

말레이트계 공중합체 LB막의 공기/물에서의 계면 특성

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

신 훈규, 권 영수, 이 봄중, 정 정수^{1), 2)}, 배 선호³⁾

동아대학교 전기공학과, 원세대학교 화학과
1) 경북진주대학교 전기공학과, 2) 영남대학교 화기공학과

Hoon Kyu Shin, Young Soo Kwon, Bum Joong Lee,
Jeong-Soo Chang^{1), 2)}, Jin-Ho Bae³⁾

Dept. of Electrical Eng., Dong-A University

Dept. of Chemistry, Inje University

Dept. of Electrical Eng., Kyung Pook Sun Univ.

Dept. of Electrical Eng., Young-Nam University

Abstract

Stable polyion-complexed polymeric monolayers were prepared by spreading perfluoroalkyl monomaleate copolymers, C_nF_{3n}MA-VE₂ and C_nF_{3n}MA-VE₃, on a aqueous poly(allylamine) subphase. The monolayer properties have been studied by the surface pressure-area(π -A) isotherms. The C_nF_{3n}MA-VE₃ containing longer oligoethylene glycol pendant showed more expanded monolayer phase than the C_nF_{3n}MA-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 0.1μm. The C_nF_{3n}MA-VE₃ revealed better covering capability than the C_nF_{3n}MA-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

유기마이크로기기의 전연막, 보호막, 분리막 등의 주동적인 세포분자가 아니고 분자소자 (molecular device)로서의 응용

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

Langmuir-Blodgett(LB)막은 다양한 가능성을 갖는 유기분자 바막을 분자레벨에서 설계할 수 있으며, 상온상압의 조건에서 제작할 수 있으므로 분자소자의 구축 기술로서 가장 기대되고 있다¹⁾. 그러나 LB막에 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 자망산 (염)으로 대표되는 치밀사량 화합물에서 행해지온 결과와 같은 상세한 물리화학적 검토가 쉬지는 않다.

합성고분자²⁾ 또는 가교화 가능한 작용기를 갖는 고분자를 사용하여³⁾ 단분자막 및 LB막을 처음으로 형성한 것은 Tredgold group이었다. 이들은 51분자를 직접 주변에 설계하여, 단량체로 구성된 단분자막 또는 LB막을 중합시키거나 고분자화할 때 생기는 막의 수축·팽창 및 이에 따른 결합의 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

종교전위에 의해 LB만은 가교화하는 방법을 보고하였다.¹²⁾ 이때 사용되는 고된자의 주장을 치열히 비난시키면서 LB의 이미지화와 함께 장래 인기 사수를 제시할 수 있다.¹³⁾

본 연구에서는, 글리우도(이월류) 보노암 대에이트(Perfluorooalkyl monomaleate) 공중합체인 C₈F₁₇MA-VE₃ 및 C₁₂F₂₅MA-VE₃를 합성하여 이들의 $\pi-A$ 특성 및 단문자박의 저항과 수용성 고분자 사이 PAA와 폴리아민 차체를 형성하여 얻어지는 안정한 LB막의 FT-IR 및 SEM 사진에 대하여 보고 하자 한다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 시도

단량체는 이미 보고된 방식에 의해서 합성하였다^{6,7)}. 이를 단량체의 공중온은 전용 하에서 중합용 암려계에 단량체와 AIBN (1.5mole ratio)의 배재용액을 넣고 실온 가스를 제거하여 60°C로 유지된 oil bath에서 24시간 반응 시킨 후 냉각 잡진하여 실온에서 얹었다. 그리고 C₂F₅MA-VE₂, C₂F₅MA-VE₃: Acetic acid, THF, Diethyl ether, MEK에서 1:2의 성과 후 용해 되시면 CCl₄, Benzene에서 분용성이 있다. 그럼 1은 합성된 멜데에이트개 고분자 C₂F₅MA-VE₂와 C₂F₅MA-VE₃ 및 PAA의 분자 구조도이다.

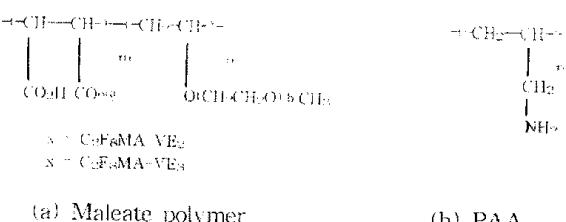


Fig. 1. Molecular structure of copolymer

2.2 실험방법

본 실험에서는 Kyowa Interface Science. Co., Ltd (HBM-SS)의 trough를 사용하여 LB막을 형성하였다. 단방체들과 원이션 고분자의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR로 확인하였고⁸⁾, DSC로 유리점이온도 (T_g)를 관측하였다. $\pi-A$ isotherms은 THF용액으로 순수 또는 PAA 수용액 등의 subphase에서 관측하였고, CaFe_2 결정과 타공성 플루오로화 탄소막판터 (FP-010)를 기판으로 하여 LB막을 형성한 후 FT-IR 및 SEM 사진으로 LB막의 안정성 및 구조상태를 평가하였다.

3. 결과 및 검토

그들은 페인트 전문사의 TSC 및 TGA를 주장한 데서 미묘한 것은 25~12는 차이내었는데 이 숫자는 정체 일정 사슬에 기인한 것으로 생각된다.

Table I. Thermal properties of polymers

copolymers	Tg (°C) ^a	Degradation Temp. (°C) ^b			Residue at 700°C (%) ^c
		5%-loss	20%-loss	40%-loss	
C ₂ F ₈ MA-VE ₂	3.5	160	215	262	4.1
C ₂ F ₈ MA-VE ₃	4.2	140	211	234	5.5

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 23) C₂F₅MA-VE₂의 π -A isotherms이다. C₂F₅MA-VE₂와 C₂F₅MA-VE_{2.5}는 chloroform에 잘 녹지 않아 THF 용액으로 순수화 PAA 수용액에 침개하였다. 순수액에서의 단분자막은 응축상(condensed phase)을 보여지만, PAA 수용액에서는 팽창상(expanded phase)을 나타내었다. 이것은 순수액에서의 충분히 수화된 폴리에테르 수화(hydration)로 생각된다. 즉, 순수액에서 충분히 수화된 폴리에테르 결사술은 전수성의 증가로 계면에 존재하지 않고 물 속에 존재할 것으로 예상되기 때문이다. 그림 24)에서 알 수 있듯이 폴리에테르 결사술이 단분자막의 표면압력이 42 dyne/cm가 될 때까지는 계면위에 존재하다가 그 이상의 압력이 가해지면 수면 아래로 배향하기 때문인 것으로 예상된다. 순수화 PAA 수용액에서의 π -A 등온선의 변화는 위의 현상 이외에 계면에서 카르복실기와 아미노기 사이에 폴리아민 차체가 형성됨으로 인하여 수반되는 분자구조의 변화에도 원인이 있는 것으로 생각된다.

본 연구자들은 이를 폴리이온 차제 단분자막들(Cat.) 설정 및 대공정 플루오로화 단소막 필터(FP-010)를 기판으로 하였을 경우에 누적이 잘 되는 것을 이미 확인하였다.²¹ Fig. 2는 $\text{C}_2\text{F}_8\text{MA-VE}_2$ 와 $\text{C}_2\text{F}_8\text{MA-VE}_3$ 의 LB막 누적시의 누적조건으로서 30 (dyne/cm)의 표면압력에서는 Y형의 LB막이, 기판의 종류에 따라서는 Z형의 LB막이 누적될 때도 있었다. 이때, 누적비는 0.8~1.14 정도이었으며, 단분자막들은 매우 안정하여 누적을 하는 동안 단분자막의 자별적인 감소는 일어나지 않았다.

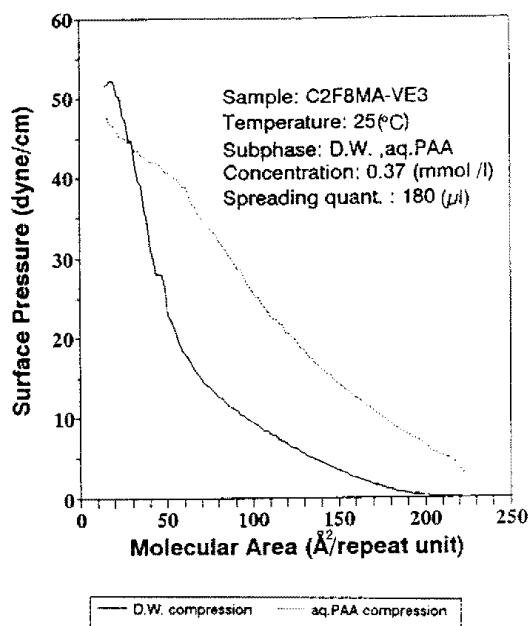


Fig. 2. π -A isotherms of copolymers(C₂F₈MA-VE₃) :
(A) on pure water ; (B) on aq. PAA
The concentration of amino group of PAA was
 2×10^{-4} M.

Table 2. Condition employed for monolayer deposition.

Copolymer	Surface Pressure (dynes/cm)	Deposition Speed		Deposition Type	Transfer Ratio (1st ~ 6th)
		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 ~ 0.86

* Other Common condition: Spreading Solution: chloroform (C₈MA-VE₃), Drying period: 10 min, Temp: Ambient temp.

1. 입 3은 금속을 subphase로 사용하여

C₂F₈MA-VE₃의 π -A isotherms이다. Metal chloride 용액에서의 경우를 추정한 것으로서 이온강도의 증가에 따른 효과와 carboxylate ion의 정전기적 상호작용에 의한 판별 효과를 볼 수 있다. 또한, trivalent metal ion의 경우 collapse되는 압력이 다른 metal ion 경우보다 낮다. 이를 carboxylate metal ion과 metal ion 간의 강한 상호 작용에 의한 친수성의 감소에 기인한다고 볼 수 있다.

그림 4는 순수액과 NaCl_{0.1} M, MgCl₂ 용액에서 측정된 C₂F₈MA-VE₃의 IR(RAS) spectra이다. 순수액에서와 NaCl_{0.1} M에서 carboxylate peak가 거의 보이지 않고 있다. 그러나, MgCl₂ 용액에서 carboxylate peak가 관찰되었다.

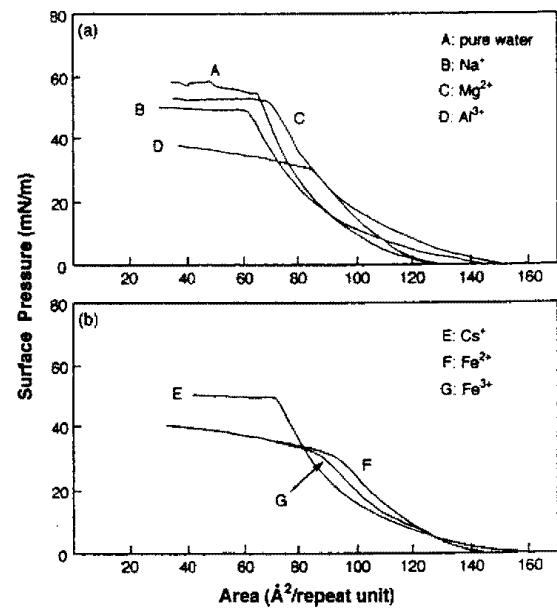


Fig. 3. π -A isotherms of copolymers monolayers on aq. metal subphase

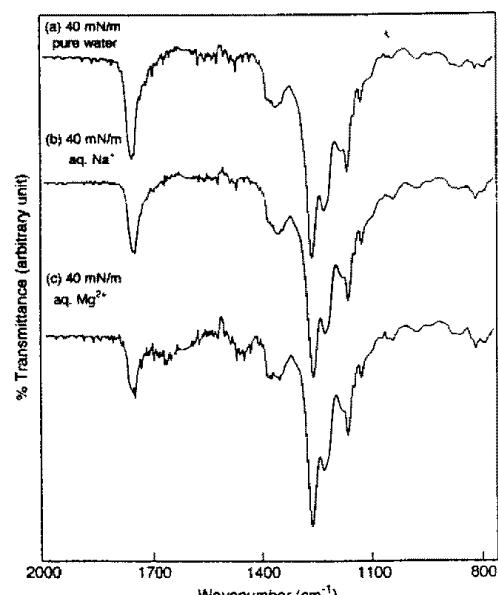


Fig. 4. π -A isotherms of copolymers(C₂F₈MA-VE₃) :
(a) on pure water ; (b) on aq. Na⁺ (c) on aq. Mg²⁺

그림 5는 LB판의 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 peak은 감소한 것을 알 수 있다. 따라서, 알킬 사슬과 유파고에 대응하기가 가능한 평면위에 서있는 것으로 해석된다.

사진 1은 LB판의 기계적 안정도에 대한 진동자안정화 방법으로서 대공정(증기오르화 탄소막) 빔터(FP-010)에 고분자 LB판을 두사진 때, 빔터 고정 (0.1 nm)에 대한 퍼포먼스(누적) 정도를 SEM으로서 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 희미한 것 외 상대적으로 차이를 확인할 수 있다. 이것은 4중 청도에서도 분자간의 양호전 음극에 의해 LB막의 형성이 가능함을 나타낸 것이다.

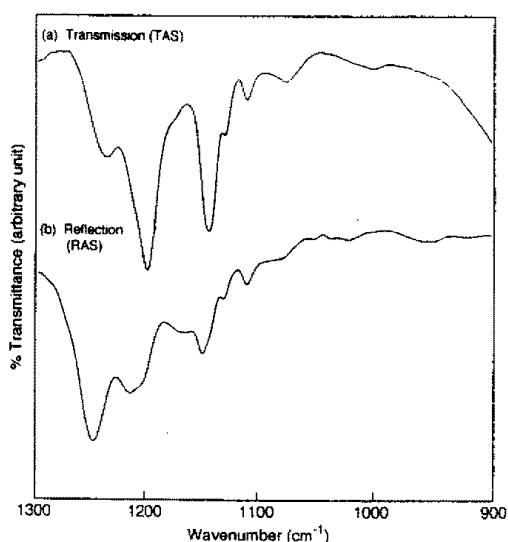


Fig. 3. FT-IR spectra of copolymer LB($C_2F_8MA-VE_3$, 6 layers) on CaF_2 plates : (a) transmission(TAS) ; (b) reflection(RAS)

(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 연구에서 1.5μm의 암모늄 황산시카가이 하이드로플로알킬 몬모노마이크로(Perifluoroalkylmonomaleic acid) 순수화물을 형성하여 IR 및 1H -NMR로서 그 구조를 확인하고, DSC로 유리전이온도를 측정하였다. 또한, 서로 다른 두 고분자가 공기/물계면에서 poly-ion 자체를 형성하게 하여 기판에 부착되었으며, 일자리에 의하여 이따금 가교화하여 고분자를 LB막화하였다.

합성한 고분자의 π- λ 결합으로부터 subphase가 순수인 경우와 Na^+ , Mg^{2+} 수용액인 경우에서 고분자와 polyion 자체 또는 수화화상, 콜리에테르의 영향 등에 의해 고분자의 단면직변화 및 분자기동 등에 대한 여러 특성을 확인할 수 있었다.

한편, CaF_2 기판에 LB막을 부착하여 FT-IR로 폴리아이온 자체의 형성을 확인하였고, SEM 사진에 의해 4중 청도에서 0.1 μm의 구멍을 빠져나와 기재의 안정성에 대한 긴급적인 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. IEE(ME), 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. Shimomura 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. I. Jeong, B. J. Lee, C. H. Kim, S. M. Chang, Y. S. Choi, and Y. S. Kwon, "An Improved Stabilization of Langmuir-Bledgett Films by a Polyion-Complexation at the Air/Water Interface", Proceeding of '93 4th ME Symposium, Vol.4, pp.101~104(1993).