

자기 집합에 의한 고분자 초박막의 합성

신재섭

충북대학교 자연과학대학 화학과
(1996년 8월 13일 접수, 1996년 11월 21일 채택)

Synthesis of Ultrathin Polymer Films by Self Assembly

Jae Sup Shin

Dept. of Chemistry, Chungbuk National Univ., Cheongju 361-763, Korea
(Received August 13, 1996, Accepted November 21, 1996)

요약: 콜레스테롤을 갖는 계면활성제를 합성하고, 이 계면활성제를 단량체와 함께 물 속에서 음파파쇄(sonication)하여 막소포(vesicle)용액을 형성한 다음, 이 용액을 건조하여 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 2차원적인 구조를 갖는 초박막 층으로 이루어진 고분자 막을 합성하였다. 분자 다층 구조들을 X-ray Diffractometer로 분석하여 다층 구조를 어느 정도 잘 하고 있는지를 살펴보았으며, 유기 용매로 계면활성제를 추출해내고 나서 남은 고분자 막의 절단한 면을 SEM으로 살펴 보았다.

Abstract: Cholesterol-containing surfactant was synthesized, and it was sonicated with monomer in water to form a vesicle solution. This vesicle solution was dried to construct a membrane which had a molecular multilayer structure. Using UV irradiation the monomer in this membrane were polymerized, and then surfactant was extracted by organic solvent. Using a X-ray diffractometer, the thickness of one layer and the regularity of the multilayer were measured. And scanning electron microscopy was conducted for fractured polymer film.

1. 서론

Vesicle은 molecular bilayer로 이루어진 구형의 막 내부에 물이 들어 있는 구형의 공간을 가진 구조를 하고 있다. 이러한 vesicle에 관한 연구는 처음에는 단순히 biological membrane의 model system으로 출발하였으나[1, 2] vesicle이 가지고 있는 독특한 구조, 즉 내부에 막으로 격리된 물로 채워진 공간을 갖는 구조 때문에 광범위한 분야에 응용되기 시작했다. 예를들어 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 생체막들이 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 여러가지 종류의

vesicle들을 합성하여 콜레스테롤을 추출하는데 이용하려는 시도를 하였다[14-16]. 콜레스테롤은 인간의 핏줄속에 축적되어 고혈압과 같은 성인병의 주요 원인이 되고 있으므로, 이러한 vesicle들이 고혈압과 같은 병의 치료제를 개발하는데 좋은 model system이 될 수 있을 것이다.

Shin은 콜레스테롤을 갖는 계면활성제들을 이용하여 분자 다층 구조를 형성시켰다[17]. 이러한 매우 균일한 분자 다층 구조를 합성하는 기술은 여러 방면에 응용이 가능하는데, 특히 최근의 전자 산업 분야에서는 미세 가공 기술이 급격히 발전하여 미세패턴의 크기가 분자 수준인 나노미터까지 작아지고 있으므로 2천년대에 나올 초고집적화된 제품을 개발하기 위해서는 이러한 분자 수준의 제어기술이 꼭 필요하다고 생각된다[18-20].

본 연구에서는 콜레스테롤기를 갖는 계면활성제를 물 속에 분산시켜 sonication하여 vesicle 용액을 형성시킨 후, 이것을 건조시켜 분자 다층 구조를 갖는 막을 합성하였다. 이 과정을 진행하기 전에 monomer를 함께 넣어 분자 다층 구조를 갖는 막을 형성시키면 물층 사이 사이로 monomer 들이 자리하게 된다. 이 상태에서 중합을 시키면 매우 얇은 층으로 이루어진 고분자 초박막들이 형성되게 된다. 고분자가 형성된 후에 계면활성제들을 유기 용매로 추출해 내면 2차원적 구조를 갖는 초박막들이 무수히 겹쳐 있는 막이 형성된다. 이러한 구조는 매우 흥미로운 모습을 하고 있는데, 이러한 구조는 이 방법 이외에는 다른 방법으로 형성시키기 매우 어렵다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

본 실험에 사용된 콜레스테롤, 11-bromoundecanoic acid, N,N-dimethylethanolamine은 Aldrich 제품을 사용하였으며, tetradeca(ethylene glycol) diacrylate (TDEGDA)는 Shin-Nakamura Chemical 제품을 사용하였다. Infrared spectrophotometer는 Perkin-Elmer X 98을, nuclear magnetic resonance spectrometer는 Varian EM 360L을, X-ray diffractometer는 Scitag XDS-2000을, sonicator는 Cole-Parmer 4710 250W sonicator를 사용하였다.

2.2. [10-((Cholesteryloxy)carbonyl)decyl]

[2-hydroxyethyl]dimethylammonium bromide (CHODAHE-10)의 합성

150mL의 수분을 완전히 제거한 dichloromethane에서 6.03g(15.6mmol)의 콜레스테롤, 4.14g(15.6mmol)의 11-bromoundecanoic acid, 3.22g(15.6mmol)의 1,3-dicyclohexylcarbodiimide(DCC)를 약간의 p-dimethylaminopyridine을 촉매로 첨가한 후 상온에서 20시간 동안 반응시켰다. DCC로부터 형성된 urea 유도체인 침전물을 걸러내서 제거한 후에, 반응물을 80mL의 0.1N HCl로 씻어주고 나서, 다시 80mL의 0.1N NaOH로 씻어주었다. 용매를 제거한 후에 진공 건조하여 흰색의 고체를 얻은 후 아세톤에서 두번 재결정하였다. Cholesteryl 11-bromoundecanoate(CHOBU)가 2.90g 얻어졌다(yield 29%, mp 96~98°C).

2.40g(3.79mmol)의 CHOBU와 0.34g(3.81mmol)의 N,N-dimethylethanolamine을 수분을 완전히 제거한 50mL의 CH₃CN과 10mL의 THF에 녹인 후, 48시간 동안 환류시키면서 반응시켰다. 이렇게 반응을 시키고 나서 용매를 제거한 다음 얻어진 생성물을 ethyl ether로 세번 씻어냈다. 1.42g(1.96mmol)의 CHODAHE-10이 얻어졌다(yield 52%, mp 147°C).

NMR(CDCl₃) δ 0.8-2.4(m, 59H), 3.6(s, 6H, N-CH₃), 3.4-3.8(m, 4H, CH₂-O, CH-O, O-H), 4.2-4.3(m, 4H, N-CH₂), 5.4(m, 1H, CH=C).

2.3. Cast Film을 이용한 분자 다층 구조의 형성[21]

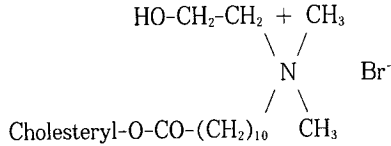
합성한 CHODAHE-10 70mg(9.68×10^{-5} mole)과 TDEGDA 29mg(9.59×10^{-5} mole)을 1.5mL의 증류수에 넣고 sonication을 하여 vesicle 용액을 형성하였다. 이 용액을 수평한 표면을 가진 유리판 위에서 증발시켜 막을 형성시켰다. 증발시키기 위한 장치는 다음과 같이 하였다. 먼저 polyester film을 가로 세로 2cm 되게 정사각형 모양으로 자르고 안쪽 부분도 역시 정사각형 모양으로 잘라내어 용액을 떨어뜨렸을 때 이 용액이 옆으로 흐르지 않게 하는 장벽물 역할을 하게 하였다. 그런 다음 이 polyester film의 밑에 fluoro carbon으로 이루어진 막(Fluoro pore Fp-010: Sumitomo Electric사)을 깔아 vesicle 용액을 증발시킨 후에 형성된 막을 쉽게 떼어 낼 수 있게 하였다. Vesicle 용액의 건조는 상온에서 48시간 동안 먼지가 들어 가지 않게 공기와의 직접 접촉을 최대한 피하면서 실시하였다.

2.4. 중합 반응

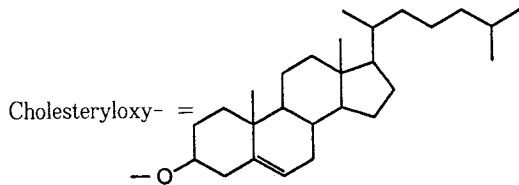
앞에서 형성된 막을 상온의 질소 기체하에서 200W mercury lamp를 이용해 4시간동안 중합 반응을 실시하였다.

2.5. 2차원적 구조를 갖는 고분자 막의 합성

앞에서 형성된 고분자 막에서 이 막의 형성에 지지체로 사용되었던 계면활성제들을 methanol을 이용하여 추출해 내었다.



[10 - {(Cholesteryloxy)carbonyl}decyl][2 - hydroxyethyl]dimethylammonium bromide (CHODAHE-10)



$\text{H}_2\text{C=CH-CO-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{-O)}_{14}\text{-CO-CH=CH}_2$
Tetradeca(ethylene glycol) diacrylate (TDEGDA)

3. 결과 및 고찰

계면활성제를 물 속에 분산시켜 sonication하여 vesicle 용액을 형성시킨 후, 이것을 건조시키면 계면활성제들이 일정한 층을 이루며 배열되어 있는 cast film[17]을 합성할 수 있다. 이러한 구조는 분자 다층 구조를 하고 있으므로 이렇게 분자들이 규칙적으로 배열된 틈새들은 우리에게 2차원적인 공간을 제공한다. 본 실험에서는 콜레스테롤을 갖는 계면활성제를 이용하여 cast film을 형성시켰으며 이 막의 각 층의 사이를 2차원적인 중합 공간으로 사용하여 초박막이 층층이 쌓여 있는 고분자 막을 합성하였다. 이러한 막을 합성하기 위해서는 cast film을 형성시키기 전에 monomer를 계면활성제와 함께 넣어 cast film을 형성시키면 계면활성제의 사이사이에 있는 물층에 monomer 들이 자리하게 된다. 이 monomer들

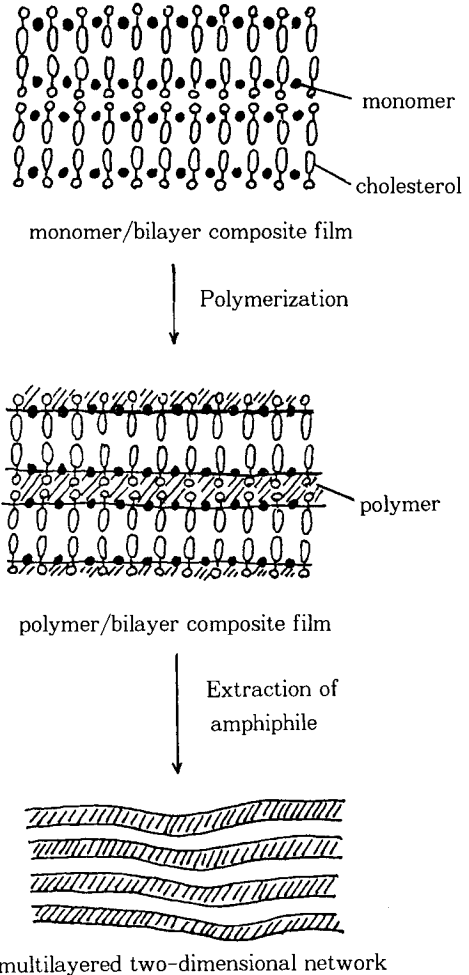


Fig. 1. Schematic illustration of template synthesis of a multilayered two-dimensional polymer network.

을 UV를 이용하여 중합시키면 2차원적인 고분자 막이 형성된다. 중합이 끝난 후에 계면활성제들을 유기용매로 추출해내면 2차원적 구조를 갖는 초박막들이 무수히 겹쳐있는 막이 형성된다. 본 실험에서는 계면활성제로 지금까지의 연구[17]에서 층구조를 가장 잘 형성했던 CHODAMA-10을 model로하여 CHODAHE-10을 합성하여 사용하였으며, monomer로는 vinyl기를 두 개 가지고 있어 crosslinking이 가능하며 물과 친화력에 매우 큰 TDEGDA를 사용하였다. 고분자 초박막이 합성과정을 Fig. 1에 나타내었다.

본 실험에서 형성된 cast film들은 film 내의 분자

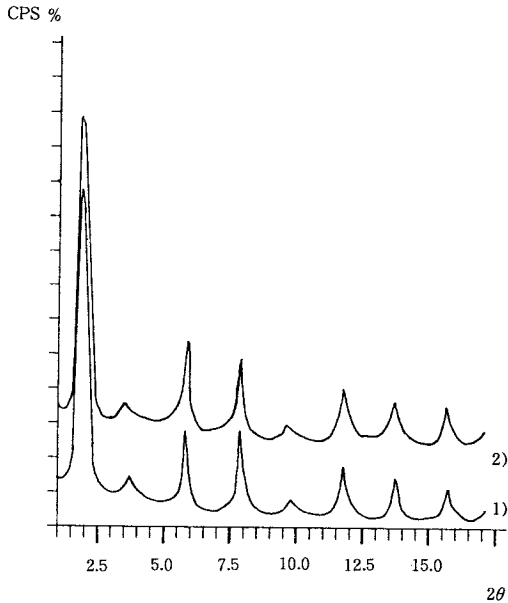


Fig. 2. X-ray reflectivity scans of multilayer from 1) CHODAHE-10 + TDEGDA (before polymerization), 2) CHODAHE-10 + TDEGDA (after polymerization).

들이 단순한 분자간의 힘만으로 지탱되고 있음에도 불구하고 손으로 구부려 보면 약간의 유연성과 장력을 갖고 있다. 형성된 cast film의 내부에 분자들이 얼마나 잘 규칙적으로 배열되어 있는가를 X-ray diffractometer를 이용하여 살펴 보았다. 중합 전과 후에 대해 모두 측정하였는데 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

또한 Fig. 1의 결과로부터 Bragg law인 $n\lambda = 2d \sin\theta$ 를 이용하여 λ 는 1.54060Å 이므로 cast film내의 각 층의 간격을 구해보았다. 중합 전에는 각 층의 간격이 44.9Å 이었고 중합 후에는 44.3Å 이었다. 또한 중합 전과 후의 규칙성의 차이는 거의 없었다.

형성된 cast film을 가지고 중합 반응을 한 후, 중합 반응이 잘 일어났는가를 확인하기 위하여 IR spectrum을 찍어 보았다. IR spectrum에서 1645cm^{-1} 에서의 vinyl기에 의한 absorption이 중합 반응 후에 거의 사라졌다. 유기 용매로 계면활성제를 추출해내고 나서 남은 고분자 막의 IR spectrum은 TDGEDA로부터 형성된 고분자의 IR spectrum과 일치하였다.

유기 용매로 계면활성제를 추출해내고 나서 남은

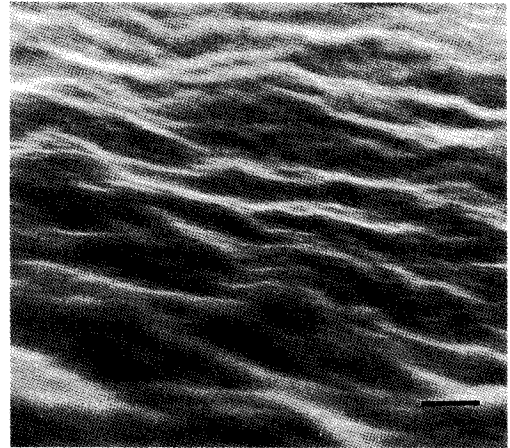


Fig. 3. Cross-sectional view by scanning electron microscopy of multilayered film of two-dimensional polymer network. (bar represents 1μm)

고분자 막을 절단한 후, 절단한 면을 가지고 scanning electron microscopy(SEM)를 살펴 보았다. 그 결과가 Fig. 3에 나타나있다.

Fig. 3를 살펴보면 층 구조가 형성되어 있음을 알 수 있다.

본 실험에서 합성된 2차원적 구조는 매우 많은 연구 분야에서 응용이 가능하다. 특히 전자 산업에서의 미세 가공 기술이 급격히 발전하여 미세패턴의 크기가 분자 수준인 나노미터까지 작아지고 있으므로 2천년대에 나올 초고집적화된 제품을 개발하기 위해서는 이러한 분자 수준의 제어기술이 응용될 수 있을 것이다.

4. 결 론

폴레스테롤을 갖는 계면활성제인 CHODAHE-10을 합성하고, 이 계면활성제를 monomer와 함께 물속에서 sonication하여 vesicle 용액을 형성한 다음, 이 용액을 건조하여 분자들이 규칙적으로 배열된 분자 다층 구조를 갖는 막을 합성하였다. 이 막에 들어 있는 monomer들을 UV를 이용하여 중합하여 고분자가 층과 층 사이에 들어 있는 분자 다층 구조를 합성하였다. 중합이 끝난 후 유기 용매를 사용하여 계면활성제를 추출하여 2차원적인 구조를 갖는 초박막 층으로 이루어진 고분자 막을 합성하였다. 이 막들을

X-ray Diffractometer로 분석하여 본 결과다층 구조를 잘 하고 있는 것으로 나타났으며, 유기 용매로 계면활성제를 추출해내고 나서 남은 고분자 막의 절단한 면을 SEM으로 살펴 본 결과 층 구조가 그대로 남아 있음을 확인 할 수 있었다.

감 사

이 논문은 1996년도 한국과학재단 핵심전문연구과제(961-0301-005-1) 연구비 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. H. Lee, *Chemworld*, **33**, 814(1993).
19. J. W. Park, *Chemworld*, **34**, 111(1994).
20. H. Lee, *Polymer Sci. Tech.*, **5**, 471(1994).
21. N. Nakashima, R. Ando, and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1577(1983).