

기-액 계면에서 Palmitic Acid 단분자막에 대한 pH, 알칼리토금속 이온의 영향 및 Hexadecanol 분자와의 섞임성

鄭傑在 · 徐柄日* · 李海元† · 朱敏英

경북대학교 자연과학대학 화학과

†한양대학교 자연과학대학 화학과

(1992. 9. 18 접수)

pH, Alkaline Earth Metal Ion Effects and Miscibility with Hexadecanol on the Monolayer of Palmitic Acid at the Air-Water Interface

Jong-Jae Chung, Byung-Il Seo*, Hai-Won Lee†, and Min-Young Ju

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

†Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received September 18, 1992)

요약. 기-액 계면에서 Palmitic acid(PA) 단분자막의 π -A(surface pressure-area) 등온선 변화는 pH가 높을수록 가용화로 인하여 단위분자면적($\text{\AA}^2/\text{molecule}$)이 낮은 쪽으로 이동되었다. 바탕용액속에 Mg^{2+} , Ca^{2+} 및 Ba^{2+} 이온들을 각각 첨가했을 때 PA 분자는 압축되는 현상을 보였으며 이 효과는 이온의 농도 증가와 더불어 증가하였다. Langmuir-Blodgett(LB) 다층막으로 IR 분광분석을 한 결과, PA는 이들이온과 각각 Mg, Ca, Ba-Palmitate 착물을 형성한다는 것을 알 수 있었다. 알칼리토금속 이온들에 의한 PA의 압축효과는 pH 8에서 $\text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 순으로 나타났으며 Mg^{2+} 을 제외하고는 원자번호 증가에 따라 감소되었다. 반면, 중성인 초순수 물에서는 $\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 순으로 나타났으며 이 현상은 원자번호가 낮아짐에 따라 감소하였다. 단분자막 상에서 PA와 HD(hexadecanol), 2성분계의 섞임성은 초순수 물인 계의 경우는 섞임성이 좋았으며 pH 8인 계의 경우는 섞임성이 나쁨을 알 수 있었다.

ABSTRACT. π -A isotherms of the Palmitic acid(PA) with increasing pH shifted to the low area/molecule due to the dissociation of PA at the air-water interface. More condensation of PA monolayers occurred by the addition of Mg^{2+} , Ca^{2+} and Ba^{2+} ion in subphase. This condensing effect was increased with increasing the concentration of these ions. Due to the interaction with each ion, PA were formed Mg, Ca, Ba-Palmitate complex. The binding structure between alkaline earth ion and carboxylate ligand in PA has been identified by IR spectrometry. The order of condensing effect of alkaline earth ions at pH 8 was $\text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. The condensing effect except for Mg^{2+} decreased with increasing atomic number. Whereas, the condensing effect in pure water system decreased with decreasing atomic number in the sequence: $\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. The miscibility of binary system of PA and hexadecanol in monolayer showed that the miscibility was good for the pure water system. But, in the buffered pH 8 system, bad miscibility was found.

서 론

Langmuir와 Blodgett(LB)가 고안한 단분자막 형성과 다층막 제조기법^{1,2}은 분자 수준으로 막의 두께,

방향성, 배열상태 및 구조를 조절할 수 있는 응용 잠재력 관계로 최근 고분자막을 포함한 유기박막 분야에서 많이 연구가 되고 있다³⁻⁵. LB 막을 균일

하게 기관에 이전시키기 위해서는 기-액 계면에서 단분자막의 성질을 이해함이 필요하다. 단분자막은 바탕용액의 온도, pH, 용해열의 종류 및 농도에 따라 π -A 특성이 다르게 나타난다⁶⁻⁸. 지방산의 경우 바탕용액에 용해된 금속이온의 종류 및 농도에 따라 단분자막의 특성변화 및 분자구조에 큰 영향을 준다^{9,11,12}. 특히 palmitic acid는 바탕용액의 pH 영향에 의해 π -A 등온선상으로 나타나는 분자의 겉보기 압축성은 단분자막의 면적감소를 조사하여 연구되지는 않았다. 한편 단분자막 상에서 2성분계의 섞임성에 대해서는 고분자 물질과 단분자 계면활성제로 사용된 지방산에 대한 연구는 몇몇 보고되어 있으나^{12,13} 친수성 부분의 기능이 서로 다른 물질에 대한 연구는 보고되지 않았다.

본 연구에서는 palmitic acid($C_{16}H_{33}COOH$)를 선택하여 PA 단분자막에 대한 pH와 알칼리토금속 이온의 압축성을 서로 비교하고 그 원인을 조사해 보았다. 또한 2성분계 단분자막의 섞임성을 알아보기 위하여 PA와 탄소수가 동일하며 친수성 부분에 OH기를 가진 hexadecanol($C_{16}H_{33}OH$)를 물비로 단분자막을 형성시킨 후 π -A 등온선을 얻었다. 이때 일정한 표면압 및 물분율에 따라 순수한 성분의 단위분자당 갖는 계산된 면적과 두 성분을 혼합할 때 나타나는 실험적인 면적과의 편차를 비교하여^{12,14} 단분자막상에서 두 성분의 섞임성을 고찰하였다.

실 험

기기 및 시약. π -A 등온선 측정은 LB막 제조는 1000 cm² 넓이의 polytetrafluoroethylene 용기를 가진 Lauda FW-2 Langmuir Film Balance를 사용하였다. 금속 palmitate 착물 형성 확인으로 Digilab FTS-80 IR 분광기의 반사 측정방법을 이용하였다. pH 측정은 Fisher model 750 Accumet analyzer를 사용하였으며 항온조는 Lauda RKS-20을 써서 trough의 온도를 23°C로 일정하게 유지시켰다. 단분자막 형성 물질은 palmitic acid와 hexadecanol로서 Aldrich사 99% 이상의 고순도를 사용하였다. 수면전개 용매는 Aldrich사 99% *n*-hexane을 사용하여 15.58 mg/50 ml가 되게 제조하였다. 완충용액 제조시 pH 2는 KC과 HCl, pH 3.7~5.4는 CH₃COONa·3H₂O와 CH₃COOH, pH 5.8~7.4는 KH₂PO₄

Table 1. Condition of LB multilayer deposition

Speed up	5 mm/min
Speed down	5 mm/min
Pause on top	10 min
Pause on bottom	10 sec
Surface Pressure while dipping	20 mN/m

와 NaOH, pH 8.0~9.0은 Na₂B₄O₇·10H₂O와 HCl 및 pH 9.2는 Na₂CO₃·10H₂O와 NaHCO₃를 모두 Aldrich사 및 Merck사의 99% 이상 시약급으로 사용하였다. 용액의 이온강도 조절용으로 Merck사 99.5%인 NaCl를 사용하였다. 금속염은 MgCl₂, CaCl₂ 및 BaCl₂로서 Merck사 99.5% suprapur급을 사용하였다. 바탕용액으로는 18.0 MΩ-cm의 전기저항값을 갖는 탈이온화된 물을 사용하였다. IR 샘플용 LB막 형성 기관으로는 표면이 30~50 Å의 SiO₂층을 가진 Monsanto사 제품의 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며 세척용액으로 Merck사 98% H₂SO₄와 30% H₂O₂를 사용하였다.

실험방법. π -A 등온선 측정실험은 PA 수면전개 용액 400 μl를 마이크로 실린지로 수면위에 전개시키고 용매의 증발과 표면압의 안정화를 위하여 20분 기다린 후 수행하였다. 압축 및 이온속도는 50 cm²/min로 하였으며 LB 다층막 적층시 조건은 Table 1과 같다. 실리콘 웨이퍼의 표면을 친수성으로 만들기 위하여 piranha 용액(H₂SO₄와 H₂O₂를 70:30 부피비로 혼합)으로 90°C에서 30분간 담근 후 초음파 세척을 거쳐 흐르는 물에 1시간 정도 씻고 질소가스(99.999%)로 건조시킨다. 한편, PA와 HD의 2성분계 단분자막 형성시 두 성분의 몰비 합은 1.0이 되게하여 수면위에 혼합 주입한 후 π -A 거동을 살펴보았다. 모든 실험은 Class 10³, 23°C의 클린룸에서 실시하였으며 실험의 편차는 ±0.2°C 이내로 유지되었다.

결과 및 고찰

PA 단분자막의 상분리 및 극한 면적. Fig. 1은 기-액 계면에서 PA의 π -A 등온선으로 일정한 표면압에서 상분리가 명확하게 구별되어 나타났다. 이는 stearic acid의 상분리 현상과도 유사하다¹⁶⁻¹⁸. 이는 PA 분자가 친수성 부분은 계면 아래로 소수성 부분은 계면 위로 향하여 단분자막을 형성한 후 분자가

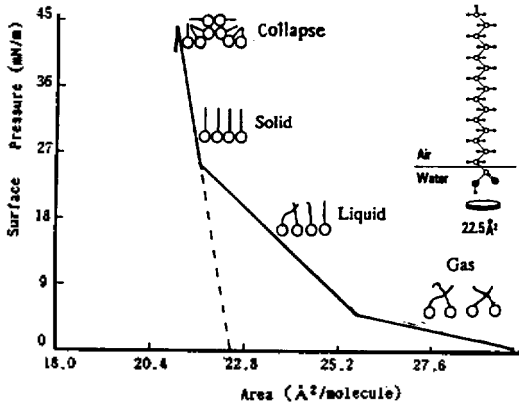


Fig. 1. π -A isotherms of palmitic acid on water.

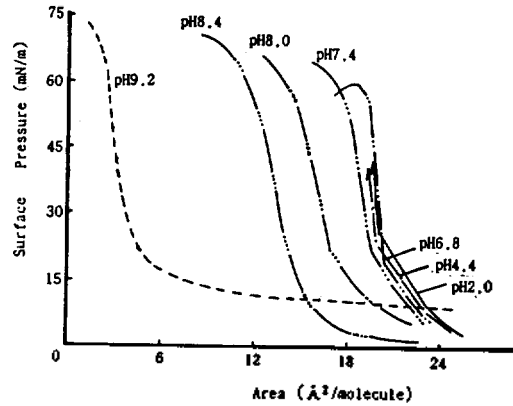


Fig. 2. π -A isotherms of palmitic acid at various pH.

갖는 면적감소 즉, 압축현상으로 인한 분자들간의 반발력이 각 상에 따라 다르게 나타나기 때문이다. 각 상의 표면압 범위는 기상, 액상 및 고상이 각각 0~4.5, 4.5~24.8 및 24.8~44 mN/m로 구별되며 44 mN/m 이상에서는 단분자막의 붕괴가 일어났다. 붕괴이전의 단분자막은 분자가 가장 조밀하게 형성된 상태로써 외력이 제거된 상태를 가정한다면 분자가 계면에서 갖는 표면적 및 분자형태에 대한 정보를 획득할 수 있다¹⁹. 분자간의 인력과 반발력이 무시된 이상적인 2차원계의 단분자막은 3차원상의 이상적인 방정식과도 일치한다. 따라서 표면상의 에너지를 운동에너지로 나타낼 수 있으며 다음과 같다²⁰.

$$\pi A = kT \quad (1)$$

또한 (1)식을 π 의 함수로 나타내면 다음과 같이 된다.

$$\pi A / kT = C + qn \quad \text{즉} \quad \pi(A - qkT) / kT = C \quad (2)$$

k 는 볼츠만의 상수, T 는 열역학적 온도 그리고 C 는 상수로서 압축를 인자이다. 이상적인 계의 경우는 $q=0$ 이다. qkT 는 비이상성의 값으로서 배제된 면적에 해당된다. 이 값은 π -A 등온선상에서는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 고체상의 접선으로부터 $\pi=0$ 일 때 Area/molecule 축과 교차되는 점이며 극한면적이다. PA의 극한면적은 22.5 Å²/molecule이었다.

PA 단분자의 π -A 등온선 변화에 따른 pH 영향. Fig. 2는 바탕용액의 pH에 따라서 PA의 π -A 등온선을 나타낸 것이다. pH 증가에 따라 π -A 등온선은 좌측으로 이동되고 붕괴압이 증가하였다. pH 6.8

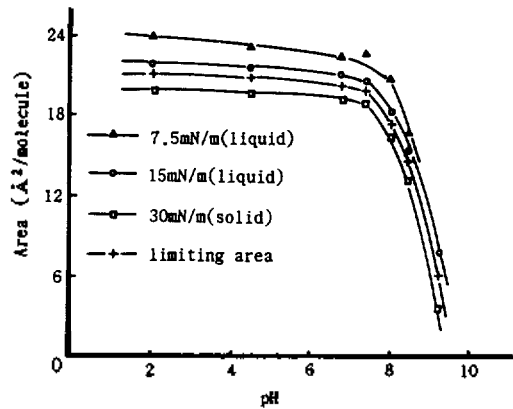


Fig. 3. Area/molecule vs. pH for palmitic acid with various pressure and limiting area.

이상에서는 막붕괴가 일어나지 않았으며 상전이 가 뚜렷이 구별되지 않았다. 이것은 Miyano 등이 stearic acid의 경우 pH 증가에 따라 막붕괴를 억제한다²¹는 사실과 일치한다. Fig. 2의 결과를 액상, 고상의 일정한 표면압 7.5, 15 및 30 mN/m에서 단위분자 면적과 극한면적을 pH에 따라 최소사승법으로 나타내었을 때(Fig. 3) pH 6.8 이상에서는 단위분자의 면적감소율이 급격히 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상은 PA 단분자막의 압축효과에 미치는 영향이 서로 다르다고 판단된다. 그 원인을 알아보기 위하여 시간에 따라 PA 단분자막의 감소율을 측정(초기면적을 A_0 , 1 시간 후의 면적을 A_1)해 보고 Fig. 4에 나타내었다. pH 6.8 이상에서는 면적 감소율이 크고 시간이 지남에 따라 증가하여 나타났다. 이 결과로 볼 때 PA 분자의 이온화 증가에 의한 용해현상으로

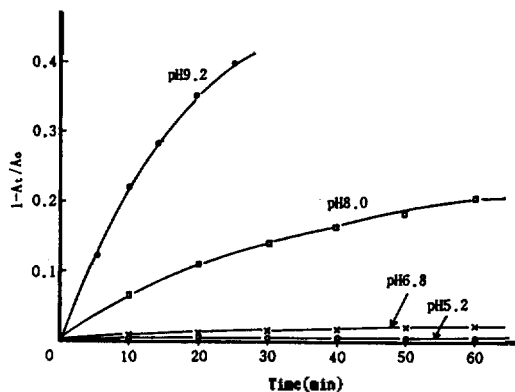


Fig. 4. The fractional area change $1-A_t/A_0$ vs. time for palmitic acid film on water with various pH at 13 mN/m.

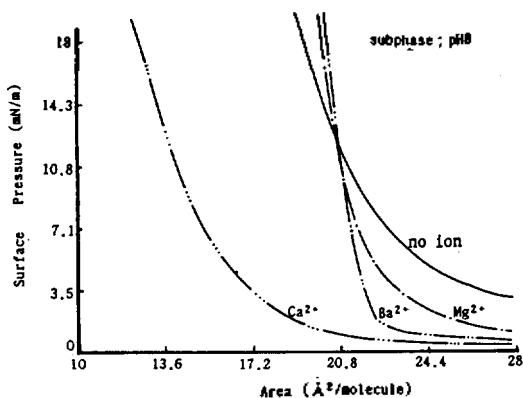


Fig. 5. π -A isotherms for palmitic acid monolayers over subphases containing different alkaline earth ions ($2 \times 10^{-4} M$) at pH 8.

압축효과가 증가되었다고 판단된다.

알칼리토금속 이온에 의한 PA의 π -A 등온선 변화.

Fig. 5와 6은 각각 pH 8과 초순수물에서 $2 \times 10^{-4} M$ 의 $MgCl_2$, $CaCl_2$ 및 $BaCl_2$ 가 용해된 바탕용액 위에서 PA 단분자막의 π -A 등온선 변화를 나타낸 것이다. PA 단분자막은 염의 종류에 따라 압축효과가 서로 다르게 나타났다. 이 현상은 초순수물에서 보다 pH 8에서 더욱 심하게 나타났다. 염의 종류에 따라 단분자막의 π -A 거동이 각각 다르게 나타나는 것으로 보아서 PA 분자가 금속 이온과 상호작용을 한 것으로 판단된다. 이를 확인하기 위하여 $CaCl_2$ 염용액과 상호작용한 PA 단분자막 35층을 친수성 표면처리된 실리콘 웨이퍼 위에 이전

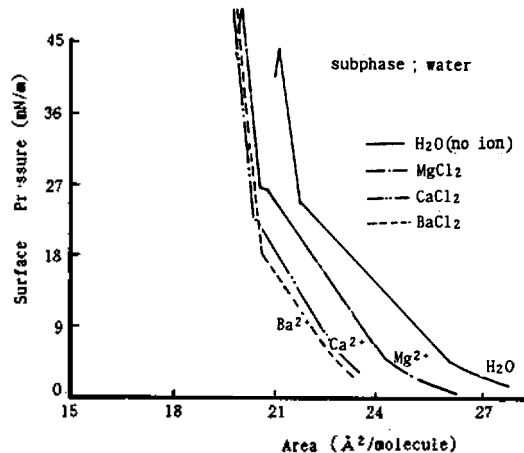


Fig. 6. π -A isotherms for palmitic acid monolayers over subphases containing different alkaline earth ions ($2 \times 10^{-4} M$) on H_2O . The " H_2O " curve is for pure water.

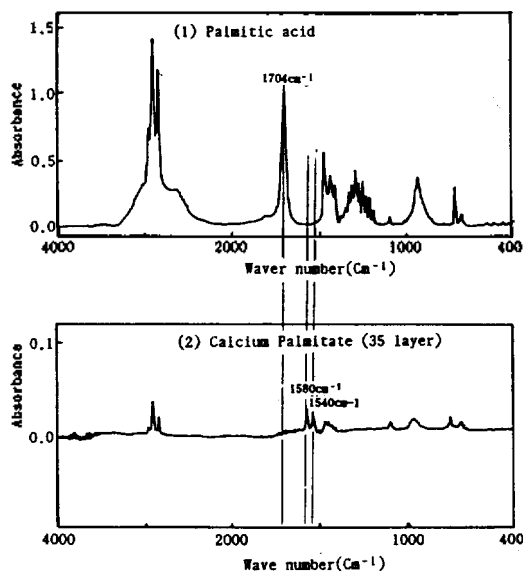


Fig. 7. Infrared spectra of palmitic acid(1) and calcium palmitate multilayer(2) deposited from subphase containing $CaCl_2$.

시켜 Fig. 7과 같이 적외선 스펙트럼을 얻었다. 1704 cm^{-1} 에서 carbonyl기의 흡수띠가 사라지고 1580 cm^{-1} 과 1540 cm^{-1} 에서 새로운 흡수띠가 나타나는 것으로 보아서 calcium palmitate가 형성되었음을 알았다. 1580 cm^{-1} 의 peak는 carboxylate의 비대칭 신축진동이며 1540 cm^{-1} 의 흡수띠는 carboxylate가

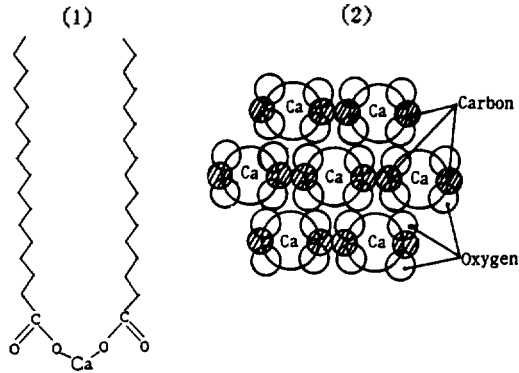


Fig. 8. Binding structure(1) and arrangement of Ca atoms(20 off calcium palmitate formed between the carboxylate ligand in palmitic acid monolayer and Ca^{++} ion in subphase.

수화되어 carbonyl 신축진동의 대칭강화에 의한 것으로 확인되었다²⁶. 이외에도 Mg^{2+} 와 Ba^{2+} 이 결합된 palmitate 착물을 차례로 확인하였다. Gordziel 등이 stearic acid 단분자막과 금속이온(Zn^{2+} , Cd^{2+})과의 결합으로 "disoap" 구조를 형성한다고 보고한 사실과 일치한다⁹.

리간드인 PA의 carboxyl기 2개와 금속이온이 결합하여 착물이 형성될 때 그 구조는 Fig. 8의 (1)과 같이 나타낼 수 있으며 단분자막의 평면상은 이들이 연속적으로 결합된 Fig. 8의 (2)와 같이 생각된다. 따라서 막분자는 더욱 질서정연해지고 강도가 증가되어 막의 붕괴압이 증가되고 압축효과가 증가되었다고 판단된다. 이는 Deamer 등이 stearic acid가 금속이온과 결합하여 공중합 조직망을 형성하여 단위분자 면적이 감소된다고 한 사실과 일치한다²⁵. 한편, PA 분자의 압축성이 초순수 물에서 보다는 pH 8에서 더 크게 나타난 것은 pH 8에서 palmitate가 더 많이 형성되어 막분자가 더욱 질서정연해지고 구조적 배열을 하기 때문으로 사료된다. 이러한 강도는 각 단분자막의 극한면적을 비교함으로써 쉽게 할 수 있으며 그 결과를 Table 2에 요약하여 나타내었다.

알칼리토금속 이온에 의한 PA 단분자막의 압축효과는 pH 8에서 $\text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 순으로 나타났다. Mg^{2+} 을 제외하고는 원자번호가 증가함에 따라 감소되었다. 특히 Ca^{2+} 은 단분자막의 극한면적에 크게 영향을 주었다. Ca^{2+} 은 수화시 배위수가 8이며

Table 2. Limiting areas for PA monolayers over sub-phase containing different alkaline earth ion ($2 \times 10^{-4} M$)

Alkaline earth ion	Limiting area, $\text{\AA}^2/\text{molecule}$	
	pH 8	pure water
No ion	23.0 ± 0.1	22.5 ± 0.1
Mg^{2+}	22.1 ± 0.1	21.1 ± 0.1
Ca^{2+}	16.3 ± 0.1	21.8 ± 0.1
Ba^{2+}	21.6 ± 0.1	20.9 ± 0.1

이온특성(즉 high charge-to-size ratio)이 큰 것으로 알려져 있다⁹. 따라서 calcium palmitate가 형성될 때 Ca^{2+} 이 물과 회합을 잘 하여 PA 분자의 강도를 낮게하거나 또는 친수성 부분이 물속으로 상당히 잠기게 되어 소수성 부분이 기-액 계면에 존재하여 압축효과가 크게 나타난다고 생각된다. 이러한 원인이 확실하다면 Ba^{2+} 와 Mg^{2+} 는 Ca^{2+} 보다는 물과 회합을 적게 한다는 것도 유추할 수 있다. pH 8과 달리 초순수 물에서는 압축효과가 $\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 순으로 나타났다. 이는 원자번호가 감소함에 따라 압축효과가 감소되었다. 이는 carboxyl기의 이온화가 pH 8에서보다 비교적 낮기 때문에 수화에 기인한 회합보다도 이온의 공유성이 더 큰 영향을 준 것으로 생각된다.

PA 단분자막에 대한 알칼리토금속 이온과 pH에 따른 영향성을 서로 비교해 볼 때 초순수 물에서 Mg^{2+} , Ca^{2+} 및 Ba^{2+} 이온들을 첨가할 때 나타나는 압축효과는 pH 변화시의 압축효과와 동일한 점을 발견할 수 있다. 이는 초순수 물의 경우 Fig. 6과 Fig. 3에서 일정한 표면압에 대하여 단위분자의 면적을 서로 비교하여 찾을 수 있다. 액상영역의 대표적인 두 표면압 7.5와 15 mN/m에 대해서는 Table 3과 같다. PA 단분자막에 대한 각 이온들의 $2 \times 10^{-4} M$ 농도에 해당되는 압축효과는 대부분 pH 7.5 이상에서 나타난다는 것을 알 수 있다.

CaCl_2 염의 용해농도에 의존하는 PA의 π -A 등온선. 비탕용액의 CaCl_2 $0.5 \times 10^{-4} M$ 에서 $2 \times 10^{-3} M$ 까지의 농도변화에 대한 PA의 π -A 등온선을 Fig. 9에 나타내었다. π -A 등온선은 액상영역이 좌측으로 이동되어 압축효과가 크게 나타났다. Ca^{2+} 의 농도가 증가할수록 단분자막의 붕괴압도 증가하면서 $2 \times$

Table 3. pH value corresponding to the condensing effect of Ba²⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ ions for PA

Ion	Surface pressure 7.5 mN/m		Surface pressure 15 mN/m	
	Area	pH	Area	pH
	(Å ² /molecule)		(Å ² /molecule)	
Ba ²⁺	22.3	7.5 ± 0.1	21.1	7.8 ± 0.1
Ca ²⁺	22.5	7.6 ± 0.1	21.5	7.7 ± 0.1
Mg ²⁺	23.8		22.4	7.5 ± 0.1

Table 4. Subphase calcium concentration dependence of PA at neutral pH (pure water)

CaCl ₂ conc. mM	Kink pressure ^a , mN/m
0.0	26.0 ± 1
0.05	24.5 ± 1
0.5	18.0 ± 1
1.0	15.5 ± 1
20.0	no kink

^aThis is the inflection of the π -A isotherm at the liquid expanded phase/liquid condensed phase.

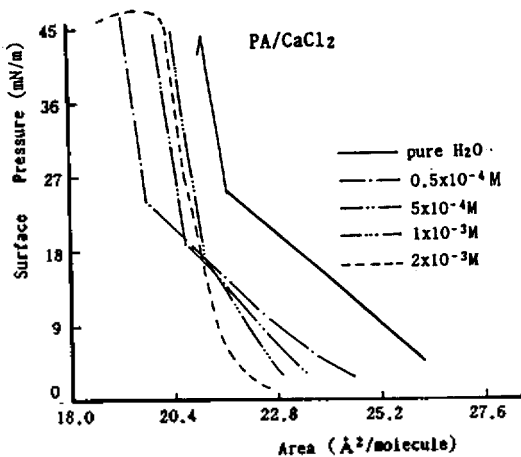


Fig. 9. π -A isotherms for palmitic acid monolayer on aqueous substrates with CaCl₂ concentration.

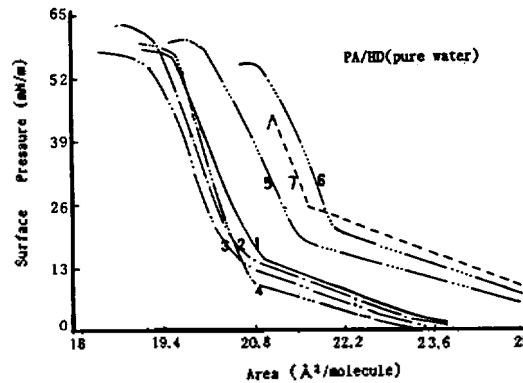


Fig. 10. π -A isotherms for mixed monolayer of palmitic acid and hexadecanol on water subphase. Mole fraction of palmitic acid 1, 0.0; 2, 0.2; 3, 0.4; 4, 0.5; 5, 0.6; 6, 0.8; 7, 1.0.

10⁻³ M 농도에서는 막 붕괴가 일어나지 않았다. 이는 길량작용의 법칙을 고려하면 본 실험의 농도범위에서는 Ca²⁺ 이온의 농도가 증가할 때 calcium palmitate가 많이 형성되어 분자막의 강도를 증가시켰기 때문으로 생각된다. 또한 액체 확장상에서 액체 압축상으로 전이되는 "kink" 점이 Table 4와 같이 더 낮은 압력으로 이동되면서 막의 교체상의 표면압 범위가 더욱 넓게 나타남을 알 수 있다.

한편, Ca²⁺ 이온의 농도와 pH 변화에 따른 PA의 압축효과를 비교해 볼 때 2 × 10⁻³ M의 압축효과는 표면압이 15 mN/m일 때 Fig. 9에서 단위분자의 면적이 21.3 ± 0.1 Å²/molecule이므로 Fig. 3에서 이와 동등한 면적은 약 pH 7.2임을 알 수 있다. 이외에도 PA 단분자막의 알칼리토금속 이온의 농도에 대한 의존성은 Ba²⁺, Mg²⁺ 이온의 경우도 Ca²⁺ 이온의 경우와 비슷한 경향을 나타내었으며 Mg²⁺ 이온에

대한 압축효과는 Ca²⁺, Ba²⁺에 비하여 낮게 나타났다.

PA-HD, 2성분계 혼합 단분자막의 섞임성. Fig. 10과 11은 탄소수가 동일하고 친수성 부분이 OH기를 가진 HD와의 섞임성을 알아보기 위하여 각각 초순수물과 pH 8에서 PA의 물분율에 따른 혼합 단분자막의 π -A 등온선을 나타낸 것이다. PA의 물분율에 따라 π -A 등온선은 규칙적으로 이동하여 나타났다.

2성분계 혼합 단분자막의 단위분자면적은 일정한 표면압에서 한 성분의 물분율에 대하여 도식할 수 있다^{27,28}. HD와 PA의 혼합단분자막에 대하여 고려해보면 HD와 PA의 단위분자 평균면적을 A_{HP} 라 하고 각각의 물분율(χ_H , χ_P)과 순수한 성분의 단위분자 면적(\hat{A}_H^0 , \hat{A}_P^0)으로 나타내면 다음과 같다.

$$A_{HP} = \chi_H \hat{A}_H^0 + \chi_P \hat{A}_P^0 = \hat{A}_H^0 + \chi_P (\hat{A}_P^0 - \hat{A}_H^0) \quad (3)$$

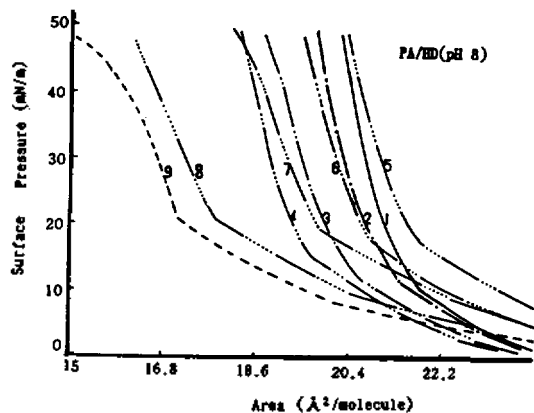


Fig. 11. π - A isotherms for mixed monolayer of palmitic acid and hexadecanol on water subphase at pH 8. Mole fraction of palmitic acid 1, 0.0; 2, 0.2; 3, 0.4; 4, 0.5; 5, 0.6; 6, 0.7; 7, 0.8; 8, 0.9; 9, 1.0.

χ_p 에 대하여 A_{HP} 를 도식한 직선은 섞임성 판단의 기준이 된다. 이 기준직선으로부터 실험적으로 얻은 A_{HP} 값과의 편차는 과잉면적을 나타내며 이상적 및 비이상적 섞임성 정도를 나타낸다. 즉 혼합시의 과잉면적, $\Delta\hat{A}^E$ 는 다음과 같이 계산된다.

$$\Delta\hat{A}^E = A_{HP} - (\chi_H \hat{A}_H^0 + \chi_P \hat{A}_P^0) \quad (4)$$

$\Delta\hat{A}^E$ 값이 음의 편차로 나타나면 2성분계는 섞임성이고 양의 편차로 나타나면 비섞임성이다^{27,28}. PA-HD 2성분계에 대한 $\Delta\hat{A}^E$ 을 고찰해 보면, 첫째 순수물을 사용한 계에 대하여 단위분자의 면적 변화를 $\Delta\hat{A}^E$ 값으로 나타내면 기준선과 벗어난 정도를 쉽게 알 수 있으며 Fig. 12와 같다. 양의 편차가 약 $0.5 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$, 음의 편차가 약 $1.5 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ 이 됨을 알 수 있다. $\Delta\hat{A}^E$ 는 특히 10 mN/m 이하의 낮은 표면압에서 PA 물분율에 따라 큰 차이를 보인다. 이는 stearic acid-PMMA 혼합계의 경우와도 유사하였다¹². 표면압이 20 mN/m 인 경우에는 물분율에 관계없이 모두 음의 편차를 나타내었다. 이는 PA와 HD가 단위분자상에서 섞임성이 좋을음을 의미한다. 표면압이 15 mN/m 인 경우에는 PA 물분율이 $0.0 \sim 0.7$ 범위에서 음의 편차를 나타냄으로서 섞임성이 좋으며 0.7 이상은 양의 편차로서 비섞임성이다. 그리고 표면압이 10 mN/m 와 5 mN/m 인 경우는 PA의 물분율이 $0.0 \sim 0.6$ 범위에서 음의 편차와 0.6 이상은 양의 편차를 나타내고 있다. 이러한 사실들로 보아

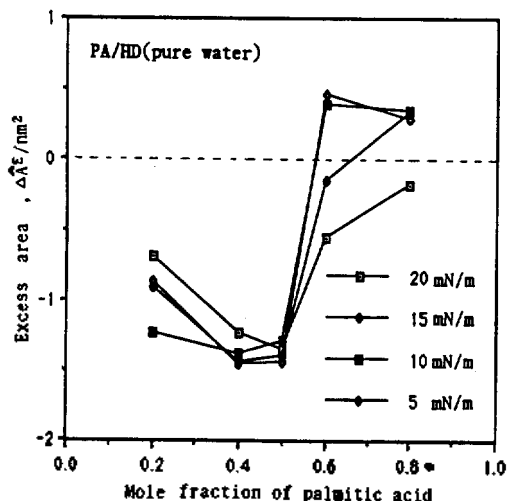


Fig. 12. Excess area of mixing monolayers of palmitic acid and hexadecanol as a function of palmitic acid mole fraction on water subphase. Surface pressure (mNm^{-1}): \square , 20; \blacklozenge , 15; \blacksquare , 10; \diamond , 5.

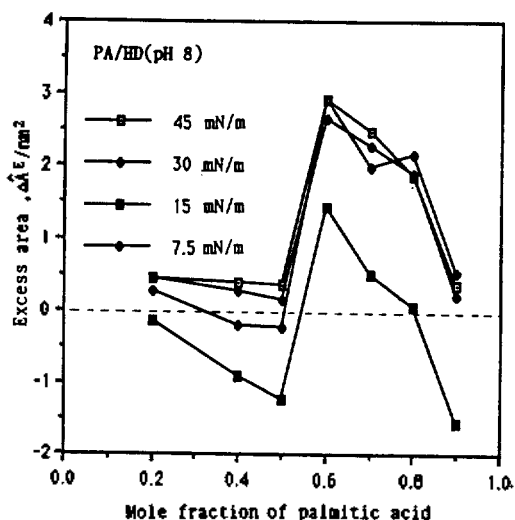


Fig. 13. Excess area of mixing monolayers of palmitic acid and hexadecanol as a function of palmitic acid mole fraction at pH 8. Surface pressure (mNm^{-1}): \square , 45; \blacklozenge , 30; \blacksquare , 15; \diamond , 7.5.

순수한 물을 사용한 계의 PA와 HD는 $\Delta\hat{A}^E$ 가 대체로 음의 편차를 나타냄으로서 섞임성이 좋다고 판단할 수 있다.

둘째, PA의 이온화가 상당히 일어나고 pH 8인 계에 대하여 $\Delta\hat{A}^E$ 값으로 나타내면 Fig. 13과 같다.

양의 편차가 약 $3 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$, 음의 편차가 약 $1.5 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ 임을 알 수 있다. PA 분분율이 0.5~0.9 범위에서는 $\Delta \hat{A}^E$ 의 변화가 심하게 나타났다. 표면압이 30, 45 mN/m인 경우에는 $\Delta \hat{A}^E$ 가 PA 분분율에 관계없이 모두 양의 편차를 나타냄으로서 PA와 HD가 단분자상에서 섞임성이 좋지 않다는 것을 의미한다. 그리고 표면압이 7.5 mN/m인 경우에는 PA 분분율이 0.3~0.5 범위를 제외하고는 모두 양의 편차를 나타내고 있다. 반면 표면압이 15 mN/m인 경우에는 폴 분율이 0.6~0.8을 제외하고는 모두 음의 편차를 나타내었다. 이러한 사실들로 보아 pH 8인 계에 대해서 PA와 HD의 섞임성은 표면압 15 mN/m를 제외하고는 섞임성이 나쁨을 알 수 있다.

결 론

기-액 계면에서 PA의 단분자막은 바탕용액의 pH 증가에 따라 압축효과가 증가되었으며 이는 PA 분자의 이온화에 의한 가용화로 나타났다. 또한 바탕용액 속의 알칼리토금속 이온은 PA와 상호작용을 하여 금속 palmitate를 형성하고 더욱 질서정연한 배열을 하여 분자의 압축효과를 증가시키는 것으로 나타났다. 압축효과에 의한 PA와 금속이온의 친화도는 pH 8인 경우 $\text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, 초순수물인 경우 $\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 순으로 나타났다. 또한 초순수 물계에서 Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온에 의한 단분자막의 압축효과는 pH 7.5 이상과 같았고 Ca^{2+} 이온의 농도가 $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ 인 경우의 압축효과는 표면압이 15 mN/m일 때 약 pH 7.2에 해당됨을 알 수 있었다. 단분자막 상에서 PA-HD의 섞임성은 표면압과 PA의 분분율에 따라 다르게 나타났으며 $\Delta \hat{A}^E$ 값으로 판단했을 때 초순수 물 사용 한 계의 경우는 대체로 섞임성이 좋았으며 pH 8인 계에 대해서는 섞임성이 나쁘게 나타났다.

인 용 문 헌

1. K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935).
2. K. B. Blodgett and I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **51**, 964 (1937).
3. S. T. Kowel, R. Selfridge, C. Eldering, and N. Matloff, *Thin Solid Films*, **152**, 377 (1987).

4. H. Ringsdorf and H. Schupp, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A15**, 1015 (1981).
5. C. W. Pitt and L. M. Wilpita, *Thin Solid Films*, **68**, 101 (1980).
6. J. F. Baret, H. Hasmonay, J. L. Firpo, and J. J. Dupin, *Chem. Phys. Lipids*, **30**, 177 (1982).
7. J. G. N. Thomas and J. H. Schulman, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1139 (1954).
8. E. D. Goddard and H. C. Kung, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 297 (1967).
9. A. G. Steven and R. F. Douglas, *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 178 (1982).
10. B. M. Abraham and J. B. Ketterson, *J. Chem. Phys.*, **75**, 3137 (1981).
11. G. Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", p. 33, Plenum Press, New York, 1990.
12. J. B. Peng and G. T. Barnes, *Langmuir*, **7**, 3090 (1991).
13. M. Puggelli and G. Gabriell, *Colloid & Polymer Sci.*, **263**, 879 (1985).
14. G. T. Barnes, *J. Colloid Interface Sci.*, **144**, 299 (1991).
15. Abraham Ulman, "Ultrathin Organic Films", p. 108, Academic Press, INC. New York, 1991.
16. M. W. Kim and Bryan B. Sauer, *Langmuir*, **6**, 236 (1990).
17. S. A. Gordziel and D. R. Flanagan, *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 178 (1982).
18. M. T. Cotise and D. A. Cadenhead, *Langmuir*, **7**, 964 (1991).
19. A. Muller, *Proc. Roy. Soc.*, **114**, 542 (1927).
20. G. L. Gaines, "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interface", pp. 157~162, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.
21. S. X. K. Miyano and B. M. Abraham, *J. Colloid Interface Sci.*, **89**, 581 (1982).
22. G. L. Gaines, ref. 20, pp. 193~199.
23. D. W. Deamer and D. G. Cornwell, *Biochem. Biophys. Acta*, **116**, 555 (1966).
24. I. S. Costin and G. T. Barnes, *J. Colloid Interface Sci.*, **51**, 106 (1975).
25. G. L. Gaines, ref. 20, pp. 282~288.
26. M. Puggelli and G. Gabrielli, *Colloid & Polymer Sci.*, **215**, 432 (1987).