

이차원 구조를 갖는 고분자의 합성

신재섭[†]

충북대학교 자연과학대학 화학과
(1998년 5월 15일 접수, 1998년 6월 8일 채택)

Synthesis of Two Dimensional Polymer Network

Jae Sup Shin[†]

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea
(Received May 15, 1998; Accepted June 8, 1998)

요약: 콜레스테롤을 갖는 계면활성제를 합성하고, 이 계면활성제를 단량체[tetradeca(ethylene glycol) diacrylate]와 함께 물 속에서 음파 파쇄하여 vesicle 용액을 형성한 다음, 이 용액내의 물을 증발시켜, 분자들이 규칙적으로 배열된 분자 다층 구조를 갖는 막을 합성하였다. 이 막에 들어 있는 단량체들을 광중합하여, 고분자가 계면활성제들의 층과 층 사이에 들어 있는 분자 다층 구조를 합성하였다. 중합이 끝난 후 유기 용매를 사용하여 계면활성제를 추출하여 이차원적인 구조를 갖는 얇은 박막 층으로 이루어진 고분자 막을 합성하였다. 형성된 이차원 구조를 갖는 고분자 막의 물성을 측정하였는데, 막의 물성으로는 인장 강도, 신장율, 팽윤 등을 측정하였다.

Abstract: Cholesterol-containing surfactant was synthesized, and it was sonicated with monomer [tetradeca(ethylene glycol) diacrylate] in water to form a vesicle solution. This vesicle solution was dried to construct a membrane which had a molecular multilayer structure. The monomer which stay in this membrane was polymerized with photoinitiation, and then surfactant was extracted by organic solvent. The physical properties of the two dimensional polymer network were measured, and these physical properties are tensile strength, elongation, and swelling.

Key words: Multilayer, Cholesterol, Vesicle

1. 서론

Vesicle은 이분자 층으로 이루어진 구형의 막 내부에 물이 들어 있는 구형의 공간을 가진 구조를 하고 있다. 이러한 vesicle에 관한 연구는 처음에는 단순히 생체 막의 model system으로 출발하였으나[1,2] vesicle이 가지고 있는 독특한 구조, 즉 내부에 막으로 격리된 물로 채워진 공간을 갖는 구조 때문에 광범위한 분야에 응용되기 시작했다. 예를 들어 drug carrier system[1], photochemical solar energy conversion system[3,4], reactivity control system[5-7], controlled release system[8-10] 등 매우 많은 분야에 응용이 시도되었다.

Cho 등은 콜레스테롤을 함유하는 계면활성제를 합성하여 vesicle을 형성시켰다[11]. 이러한 콜레스테롤을 함유하는 vesicle을 형성하게 된 동기는 자연의 생체 막들이 콜레스테롤을 많이 함유하고 있다는 사실로부터이다. 이렇게 형성된 vesicle들은 매우 안정함이 밝혀졌다[12]. 그리고 이 콜레스테롤을 갖는 계면활성제들 중에는 물에 분산되었을 때 giant helical superstructure를 갖는 것이 있음이 보여졌다[13]. 이러한 구조는 전자 현미경이 아닌 일반 현미경으로도 관찰이 가능하다.

Cho 등은 콜레스테롤을 함유하는 여러 가지 종류의 vesicle들을 합성하여 콜레스테롤을 추출하는데 이용하려는 시도를 하였다[14-16]. 콜레스테롤은 인간의 핏줄 속에 축적되어 고혈압과 같은 성인병의

주요 원인이 되고 있으므로, 이러한 vesicle들이 고혈압과 같은 병의 치료제를 개발하는데 좋은 model system이 될 수 있을 것이다.

우리는 콜레스테롤을 갖는 계면활성제들을 이용하여 분자 다층 구조를 형성시켰다[17,18]. 이러한 매우 균일한 분자 다층 구조를 합성하는 기술은 여러 방면에 응용이 가능한데, 특히 최근의 전자 산업 분야에서는 미세 가공 기술이 급격히 발전하여 미세 패턴의 크기가 분자 수준인 나노미터까지 작아지고 있으므로 2천년 대에 나올 초고집적화 된 제품을 개발하기 위해서는 이러한 분자 수준의 제어기술이 꼭 필요하다고 생각된다[19-21].

본 연구에서는 콜레스테롤을 갖는 계면활성제를 물 속에 분산시켜 음파 파쇄(sonication)하여 vesicle 용액을 형성시킨 후, 이것을 건조시켜 분자 다층 구조를 갖는 막을 합성하였다. 이 과정을 진행하기 전에 단량체를 함께 넣어 분자 다층 구조를 갖는 막을 형성시키면 물 층 사이사이로 단량체들이 자리하게 된다. 이 상태에서 중합을 시키면 매우 얇은 층으로 이루어진 고분자 얇은 박막들이 형성되게 된다. 고분자가 형성된 후에 계면활성제들을 유기 용매로 추출해내면 이차원적 구조를 갖는 얇은 박막들이 무수히 겹쳐있는 막이 형성된다. 형성된 막의 물성을 살펴보았는데 인장강도, 신장율, 팽윤 등을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

본 실험에 사용된 콜레스테롤, 6-bromohexanoic acid, 11-bromoundecanoic acid, N,N-dimethylethanolamine는 Aldrich 제품

[†] e-mail: jsshin@trut.chungbuk.ac.kr

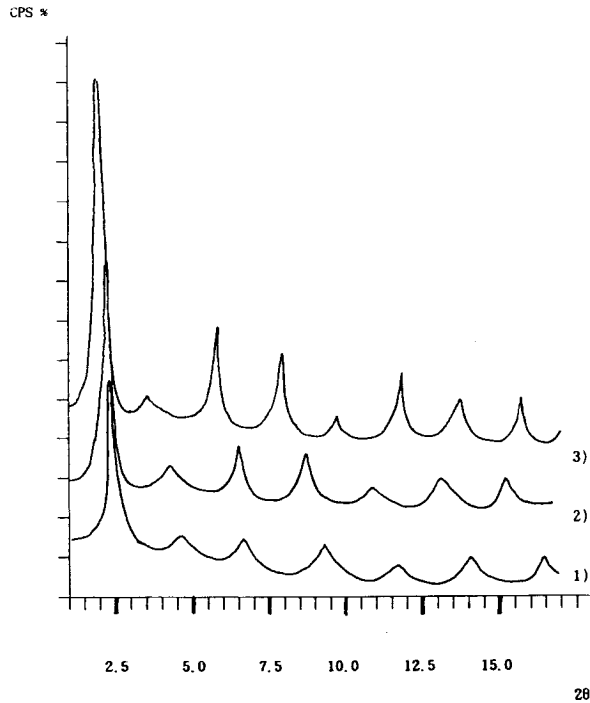


Figure 2. X-ray reflectivity scans of multilayer after polymerization.

- 1) CHODAHE + TDEGDA
- 2) CHODAHE-5 + TDEGDA
- 3) CHODAHE-10 + TDEGDA

Table 1. The Long Spacing of the Cast Film

surfactant	long spacing (A°)	
	before polymerization	after polymerization
CHODAHE	38.0	37.8
CHODAHE-5	41.3	40.8
CHODAHE-10	44.9	44.3

Table 2. Mechanical Properties of Two- and Three-Dimensional Polymers

polymer	surfactant	tensile strength (kg/mm ²)	ultimate elongation (%)
2D	CHODAHE	0.38	30
	CHODAHE-5	0.52	47
	CHODAHE-10	0.57	51
3D		0.18	12

본 실험에서 형성된 이차원 구조를 갖는 고분자 막을 가지고 인장강도와 신장율을 측정 한 결과가 Table 2에 나타나 있다. 이 결과를 삼차원 구조를 갖는 고분자와 비교하기 위하여 삼차원 구조를 갖는 고분자 막을 가지고 측정 한 결과도 함께 Table 2에 나타내었다.

Table 2의 결과를 살펴보면, 인장강도의 경우 이차원 구조를 갖는 고분자 막이 삼차원 구조를 갖는 고분자 막에 비해 2~3배 정도 더 컸으며 신장율의 경우에도 이차원 구조를 갖는 고분자 막이 삼

Table 3. Swelling Properties of Two- and Three- Dimensional Polymers

polymer	surfactant	swelling ratio in acetone (%)	
		lateral	perpendicular
2D	CHODAHE	14	43
	CHODAHE-5	15	61
	CHODAHE-10	15	66
3D		13	13

차원 구조를 갖는 고분자 막에 비해 2.5~4배 정도 더 컸다. 이 결과는 이차원 구조를 갖는 고분자 막의 경우에 고분자의 분자 배열이 막과 평행하게 배열되어 있기 때문으로 생각된다. 이러한 현상은 실을 만드는 과정 중의 연신 과정 후에 실의 내부에서 변화된 분자 배열 변화와 비슷하며 연신 후에 실의 인장강도는 커진다.

사용된 세 가지 계면활성제들의 경우에 형성된 고분자 막들의 인장강도와 신장율을 비교해 보면 CHODAHE-10을 사용했을 경우가 가장 우수한 인장강도와 신장율을 나타내었다. 이것은 CHODAHE-10의 경우가 다른 두 가지 계면활성제를 사용했을 때보다 훨씬 더 잘 배열된 분자 다층 구조를 형성하기 때문이다. X-ray diffractometer를 이용해 규칙성을 측정해 본 결과도 CHODAHE-10의 경우가 가장 잘 규칙적으로 배열된 결과를 보여 주었다. 이것은 탄소 수 10개의 methylene기가 spacer로 작용해서 콜레스테롤기의 배열을 잘 도와주는 것으로 판단된다. CHODAMA의 유도체들을 가지고 실험했을 때에도 이와 같은 결과가 얻어졌다[17].

본 실험에서 형성된 이차원 구조를 갖는 고분자 막을 가지고 아세톤에 의한 팽윤의 정도를 측정 한 결과가 Table 3에 나타나 있다. 이 결과를 삼차원 구조를 갖는 고분자와 비교하기 위하여 삼차원 구조를 갖는 고분자 막을 가지고 실험 한 결과도 함께 Table 3에 나타내었다. 팽윤의 크기 변화는 막이 놓인 면과 평행한 방향과 수직 한 방향 모두를 측정하였다.

Table 3의 결과를 살펴보면 삼차원 구조를 갖는 고분자의 경우는 평행한 방향과 수직 한 방향의 팽윤의 정도가 거의 같았다. 이와는 전혀 다르게 이차원 구조를 갖는 고분자의 경우는 수직 한 방향의 팽윤의 정도가 평행한 방향의 팽윤의 정도에 비해 3~4.5배 정도 컸다. 그리고 막과 평행한 방향의 팽윤의 정도는 이차원 구조를 갖는 고분자의 경우와 삼차원 구조를 갖는 고분자의 경우가 거의 같았다. 이 결과는 이차원 구조를 갖는 고분자의 경우에 층과 층 사이로 쉽게 아세톤 분자들이 잘 들어가기 때문으로 생각된다.

사용된 세 가지 계면활성제들의 경우에 형성된 고분자 막들의 아세톤에 대한 팽윤의 정도를 비교해 보면 막과 평행한 방향으로의 팽윤에는 정도의 차이가 거의 없었으며 막과 수직 한 방향으로의 팽윤의 정도에만 차이가 있었는데 CHODAHE-10을 사용했을 경우가 가장 큰 팽윤의 정도를 나타내었다. 이것은 인장강도의 경우에서와 같이 CHODAHE-10의 경우가 다른 두 가지 계면활성제를 사용했을 때보다 훨씬 더 잘 배열된 분자 다층 구조를 형성하기 때문이다. 보다 더 규칙적으로 배열된 다층 구조의 경우 아세톤이 층과 층 사이로 더 많이 잘 들어 갈 것이기 때문이다.

4. 결 론

콜레스테롤을 갖는 계면활성제인 CHODAHE, CHODAHE-5, CHODAHE-10을 합성하고, 이 계면활성제를 단량체와 함께 물 속에서 음과 파쇄하여 vesicle 용액을 형성한 다음, 이 용액을 건조하

여 분자들이 규칙적으로 배열된 분자 다층 구조를 갖는 막을 합성하였다. 이 막에 들어 있는 단량체들을 UV를 이용하여 중합하여 고분자가 층과 층 사이에 들어 있는 분자 다층 구조를 합성하였다. 중합이 끝난 후 유기 용매를 사용하여 계면활성제를 추출하여 이차원적인 구조를 갖는 얇은 박막 층으로 이루어진 고분자 막을 합성하였다. 이렇게 형성된 이차원적인 구조를 갖는 고분자 막의 인장 강도는 삼차원적인 구조를 갖는 고분자 막보다 2~3배 크게 나타났으며, 아세톤에 의한 팽윤의 정도도 막과 수직인 방향의 경우, 이차원적인 구조를 갖는 고분자 막이 삼차원적인 구조를 갖는 고분자 막보다 3~4.5배 더 크게 나타났다.

감 사

이 논문은 1997년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비의 지원에 의하여 연구된 결과입니다. 또한 실험에 많은 도움을 주신 Kyushu 대학의 Kunitake 교수에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. H. Fendler, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 7(1980).
2. J. H. Fendler, "Membrane Mimetic Chemistry", pp 160-168, John Wiley & Sons, New York, 1982.
3. M. S. Tunuli and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2507 (1981).
4. Y. M. Tricot and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7359 (1984).
5. R. A. Moss and J. S. Shin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1027(1983).
6. R. A. Moss, S. Bhattacharya, P. Scrimin, and S. Swarup, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5740(1987).
7. R. A. Moss and Y. Okumura, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1750 (1992).
8. I. Cho and J. S. Shin, *Polymer (Korea)*, **15**, 170(1991).
9. J. S. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **2**, 64(1991).
10. D. H. Bae, K. S. Kim, and J. S. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 335(1992).
11. I. Cho and K. C. Chung, *Macromolecules*, **17**, 2935(1984).
12. I. Cho and K. C. Chung, *Macromolecules*, **21**, 565(1988).
13. I. Cho and J. G. Park, *Chem. Lett.*, 977(1987).
14. I. Cho and Y. W. Kim, *Polymer Bulletin*, **24**, 545(1990).
15. I. Cho, S. H. Kim, and J. S. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 273(1992).
16. I. Cho, S. J. Jeong, and J. S. Shin, *Polymer (Korea)*, **18**, 23 (1994).
17. J. S. Shin, *Polymer (Korea)*, **19**, 379(1995).
18. J. S. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 1142(1996).
19. H. Lee, *Chemworld*, **33**, 814(1993).
20. J. W. Park, *Chemworld*, **34**, 111(1994).
21. H. Lee, *Polymer Sci. Tech.*, **5**, 471(1994).