

말레에이트계 공중합체 LB막의 공기/물에서의 계면 특성

The Air/Water Interface Characteristics of Maleate Copolymer LB Films.

진 훈규, 권 영수, 이 범중*, 장 장수**, 배 진호

동아대학교 전기공학과, *인제대학교 화학과

†강북전문대학교 전기공학과, **영남대학교 전기공학과

Hoon-Kyu Shin, Young-Soo Kwon, Bum-Jong Lee,
Jeong-Soo Chang^{††}, Jin-Ho Bae^{**}

Dept. of Electrical Eng., Dong-A University

Dept. of Chemistry, In-je University

Dept. of Electrical Eng., Kyung-Pook Sun-Cu University

Dept. of Electrical Eng., Yeung-Nam University

Abstract

Stable polyion-complexed polymeric monolayers were prepared by spreading perfluoroalkyl monomaleate copolymers, C-F₈MA-VE₂ and C-F₈MA-VE₃, on a aqueous poly(allylamine) subphase. The monolayer properties have been studied by the surface pressure-area(π -A) isotherms. The C-F₈MA-VE₃ containing longer oligoethyleneglycol pendant showed more expanded monolayer phase than the C-F₈MA-VE₂. The polyion-complexed monolayers were transferable on various substrates, and the resulting Langmuir-Blodgett(LB) films were characterized by FT-IR spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). Two-dimensional crosslinking to form a polymer network was achieved by amide formation through heat treatment under vacuum with concurrent removal of perfluoroalkyl tails. SEM observation of this film on a porous membrane filter showed that the four layer film was sufficiently stable to cover the filter pore size of 0.1 μ m. The C-F₈MA-VE₃ revealed better covering capability than the C-F₈MA-VE₂. Immersion of this film in water or in benzene did not cause any change in its appearance and in FT-IR spectra.

1. 서론

유기박막을 절연막, 보호막, 분리막 등의 수동적인 재료로서가 아니고 분자수차 (molecular device)로서의 응용

을 포함하여 능동적 기능을 발휘할 수 있도록 이용하고자 할 때에는 화학구조가 명확하고 고차구조가 잘 제어된 고분자 박막을 필요로 한다.

Langmuir-Blodgett(LB)법은 다양한 기능을 갖는 유기물 박막을 분자레벨에서 설계할 수 있으며, 상온상압의 조건에서 제작할 수 있으므로 분자수차의 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 지분자량 화합물에서 행해지은 결과와 같은 상세한 물리화학적 검토가 쉽지는 않다.

합성고분자²⁾ 또는 개교화 가능한 작용기를 갖는 고분자를 사용하여³⁾ 단분자막 및 LB막을 처음으로 형성한 것은 Tredgold group이었다. 이들은 고분자를 직접 수면 위에 전개하여, 단량체로 구성된 단분자막 또는 LB막을 중합시켜서 고분자막화할 때 생기는 막의 수축/팽창 및 이에 따른 결함의 발생을 줄일 수 있었다. 한편, Kunitake 등은 이온성 고분자와 반대 이온의 지분자량 양친매성 분자간의 정전기적 상호작용에 의한 단분자막 및 LB막의 안정화⁴⁾와, 정전기적으로 상호작용하는 두분자 사이의

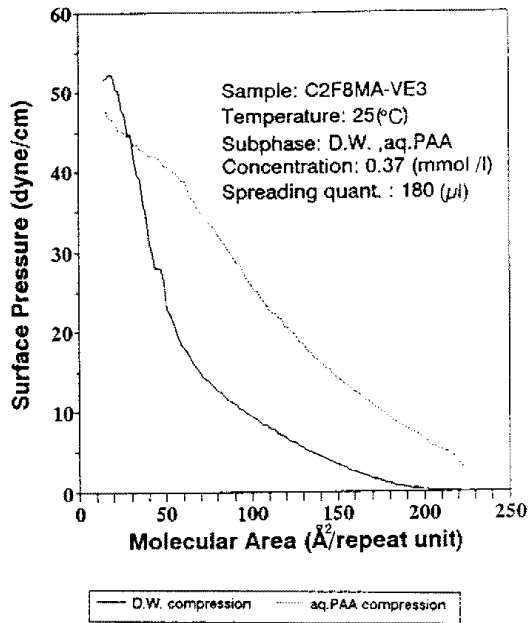


Fig. 2. π -A isotherms of copolymers($C_{2}F_{8}MA-VE_{3}$): (A) on pure water : (B) on aq. PAA. The concentration of amino group of PAA was $2 \times 10^{-4} M$.

Table 2. Condition employed for monolayer deposition.

Copolymer	Surface Pressure (dyne/cm)	Deposition Speed		Deposition Type	Transfer Ratio (1st ~ 6th L)
		downward	upward		
$C_{2}F_{8}MA-VE_{2}$	30	50	10	Y(FP-010)	1.06 ~ 1.00
	25	50	10	Y(CaF ₂)	1.14 ~ 0.80
$C_{2}F_{8}MA-VE_{3}$	30	50	10	Y(FP-010)	1.10 ~ 0.90
	25	50	10	Y(CaF ₂)	1.06 ~ 0.85

Other Common condition: Spreading Solution: chloroform ($C_{2}F_{8}MA-VE_{n}$), Drying period: 10 min, Temp: Ambient temp.

그림 3은 금속을 subphase로 사용하여 $C_{2}F_{8}MA-VE_{3}$ 의 π -A isotherms이다. Metal chloride 수용액에서의 경우를 측정할 것으로서 이온강도의 증가에 따른 용액과 carboxylate ion의 정전기적 상호작용에 의한 팽만 효과로 볼 수 있다. 또한, trivalent metal ion의 경우 collapse되는 임력이 다른 metal ion 경우 보다 낮다. 이는 carboxylate metal ion과 metal ion 간의 강한 상호 작용에 의한 침수성의 감소에 기인한다고 볼 수 있다.

그림 4는 순수에서와 NaCl용액, MgCl₂ 용액에서 측정시킨 $C_{2}F_{8}MA-VE_{3}$ 의 IR(RAS) spectra이다. 순수에서와 NaCl용액에서 carboxylate peak가 거의 보이지 않고 있다. 그러나, MgCl₂ 용액에서는 carboxylate peak가 관측되었다.

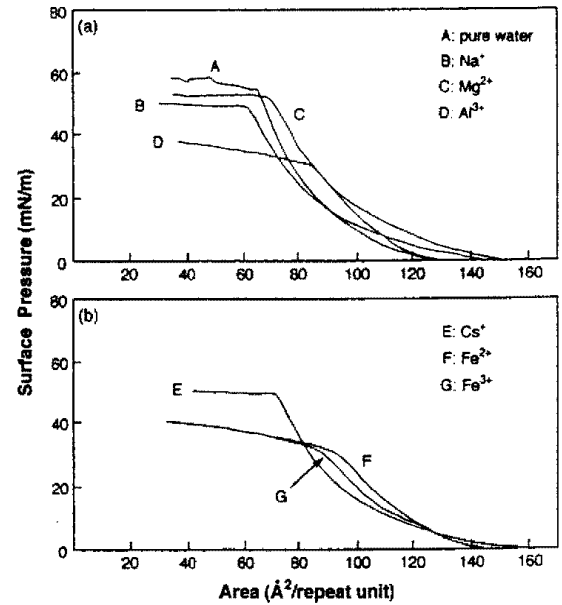


Fig. 3. π -A isotherms of copolymers monolayers on aq. metal subphase

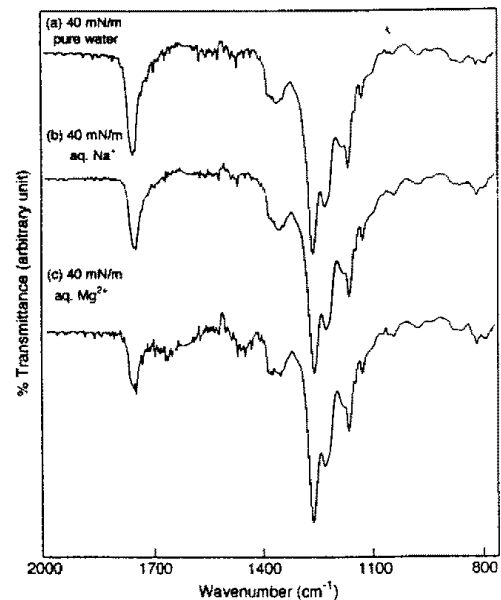


Fig. 4. π -A isotherms of copolymers($C_{2}F_{8}MA-VE_{3}$): (a) on pure water : (b) on aq. Na⁺ (c) on aq. Mg²⁺

그림 5는 LB막내의 분자 배향성을 알아보기 위하여 reflection(RAS)과 transmission(TAS)방법으로 FT-IR을 측정할 spectra이다. TAS방법의 스펙트럼에서 C-H stretching peak가 강하게 나타나고, 반면, RAS방법에 의하면 carbonyl과 ether peak들이 상대적으로 커지고 C-H peak는 감소한 것을 알 수 있다. 따라서, 알킬 사슬과 올리고에테르기가 기판 평면위에 서있다는 것으로 해석된다.

사진 1은 LB막의 기계적 안정도에 대한 간접적인 확인 방법으로서는 다공성 겔을 오프라화 탄소막 필름(FP-010)에 고분자 LB막을 투시시킨 때, 필름 구멍 (0.1 μm)에 대한 피복(누적) 정도를 SEM 으로서 관찰한 것

이다. 사진 1 (A)는 subphase가 순수인 경우의 SEM 사진이며, (B)는 subphase가 PAA인 경우의 SEM 사진이다. 순수인 (A) 경우보다 (B)가 다소 피복이 잘 된 상태임을 확인할 수 있었다. 이것은 4층 정도에서도 분자간의 상호작용력에 의해 LB막의 형성이 가능함을 나타낸 것이다.

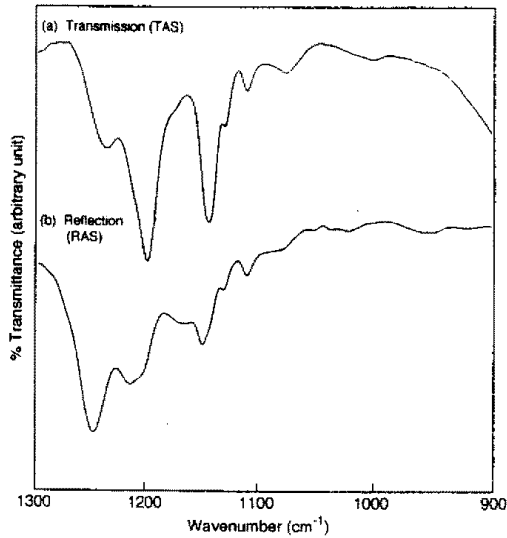


Fig. 5. FT-IR spectra of copolymer LB(C₂F₈MA-VE₃, 6 layers) on CaF₂ plates : (a) transmission(TAS) ; (b) reflection(RAS)

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



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

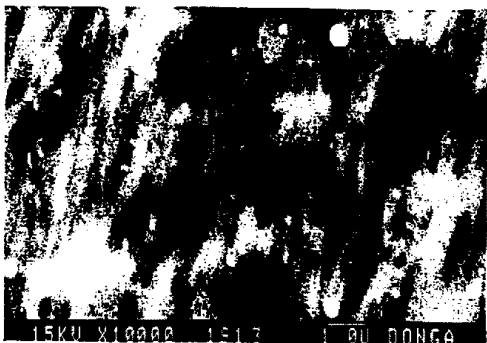


Photo 1. SEM of LB films on fluorocarbon membrane filters.

4. 결론

본 논문에서, 1.1 μm의 파장대의 향상시카기 원료인 플루오로알킬 폴리머(Perfluoroalkylmonomaleate) 공중합체를 합성하여 IR 및 ¹H-NMR로서 그 구조를 확인하고, DSC로 유리전이온도를 측정하였다. 또한, 서로 다른 두 고분자가 공기/물계면에서 poly-ion 착체를 형성하게 하여 기판에 부착되었으며, 알지리에 의하여 이 미크로가교화하여 고분자를 LB막화하였다.

합성한 고분자의 π-A 특성으로 부터 subphase가 순수인 경우와 Na⁺, Mg²⁺ 수용액인 경우에서 고분자와 polyion 착체 또는 수화현상, 폴리에테르의 영향 등에 의해 고분자의 표면적변화 및 분자거동 등에 대한 여러 특성을 확인할 수 있었다.

한편, CaF₂ 기판에 LB막을 부착하여 FT-IR로 폴리이온착체의 형성을 확인하였고, SEM 사진에 의해 4층 정도에서 0.1 μm의 두께를 피복하여 기재의 안정성에 대한 간접적인 확인이 가능하였다. 따라서 합성된 고분자는 안정한 LB막으로 형성됨을 알 수 있었고, 양호한 LB막을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- [1] Y. S. Kwon, "The Developing Trend of Ultra-thin Films Technology and Sensor", T. IEEJME, 6(4), P.290(1993).
- [2] R. H. Tredgold and C. S. Winter, J. Phys. D., 15, L55(1982).
- [3] R. Jones, R. H. Tredgold, F. Davis, and P. Hodge, Thin Solid Films, 186, L51(1990).
- [4] M. Shinomura and T. Kunitake, Thin Solid Films, 132, 243(1985).
- [5] T. Ueno and T. Kunitake, Chem. Lett., 1927(1990).
- [6] B. J. Lee and T. Kunitake, Langmuir, 8, 2223(1992).
- [7] W. H. Watanabe and L. E. Conlon, J. Am. Chem. Soc., 79, 2828(1957).
- [8] H. U. 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 IEE Symposium, Vol.4, pp.101 ~ 104(1993).