

고분자/금속화합물 LB막의 공기/물에서의 계면 특성

신 훈규¹, 최용성¹, 김 은구¹, 권 영수¹,
장 정수², 배 진호³, 이 범중⁴

¹ 동아대학교 전기공학과
² 경북산업대학교 전기공학과

³ 영남대학교 전기공학과
⁴ 인제대학교 화학과

Surface Characteristics of Polymer/Metal Compound LB Films in the Air/Water Interface

Hoon-Kyu Shin¹, Yong-Sung Choi¹, Eun-Koo Kim¹, Young-Soo Kwon¹,
Jeong-Soo Chang², Jin-Ho Bae³, Bum-Jong Lee⁴

¹ Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ.

³ Dept. of Electrical Eng., Yeung-Nam Univ.

² Dept. of Electrical Eng., Kyung Pook San Up Univ.

⁴ Dept. of Chemistry, Inje Univ.

Abstract

In this paper, the monolayers of the polymers which polyion-complexed with PAA at the air-water interface can be transferred on to solid substrates such as porous fluorocarbon membranes filter and quartz crystal microbalance. The properties of the monolayers and the LB films investigated by π -A isotherms, FT-IR, DSC, deposition ratio, QCM, and SEM will be discussed. In addition, it was attempted to investigated the surface characteristics of polymer/metal compound LB films in the air/water interface

Tredgold group이었다. 이들은 고분자를 직접 수면위에 전개하여, 단량체로 구성된 단분자막 또는 LB막을 중합시켜서 고분자막화할 때 생기는 막의 수축·팽창 및 이에 따른 결합의 발생을 줄일 수 있었다. 한편 Kunitake 등은 이온성 고분자와 반대 이온의 저분자량 양친매성 분자간의 정전기적 상호작용에 의한 단분자막 및 LB막의 안정화⁴⁾와, 정전기적으로 상호작용하는 두분자 사이의 공유 결합에 의해 LB막을 가교화하는 방법을 보고하였다⁵⁾. 이때 사용되는 고분자의 구조를 적절히 변형시키면 LB막의 이미드화와 함께 장쇄알킬시슬을 제거할 수 있었다⁶⁾.

본 논문에서는 polymer-metal 화합물에 대한 공기/물 계면에서의 계면현상 및 LB막의 특성을 조사하였다. 즉, 올리고에테르와 polymer를 합성하여 subphase의 이온금속의 종류를 바꾸어 가면서 π -A isotherms를 관찰하여 단분자막 및 LB막의 특성을 확인하였다.

1. 서론

Langmuir-Blodgett (LB)법은 다양한 기능을 갖는 유기물 박막을 분자레벨에서 설계할 수 있으며, 상온·상압의 조건에서 제작할 수 있으므로 분자소자의 구축 기술로서 가장 기대되고 있다¹⁾. 그러나 LB법에 의해 제작된 LB막의 경우에 먼저 고려되어야 할 점은 안정도(기계적 강도, 내열성, 내용제성 등)의 문제이다. 따라서 고분자 LB막에 대한 관심이 높아지게 되었다. 합성고분자의 경우에는 분자량 분포와 서열(sequence) 분포도 함께 갖는 혼합물이 대부분이기 때문에 지방산(염)으로 대표되는 저분자량 화합물에서 행해져온 결과와 같은 상세한 물리·화학적 검토가 쉽지는 않다.

2. 시료 및 실험

단량체는 이미 보고된 방법에 의해서 합성하였다^{7), 8)}. 이들 단량체의 공중합은 진공하에서 중합용 압력계에 단량체와 AIBN(1.5mol ratio)의 벤젠용액을 넣고 산소가스를 제거하여, 60°C로 유지된 oil bath에서 24시간 반응시킨 후 냉각·침전하여 실온에서 얻었다. 그림1은 합성된 고분자 C18MA-VE2, -VE3, 2C18MA-VE2, -VE3 및 PAA의 분자구조도 이다.

합성고분자²⁾ 또는 가교화 가능한 작용기를 갖는 고분자³⁾를 사용하여 단분자막 및 LB막을 처음으로 형성한 것은

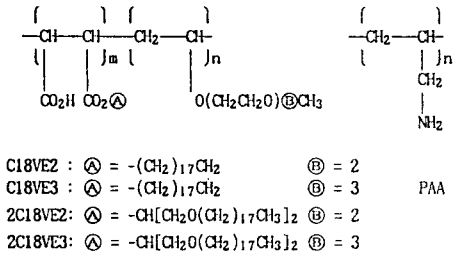


Fig. 1. Molecular structures of Copolymer and PAA.

당량체들과 일어진 고분자의 구조는 DSC로 유리전이온도(Tg)를 관측하였다. π -A Isotherms은 클로로포름을 수용액으로 순수 또는 PAA수용액등의 subphase에서 관측하였다.

3. 결과 및 검토

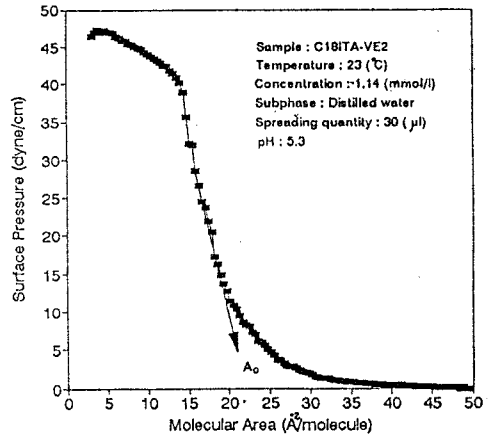
표 1은 합성된 고분자의 DSC 및 TGA를 측정한 결과로 비교적 낮은 43~48°C를 나타냈는데 이것은 장쇄 알킬사슬에 기인한 것으로 생각된다.

Table 1. Thermal properties of polymers

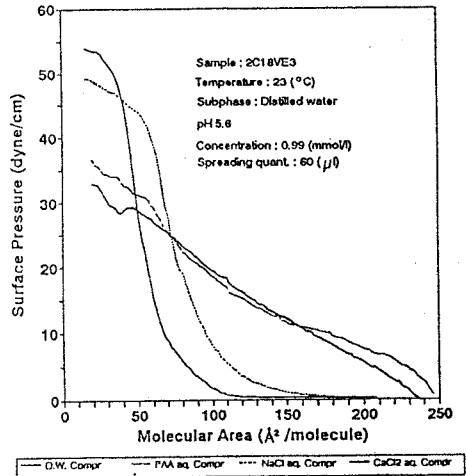
Polymer	Tg(°C) ^a	Degradation, (°C) ^b			Residue at 700°C (%)
		5%-loss	20%-loss	40%-loss	
C18MA-VE2	43	183	223	252	4.9
C18MA-VE3	48	220	255	279	1.7
2C18MA-VE2	46	179	300	361	2.2
2C18MA-VE3	47	155	293	358	3.2

- a: Determined from DSC curves measured on DuPont 910 differential scanning calorimeter with a heating rate of 10°C/min under nitrogen atmosphere.
 b: Determined from TGA curves measured on DuPont 951 thermogravimetric analyzer with a heating rate of 10°C/min under nitrogen atmosphere.

그림 2는 합성된 고분자 C18ITA-VE2, 2C18MA-VE3의 순수 및 수면처리상태에서의 π -A 특성이다. 그림 2(a)의 π -A 곡선으로부터 안정한 단분자막이 형성되는 것을 알 수 있다. 그림 2(b)는 순수에서의 단분자막은 응축상(condensed phase)인 반면, PAA수용액과 포화 NaCl 수용액, CaCl₂ 수용액에서는 팽창상(expanded phase)을 보여준다. 즉, 순수에서 충분히 수화(hydration)된 폴리테트라 결사슬은 친수성의 증가로 계면에 존재하지 않고 물속에 존재하는 것으로 예상되기 때문이다.



(a) π -A isotherms of C18ITA-VE2 : on pure water



(b) π -A isotherms of 2C18MA-VE3 : (1) on pure water; (2) on aq. PAA ; (3) on sat. aq. NaCl ; (4) on aq. CaCl₂. The concentration of amino group of PAA was 2×10^{-4} M.

Fig. 2. π -A isotherms of polymers

그림 3은 합성된 고분자 C18MA-VE3를 압축과 팽창을 반복하여 가면서 π -A곡선을 측정한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 처음 압축시의 비교할 때 압축, 팽창을 반복한 경우에 전반적으로 표면적이 감소되는 것이 확인되었다. 이것은 친수성이 큰 폴리테트라가 압력을 받아 물속에 침전된 다음 다시 표면상에 떠오르지 않았기 때문으로 생각된다.

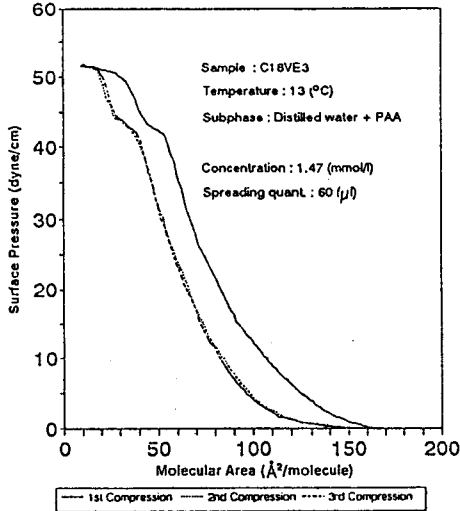


Fig. 3. π -A isotherms of C18VA-VE3

한편 압축과 팽창을 반복하여 가면서 합성된 고분자의 π -A isotherms를 측정할 경우에는 처음 압축시킨 후 표면 감소가 크게 일어나지 않았다. 이것은 친수성인 폴리테트라에틸렌이 그림 2와 3의 합성된 고분자보다 폴리테트라에틸렌의 영향이 상대적으로 작아진 것으로 생각된다. 그리고 아미노기를 Subphase로 사용하지 않은 경우 반복하여 측정할 π -A isotherms이 불포화지방산계 등과 같은 결과임을 알 수 있다.

그림 4는 합성된 올리고테트라에틸렌 고분자를 subphase가 순수인 경우와 PAA를 사용한 경우의 π -A isotherms의 측정 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 이 그림은 장체일질가 큰 경우와 결사슬이 큰 경우에 단분자 면적이 큰 경향이 있음을 알 수 있다.

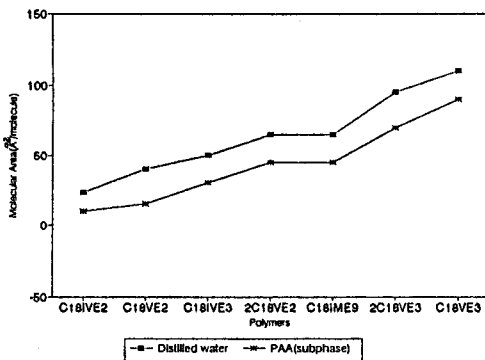


Fig. 4. Molecular area of polymers : on pure water /PAA

4. 결론

본 논문에서는 LB막의 안정도를 향상시키기 위해서 올리고테트라에틸렌 고분자를 합성하여, 합성된 고분자 물질에 대한 공기/물 계면에서의 π -A Isotherms를 관측하여 안정한 단분자막의 형성을 확인하였다. Subphase가 순수인 경우와 PAA 수용액, 포화NaCl 수용액, CaCl₂ 수용액인 경우에 수용성 고분자와 Polyion착체 또는 수화현상, 폴리테트라에틸렌의 영향등에 의해 고분자의 단면적 변화 및 분자거동에 대한 여러특성을 확인할 수 있었다.

또한 CaF₂ 기판에 LB막을 누적하여 FT-IR로 폴리이온착체의 형성을 확인하였고⁹⁾, SEM 사진에 의해 6층 정도에서 0.1 μ m의 구멍을 피복하여 기계적 안정도에 대한 간접적인 확인에 대하여는 이미 보고 하였다¹⁰⁾. 따라서 합성된 고분자는 안정한 LB막으로 형성됨을 확인할 수 있었다. 고분자 LB막의 전기적인 특성에 대해서는 다음기회에 보고할 예정이다.

참고문헌

- [1] F.L. Carter, "Molecular Electronic Devices", Marcel Dekker, New York, 1982.
- [2] B.J. Lee, Polymer Science and Technology, 3(6), 489(1992).
- [3] H.I. Jeong, B.J. Lee, C.H. Kim, S.M. Chang, Y.S. Choi, and Y.S. Kwon, "An Improved Stabilization of Langmuir-Blodgett Films by a Polyion-Complexation at the Air/Water Interface", Proceeding of '93 4th ME Symposium, Vol. 4, pp.101~104(1993).
- [4] R.H. Tredgold and C.S. Winter, J. Phys. D, 15, L55(1982).
- [5] G. Sauerbrey, "Use of a quartz vibrator from weighing thin film on a microbalance", Z. Phys., 155, p.206(1959).
- [6] Y.S. Kwon et al., "Deposition Ratio of Stearic Acid Langmuir-Blodgett (LB) Films", 1991년도 대한 전기학회 하계학술대회 논문집 pp.244~246(1991).
- [7] B.J. Lee and T. Kunitake, Langmuir, 8, 2223(1992)
- [8] W.H. Watanabe and L.E. Conlon, J. Am. Chem. Soc., 79, 2828(1957).
- [9] H.K. Shin, Y.S. Choi, E.K. Kim, K.C. Kim, Y.S. Kwon "π-A Isotherms Characteristics of Maleate LB Films", 대한전기학회 전기재료연구회 '94춘계 학술 연구 발표회 논문집, pp.12~14(1994).
- [10] H.K. Shin, Y.S. Choi, E.K. Kim, K.C. Kim, Y.S. Kwon B.J. Lee, J.S. Chang "Deposition Characteristics of Maleate LB Films" 한국전기전자재료학회 '94춘계학술대회는논문집, pp. 99~102(1994).