxane)/carbon nanotube nanocomposite pad as a flexible platform for chemical sensors, *Composites A*, **107**, 55-60 (2018).
8. Y. Hwang, J. Y. Park, O. S. Kwon, S. Joo, C. S. Lee, and J. Bae, Incorporation of hydrogel as a sensing medium for recycle of sensing material in chemical sensors, *Appl. Surf. Sci.*, **429**, 258-263 (2018).
9. H. M. Heise, R. Kuckuk, A. Bereck, and D. Riegel, Infrared spectroscopy and Raman spectroscopy of cyclodextrin derivatives and their ferrocene inclusion complexes, *Vib. Spectrosc.*, **53**, 19-23 (2010).
10. J. Bae and J. Hur, Synthesis and characterization of thermo-reversible conductive hydrogel toward smart electrodes, *Sci. Adv. Mater.*, **8**, 176-179 (2016).
11. J. H. Yang, H. T. Kim, and H. Kim, A cyclodextrin-based approach for selective detection of catecholamine hormone mixtures, *Micro Nano Syst. Lett.*, **2**, 1-10 (2014).