

공중합체 고분자 LB막의 누적 및 흡광도 특성

* 신 훈규*, 최 용성*, 이 범중**, 장 정수#, 권 영수*

* 동아대학교 전기공학과, ** 인제대학교 화학과
경북산업대학교 전기공학과

Deposition and Absorbance Characteristics of Copolymer LB Films

* Hoon-Kyu Shin*, Yong-Sung Choi*, Burm-Jong Lee**
Jeong-Soo Chang#, Young-Soo Kwon*

* Dept. of Electrical Eng., Dong-A University
** Dept. of Chemistry, In-Je University
Dept. of Electrical Eng., Kyung Pook San Up University

Abstract

In this paper, stability improvement of fragile LB films was attempted by monolayers at the air-water interface and crosslinking of the resulting LB films. The spreading polymers were synthesized by radical copolymerization of monoalkyl with oligoethyleneglycol methyl ether, and poly(allylamine) was employed as the subphase polymer. The monolayer properties have been studied by the surface pressure-area(π -A) isotherms. Interaction between polymers and metal ions at the air-water interface and in their LB films were investigated. From the FT-IR (Reflection and Transmission) spectra, the formation of carboxylate ions and the relative orientation of the side chains could be confirmed. The monolayers were transferable on various substrates, and the resulting LB films were characterized by SEM and VIS-UV absorbance.

1. 서론

유기박막을 절연막, 보호막, 분리막 등의 수동적인 재료로서가 아니고 분자소자 (molecular device)로서의 응용을 포함하여 능동적 기능을 발휘할 수 있도록 이용하고자 할 때에는 화학구조가 명확하고 고차구조가 잘 제어된 고분자 박막을 필요로 한다.

새로운 고분자의 개발로 안정하고 다양한 기능성이 부여된 가교화 LB막이 만들어지면, 센서용 막, 선택적 분리막, 분자소자 및 환경계측용막 등에서 새로운 차원의 발전이 기대된다. 그것은 LB막이 A단위의 분자 크기까지 제어가 가능한 초박막이고, 다양한 작용기를 갖는 다중구조의 설계가 가능하기 때문이다.

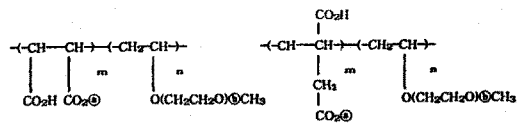
합성고분자¹⁾ 또는 가교화 가능한 작용기를 갖는 고분자를 사용하여²⁾ 단분자막 및 LB막을 처음으로 형성한 것은 Tredgold group이었다. 이들은 고분자를 직접 수면위에 전개하여, 단량체로 구성된 단분자막 또는 LB막을 중합시켜서 고분자막화할 때 생기는 막의 수축·팽창 및 이에 따른 결합의 발생을 줄일 수 있었다. 한편, Kunitake 등은 이온성 고분자와 반대 이온의 저분자량 양친매성 분자간의 정전기적 상호작용에 의한 단분자막 및 LB막의 안정화³⁾와, 정전기적으로 상호작용하는 두분자 사이의 공유결합에 의해 LB막을 가교화하는 방법을 보고하였다⁴⁾. 이때 사용되는 고분자의 구조를 적절히 변형시키면 LB막의 이미드화와 함께 장쇄 알킬 사슬을 제거할 수 있다⁵⁾.

본 연구에서는 공중합체인 C₂F₈MA-VE₃, C₁₈MA-VE₂ 및 C₁₈ITA-VE₃를 합성하여 이들의 π -A 특성 및 단분자막의 거동과 폴리이온 착체를 형성하여 얻어지는 안정한 LB막의 FT-IR 및 SEM 사진에 대하여 보고 하고, 누적 상태에 따른 VIS-UV 흡광도 변화 특성을 확인하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 시료

단량체는 이미 보고된 방법에 의해서 합성하였다^{6,7)}. 그림 1은 합성된 공중합체인 C₂F₈MA-VE₃, C₁₈MA-VE₂ 및 C₁₈ITA-VE₃의 분자 구조도이다.



C₂F₈MA-VE₃ ⊙ = (CH₂)₂(CF₂)₆F ⊙ = 3
C₁₈MA-VE₂ ⊙ = (CH₂)₁₈F ⊙ = 2 C₁₈ITA-VE₃ ⊙ = (CH₂)₁₇CH₃ ⊙ = 3

(a) maleate copolymer (b) itaconate copolymer

Fig. 1. Molecular structure of copolymer.

2.2 실험방법

본 실험에서는 Kyowa Interface Science Co., Ltd.(HBM-SS)의 trough를 사용하여 LB막을 누적하였다. 단량체들과 얻어진 고분자의 구조는 ¹H-NMR과 FT-IR로 확인하였고⁸⁾, DSC로 유리전이온도 (T_g)를 관측하였다. π-A isotherms은 THF용액으로 순수 또는 PAA 수용액 등의 subphase에서 관측하였고, CaF₂ 결정과 다공성 플루오르화 탄소막 필터 (FP-010)를 기판으로 하여 LB막을 누적한 후 FT-IR 및 SEM 사진으로 LB막의 안정성 및 누적상태를 평가하였다. 그리고, Shimadzu Co., Ltd.(UV2101)의 VIS-UV 장치를 이용하여 누적에 따른 흡광도 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 검토

표 1은 합성된 고분자의 DSC 및 TGA를 측정한 결과이다. 각 공중합체의 유리전이온도(T_g), 40%의 무게 손실까지의 온도, 700℃까지 올렸을 때의 잔유물 %를 나타냈다. T_g를 보면 알킬사슬 경우 43~48℃의 값이던 것이 플루오르화 사슬에서는 100℃를 나타내었다.

Table 1. Thermal properties of polymers.

copolymers	T _g (℃) ^a	Degradation Temp. (℃) ^b			Residue at 700℃ (%)
		5%-loss	20%-loss	40%-loss	
C ₂ F ₈ MA-VE ₃	100	140	211	234	5.5
C ₁₈ MA-VE ₂	43	183	223	252	4.9
C ₁₈ TA-VE ₃	42	156	219	273	0.0

a : Determined from DSC curves measured on DuPont 910 differential scanning calorimeter with a heating rate of 10℃/min under nitrogen atmosphere.

b : Determined from TGA curves measured on DuPont 951 thermogravimetric analyzer with a heating rate of 10℃/min under nitrogen atmosphere.

그림 2는 순수에서와 NaCl 용액, MgCl₂ 용액에서 누적시킨 C₂F₈MA-VE₃의 IR(RAS) spectra이다. 순수에서와 NaCl 용액에서는 carboxylate peak가 거의 나타나지 않았다. 그러나 MgCl₂ 용액에서는 1650 cm⁻¹에서 carboxylate peak가 나타났다. 이는 막 내에서 친수성 부분인 COOH가 (-CO₂)₂Mg²⁺ 형태로 존재하고 있다고 볼 수 있다.

그림 3은 LB(C₁₈TA-VE₃, 6 layers)막내의 분자 배향성을 알아보기 위하여 reflection(RAS)과 transmission(TAS)방법으로 FT-IR을 측정한 spectra이다. TAS방법의 스펙트럼에서 C-H stretching peak가 강하게 나타나는 반면, RAS방법에 의하면 carbonyl과 ether peak들이 상대적으로 커지고 C-H peak는 감소한 것을 알 수 있다. 따라서, 알킬 사슬과 올리고에테르기가 기판 평면위에 서있는 것으로 해석된다.

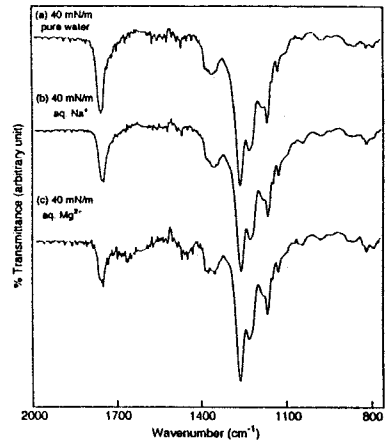


Fig. 2. Reflection FT-IR spectra of LB films of C₂F₈MA-VE₃(6 layers) on CaF₂ plates

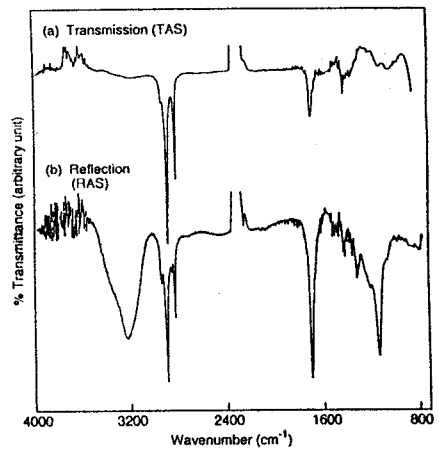
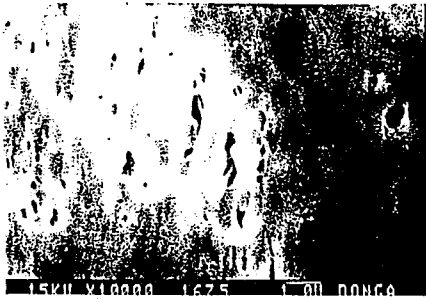


Fig. 3. FT-IR spectra of copolymer LB(C₁₈TA-VE₃, 6 layers) on CaF₂ plates : (a) transmission(TAS) ; (b) reflection(RAS)

사진 1은 LB막의 기계적 안정도에 대한 간접적인 확인 방법으로서 다공성 플루오르화 탄소막 필터 (FP-010)에 공중합체 C₂F₈MA-VE₃ LB막을 누적시킬 때 필터 구멍 (0.1 μm)에 대한 피복(누적) 정도를 SEM 으로서 관찰한 것이다. 사진 1에서 순수인 (A) 경우보다 subphase가 PAA인 (B)가 다소 피복이 잘 된 상태임을 확인할 수 있었다. 이것은 4층정도에서도 분자간의 상호결합력에 의해 LB막의 형성이 가능함을 나타낸 것이다.

(A) 4 layers : as-deposited from pure water subphase



(B) 4 layers : as-deposited from aq. PAA subphase

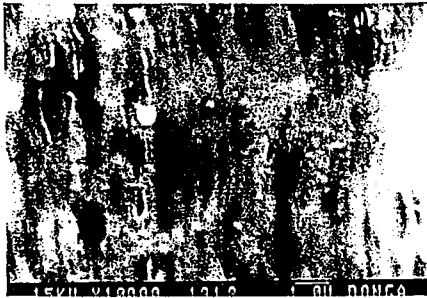


Photo 1. SEM of LB films on fluorocarbon membrane filters.

물질에 의한 가시 자외선의 흡수는 그 분자의 기저상태에 있는 전자가 광에너지 $-(E = hv)$ 를 흡수해서 여기상태로 천이(전자천이)할 경우에 일어난다. 그 크기의 세기는 파장에 따라 다르며, 흡수 스펙트럼은 물질 고유의 특징으로 알려져 있다. 또한, 광에너지는 전자천이 에너지와 가시자외선의 진동수, 파수, 파장과 관계가 있으므로 강도 I_0 의 단색광이 물질층을 투과해서 강도 I 가 되었을때, 물질층의 흡수강도는 다음과 같다⁶⁾.

$$\begin{aligned} I/I_0 &= t \text{ (투과도)} \\ 100t &= \%t \text{ (투과율)} \\ -\log t &= A \text{ (흡광도)} \end{aligned} \quad (1)$$

시료는 고체나 기체에 대해서도 측정가능하며, 두께에 따라서 흡광도가 달라지므로 LB막의 흡광도를 조사하면 두께에 따른 LB막의 누적을 평가할 수 있다.

그림 4는 공중합체인 C18MA-VE₃의 VIS-UV 흡광도 측정 결과이다. 흡광도를 200~800 (nm)의 빛을 조사(照射)하여 측정한 것이다. Reference로서는 석영 cell, 기판은 수정(quartz)을 각각 사용하였다. 이때, 최고치의 peak는 240.5 (nm)에서 나타났다. 그림 4에서 알 수 있듯이 Lambert의 법칙인 식 (1)에 의하여 누적층수가 증가함에 따라 흡광도가 증가하므로 누적이 양호하게 되었음을 알 수 있다.

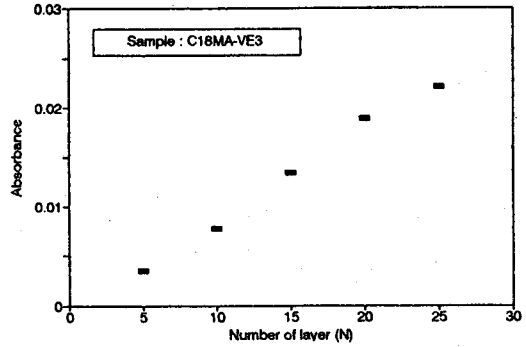


Fig. 4. VIS-UV absorbance for number of layers.

4. 결론

본 논문에서는 LB막의 안정도를 향상시키기 위하여 공중합체를 합성하여 IR 및 ¹H-NMR로서 그 구조를 확인하고, DSC로 유리전이온도를 측정하였다. 또한, CaF₂ 기판에 LB막을 누적하여 FT-IR로 폴리이온착체의 형성을 확인하였고, SEM 사진에 의해 4층 정도에서 0.1 μm의 구멍을 피복하여 기계적 안정성에 대한 간접적인 확인이 가능하였다.

한편, VIS-UV 흡광도 측정 결과, 누적 층수의 증가에 따라 흡광도가 증가하였다. 따라서, 본 연구에서 합성한 고분자가 안정한 LB막 및 양호한 LB막으로 형성되는 것이 확인되었다.

참고문헌

- [1] R. H. Tredgold and C. S. Winter, J. Phys. D., 15, L55(1982).
- [2] R. Jones, R. H. Tredgold, F. Davis, and P. Hodge, Thin Solid Films, 186, L51(1990).
- [3] M. Shimomura and T. Kunitake, Thin Solid Films, 132, 243(1985).
- [4] T. Ueno and T. Kunitake, Chem. Lett., 1927(1990).
- [5] B. J. Lee and T. Kunitake, Langmuir, 8, 2223(1992).
- [6] 泉美治 他, "機器分析のてびき(1)", 化學同人, 1987, p.97.
- [7] W. H. Watanabe and L. E. Conlon, J. Am. Chem. Soc., 79, 2828(1957).
- [8] 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).