

고분자 LB막의 누적 특성 평가

°김 기영, 김 철홍, 신 훈규*, 장 상목, 권 영수*, 이 범중**
동아 대학교 화학 공학과, 전기 공학과*
인제 대학교 화학과**

Evaluation of the characteristics of polymer LB multi-layer.

°Ki-Young Kim, Chul-Hong Kim, Hoon-Kyu Shin*
Sang-Mok Chang, Young-Soo Kwon*, Burm-Jong Lee**
Dept. of Chemical Eng., Dong-A Univ.
* Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ.
** Dept. of Chemistry, Inje Univ.

Abstract

The use of preformed polymers and their cross-linking have been attempted in order to improve the intrinsic fragility of monolayers and Langmuir-Blodgett(LB) films. The evaluation of the characteristics of LB multi-layer by using AT-cut quartz crystal have been also attempted. From this study, it reveals that the polyether pendants of 2C18VE3 lie at the air-water interface at low surface pressures and are forced down into the subphase when the monolayers are compressed. This characteristic behavior of the pendant polyethers is much clear on aqueous PAA and also observed on saturated aqueous NaCl. And the characteristics of LB multi-layers could be evaluated by using AT-cut quartz crystal *in situ*.

1. 서론

Langmuir-Blodgett(LB)법은 상온 상압의 온화한 조건에서 유기 분자들의 배열 배향 및 두께를 분자 수준에서 제어할 수 있는 유일한 방법으로 분자 전자 디바이스(Molecular Electronic Device), 광학 디바이스(Optical Devices), 바이오 센서(Biosensor), 초정밀 분리(Ultrafine filtration)등의 각종 초정밀 장치들에 응용 가능성을 갖고 있다¹⁾. 이 누적 LB막을 구체적으로 어딘가에 응용하고자 하는 경우, LB막의 안정성과 LB막의 누적특성의 분석이 가장 중요한 문제점으로 대두 되어진다²⁾.

LB법이 개발된 이후 주로 장쇄 알킬 지방산(염)등 저분자 화합물을 중심으로 LB막에 관한 연구가 수행되어 왔다. 이는 본질적으로 저분자와 같이 분자량과 서열(Sequence)이 단일하지 않고 어느 정도의 확률적인 분포를 갖는 고분자의 경우에는 엄격히 말하여 혼합물이기 때문에 지방산등 저분자 LB막에서 실험한 것과 같은 상세한 물리 화학적 검토가 쉽지 않았기 때문이었다. 그러나 LB막의 안정성을 향상시키기 위해서는 필연적으로 고분자 LB막에 관한 연구가 수행되어져야만 하였다.

이와같은 움직임에 대응하여 최근에 고분자의 LB막화 및 가교화를 위한 연구가 시도되고 있다³⁾. 합성고분자 또는 가교화 가능한 작용기를 갖는 고분자를 사용하여 단분자막 및 LB막을 처음으로 형성한 것은 Tredgold group⁴⁾이었다. 이들은 고분자를 직접 수면위에 전개하여 단량체로 구성된 단분자막 또는 LB막을 중합시켜서 고분자막화할 때 생기는 막의 수축, 팽창 및 이에 따른 결함의 발생을 줄일수 있었다. 한편, Kunitake 등⁵⁾은 이온성 고분자와 반대 이온의 저분자량 양친매성 분자간의 정전기적 상호작용에 의한 단분자막 및 LB막의 안정화와 정전기적으로 상호작용하는 두분자 사이의 공유결합에 의해 LB막을 가교화하는 방법

을 보고하였다. 이때 사용되는 고분자의 구조를 적절히 변형시키면 LB막의 이미드화와 함께 장쇄 알킬 사슬을 제거할 수 있다.

LB막의 누적 특성 분석 및 평가 방법으로서 수정진동자의 발전 주파수를 이용하는 방법이 필자들에 의해 제안되었으며, 다른 연구자들에 의해서도 이미 연구 성과가 보고되고 있다. 수정 진동자란 압전소자의 일종으로 이들 압전소자의 표면위에 gas등 물질이 흡착하면 흡착된 무게만큼의 파(wave) 에너지가 감소하여 주파수 특성이 변화하게 된다. 이 성질을 이용하면 질량 변화의 측정 및 흡착된 상태의 분석이 가능한 것이다.

본 연구에서는 고분자 LB막에 대한 기초 연구 및 AT-cut수정진동자에 의한 LB누적막의 평가를 하였다. 즉, 결사술에 ethylene oxide를 갖고 장쇄 알킬기를 갖는 고분자 (C18VE3, 2C18VE3, C18IVE2, C18IVE3)와 poly allyl amine(PAA)을 이용하여 폴리이온 착체를 형성한 LB누적막의 그 메카니즘을 규명할 수 있었고 1,2-distearoyl- sn-glycero-3-phosphatidylcholine (DStPC)와 Dipalmitoylphosphatidylcholine(DPPC)를 누적시키면서 AT-cut 수정진동자로 누적특성을 분석한 결과 분자구조에 따른 누적특성을 확인할 수 있었다.

2. 수정진동자의 원리 및 폴리이온착체형성

2-1 수정진동자의 주파수 특성

Sauerbrey⁶⁾에 의하여 수정진동자 전극의 질량변화와 기본 진동수 변화에 대한 관계가 밝혀졌으며 AT-cut수정진동자의 공진주파수는 수정표면위의 질량변화에 의해서 그 기본 주파수가 다음과 같이 변화하게 된다.

$$\Delta F/F = -F \Delta m / A \rho d \quad (1)$$

여기서 ΔF 는 주파수 변화(Hz), F 는 공진주파수, Δm 은 수정진동자 표면위의 질량변화, ρ 는 수정밀도, d 는 수정판의 두께, A 는 전극면적이다. 식 (1)에 AT-cut수정진동자의 진동수 정수 및 밀도를 도입하면 기본 진동수 F (MHz)의 수정진동자위의 표면적 A (cm^2)에 질량변화 Δm (g)이 균일하게 부착되었을 때 발생하는 진동수 변화 ΔF 는 다음과 같다.

$$\Delta F = -2.3 \times 10^6 \Delta m / A \quad (2)$$

한데로서 수정진동자의 직경 5mm의 전극위에 균일하게 물질이 부착하였다고 하면 $\Delta F = -0.95 \times 10^6 \Delta m$ 이 되어 물질 1ng의 부착에 따른 진동수는 약 1Hz 변화하게 된다. 따라서 수정진동수 변화를 측정의 척도로 하여 미량천평 등 여러 분야에 응용 가능한 것이다⁷⁾.

2-2 폴리 이온 착체 형성 메커니즘

Fig. 1은 공기/물 계면상에서의 단분자층의 구조도를 나타낸 것이다. 합성 고분자를 전개시키면 친수기인 폴리에테르가 물표면에 누워 있는 상태로 전개되었다가, barrier로 표면압을 걸어 주면 폴리에테르가 수화 (Hydration)되면서 물속에 잠기게 된다. 만약에 subphase에 PAA를 녹여두면 spreading polymer의 카르복실기와 subphase polymer의 아미노기가 이온 결합을 형성하게 되고 barrier로 표면압을 걸어주면 수화된 폴리에테르에 의해 분자 상호간의 결합은 강화되어지는 형태로 폴리 이온 착체가 형성된다고 생각된다. 이와같은 모델을 검증하기 위하여 압축과 팽창을 반복하여 가면서 π -A곡선을 측정 하였다.

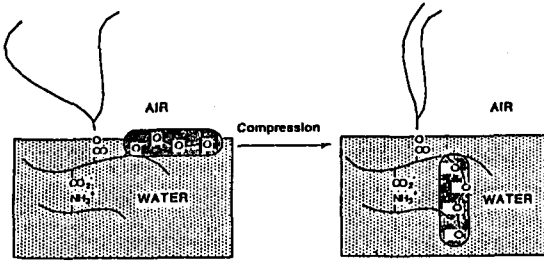


Fig. 1 Monolayer morphology at the Air/Water interface.

3. 시료 및 실험 방법

본 실험에 사용한 시료는 이미 보고된 방법에 의하여 합성하였으며 Fig. 2와 같은 구조를 갖는 고분자로서 spreading polymer로 결사술에 triethylene oxide를 갖고 있으며 R에 장쇄알킬기 1개를 갖고 있는 C18VE3와 R에 장쇄알킬기 2개를 갖고 있는 2C18VE3, 그리고 R에 장쇄알킬기 1개를 갖고 있으며 결사술에 diethylen oxide를 갖고 있는 C18VE2와 triethylen oxide를 갖고 있는 C18VE3를 사용하였으며, subphase polymer로는 poly allyl amine(PAA)를 사용하였다. Spreading polymer는 카르복실기 이온을 가지고 있으며, subphase polymer의 아미노기와 이온 결합을 형성하게 된다.

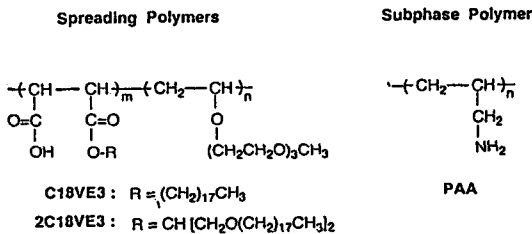


Fig. 2 The structure of polymer.

π -A isotherms는 클로로포름을 수용액으로 순수 또는 수용액 등의 subphase에서 관측하였고 CaF₂결정과 다공성 플루오르화 탄소 막 필터(FP-010)를 기반으로 하여 LB막을 누적하였다. 또 DSIPC와 DPPC를 클로로포름에 녹여서 사용하였다.

본 실험에서는 Kyowa Interface Science, Co., Ltd. (IBM-SS)의 trough를 사용하여 LB막을 누적하였으며, Fig 3과 같은 장치를 이용하여 실험 하였다.

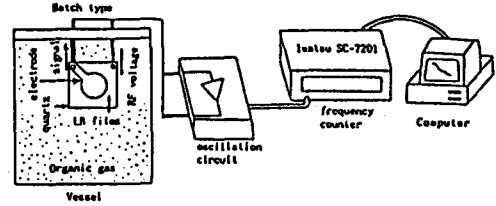


Fig. 3 Schematic diagram of measurement system.

4. 실험 결과 및 검토

Fig. 4는 C18VE3, 2C18VE3에 대하여 압축과 팽창을 반복하여 가면서 π -A곡선을 측정한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 처음 압축시킨 다음 전반적인 표면적이 감소하고 있음을 알 수 있고 첫번째의 영향이 큰것을 알 수 있다. 이는 친수성이 큰 폴리에테르가 압력을 받아 수화 작용에 의해 물속에 침전된 다음 다시 표면상에 떠 오르지 않았기 때문이라고 생각된다. 2C18VE3보다 C18VE3의 경우가 그 영향이 큰 것은 장쇄 알킬기를 2개 갖는 경우 폴리에테르의 영향이 상대적으로 작아지기 때문이라고 생각된다.

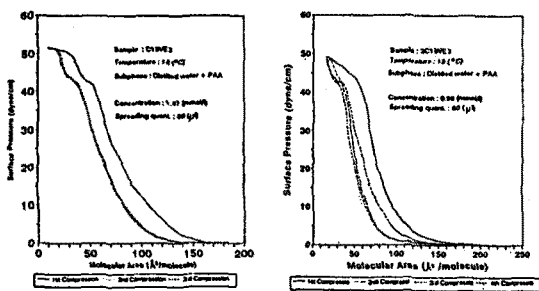
Fig. 5는 C18VE2와 C18VE3에 대하여 같은 실험을 한 결과이다. 이 경우에도 앞서서와 마찬가지로 결과가 얻어졌다. C18VE3의 경우가 C18VE2의 경우보다 표면적의 변화가 큰것은 triethylene oxide 결사술의 경우가 diethylene oxide결사술의 경우보다 수화작용이 강하기 때문이라고 생각된다.

이 모델을 좀 더 검증하기 위하여 subphase에 NaCl, CaCl₂와 같은 염을 첨가하여 실험하여 보았다. 염을 가하면 이온 강도가 증가하여 폴리에테르의 수화현상을 방해하기때문에 누운 상태를 더욱 증대시키므로 초기 전개시와 압축시의 단면적의 차이가 더욱 커지게 될 것으로 생각되었기 때문이다.

Fig. 6은 subphase로 순수물 사용된 경우와 PAA, NaCl, CaCl₂를 첨가하였을때의 2C18VE3의 π -A곡선이다. 순수물 사용한 경우 초기 전개시 폴리에테르가 어느정도 물속에 수화되어 있는 상태이기때문에 점유면적이 어느정도 줄어도 압력이 변화하지 않음을 알 수 있고, PAA를 녹인 경우는 순수일때와 비슷하지만 계면에서 카르복실기와 아미노기 사이에 폴리이온 착체가 형성되고 있기때문에 약간의 변화를 나타내고 있다. 그러나 NaCl과 CaCl₂를 첨가한 경우 초기 전개시 이온 강도가 증대되어 폴리에테르가 수화되지 않는 상태로 수면위에 강하게 누워있는 상태이기 때문에 점유면적을 줄여가면 처음부터 계속해서 표면압에 변화가 있음을 알 수 있다. 이상의 결과에서 필자들이 제안한 모델의 타당성이 확인 가능하였다.

Fig. 7은 DSIPC와 DPPC의 AT-cut 수정진동자 표면에 수직 부착 방법으로 누적시켰을 때의 누적과 시간에 따른 주파수 변화를 나타낸 것으로 DSIPC의 경우 4층까지 누적이 되다가 그 다음부터 막의 미끄럼 현상을 볼 수 있으며 DPPC의 경우 계속해서 누적되어 가면 막속에 상당한 양의 수분을 함유하고 있음을 알 수 있다. 이는 장쇄 알킬기내에 2중 결합을 가지고 있는 DSIPC의 경우 포화 장쇄 알킬기를 가지고 있는 DPPC보다 분자 구조가 더 flexible하기 때문에 미끄럼 현상이 일어나며 DPPC의 경우 분자가 보다 flexible하기 때문에 약간 굽은 상태 내지는 누운 상태로 누적되어져 분자가 계속해서 누적되어 질 수 있었다고 생각되며 누적막내에 상대적으로 많은 수분을 함유하고 있다는 결과도 이와같은 사실을 증명하는 것이다.

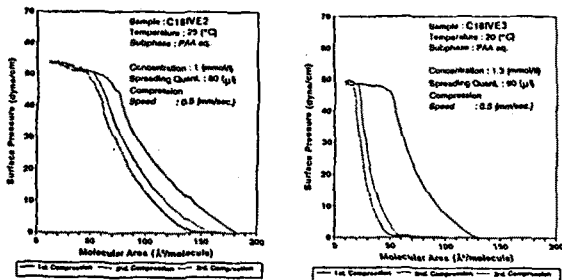
Surface Pressure-Area (π -A) Isotherms (Multiple Compressions)



π -A Isotherms of C18VE3 on aq. PAA subphase. The concentration of amino group of PAA was 2×10^{-4} M. π -A Isotherms of 2C18VE3 on aq. PAA subphase. The concentration of amino group of PAA was 2×10^{-4} M.

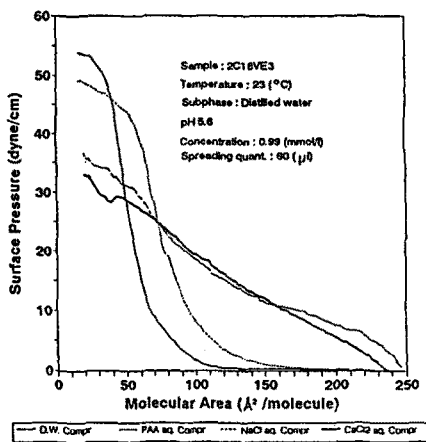
Fig. 4 Surface Pressure-Area (π -A) Isotherms.

Surface Pressure-Area (π -A) Isotherms by Multiple Monolayer Compression



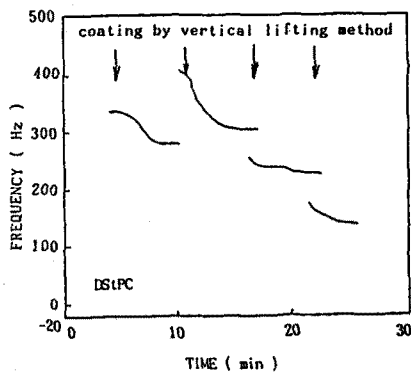
π -A Isotherms of C18VE2 on aq. PAA subphase. The concentration of amino group of PAA was 2×10^{-4} M. π -A Isotherms of C18VE3 on aq. PAA subphase. The concentration of amino group of PAA was 2×10^{-4} M.

Fig. 5 Surface Pressure-Area (π -A) Isotherms.

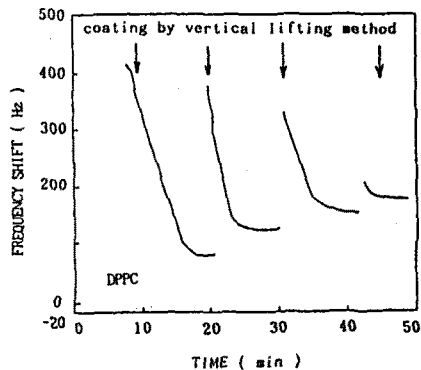


π -A Isotherms of 2C18VE3: (a) on pure water; (b) on aq. PAA; (c) on sat. aq. NaCl; (d) on aq. CaCl₂. The concentration of amino group of PAA was 2×10^{-4} M.

Fig. 6 Surface Pressure-Area (π -A) Isotherms.



(a) DStPC



(b) DPPC

Fig. 7 The responses of frequency change with lipid coating.

5. 결론

C18VE3, 2C18VE3, C18VE2, C18VE3와 PAA의 시료를 사용하여 LB법으로 폴리 이온 착체 형성에 대한 기초 연구를 한 결과 폴리 이온 착체 형성 메커니즘을 규명할 수 있었고, DStPC와 DPPC의 LB누적막을 AT-cut수정진동자로 분석한 결과 분자 구조에 따른 누적상태와 형성과정을 정성적으로 알 수 있었다.

본 연구 결과는 앞으로 LB막의 안정성 향상과 LB누적막의 분석에 크게 기여를 할 것으로 생각된다.

참고 문헌

- 1) F. L. Carter, "Molecular Electronic Devices", Marcel Dekker, New York(1982)
- 2) Garoth Robertz, Langmuir-Blodgett Films, Plenum Presss, New York(1990)
- 3) B.J. Lee, Polymer Science and Technology, 3(6), 489(1992)
- 4) R.H. Tredgold and C.S. Winter, J. Phys. D, 15, L55(1982)
- 5) M. Shimomura and T. Kunitake, Thin Solid Films, 132, 243(1985)
- 6) G. Sauerbrey, Z. Phys., 155, p. 206(1959)
- 7) 장 상목, 권 영수, "LB누적 기술의 화학센서에서의 응용", 전자공학회지 18(9), p.683(1991)