

포화지방산 Langmuir막의 물성에 관한 연구

박근호 · 김제동

창원대학교 공업화학과

A Study on the Properties of Langmuir Films from Saturated Fatty Acid

Park, Keun-Ho · Kim, Jea-Dong

Department of Chemical Technology, Chang-Won National University,
#9 Sarim-dong, Changwon, Kyungnam 641-773, Korea.

ABSTRACT

The saturated fatty acids(arachidic acid, stearic acid, and palmitic acid) were repeatedly applied on water surface, and their π -A isotherms and Maxwell displacement current(MDC) were measured to identify the effect of the number of carbons of fatty acids on the properties of Langmuir films. The saturated fatty acids which contain higher carbon number showed higher MDC peak, and the less carbon it contains, the higher surface pressure they show.

It was found the maximum of MDC peaks was at the molecular area just before the surface pressure increases in compression cycles of saturated fatty acids.

1. 서론

첨단 정보화시대에 접어들면서 전자 제품의 경박 단소화 되어 가는 경향이 가속화됨에 따라 실리콘을 기본으로 하는 현재의 무기전자 재료의 한계를 극복하고자 하는 차원에서 유기 재료를 이용한 분자단위 제어기능을 가진 기능성 유기초박막소자의 개발을 위한 연구가 다각도로 진행되고 있다.^{1~3)} 유기 단분자막(Langmuir막)은 다른 유기박막 제조법에 비해 상온, 상압하에서 비교적 쉽게 제작할 수 있다는 장점은 물론, 특히 박막을 구성하는 분자의 배향, 배열을 비교적 쉽게 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다.⁴⁾

최근의 연구 동향은 정보의 수용과 전달, 화학적 반응, 스위치, 센서, 광전 변환 등이 생체 막의 기능과 유사함이 판명되어 생체 막으로 이러한 기능을 갖는 소자들을 제작하기 위한 연구가 활발하게

이루어지고 있다. 생체 막을 인공으로 제작하는 방법으로는 현재까지 LB법이 가장 적합하다고 생각되며 생물학적으로 이미 여러 가지의 단백질이나 효소, 인지질 등은 합성이 가능하기 때문에 완전한 생체 막의 제작 기법이 확립될 것으로 기대된다.⁵⁾

본 연구는 양친매성 물질이며, 계면활성제 등 식품과 화학공업에서도 많이 쓰이는 몇 가지 포화지방산(arachidic acid, stearic acid, palmitic acid)을 시료로 하여 수면 상에서 분자 거동을 확인할 수 있는 Langmuir막의 압축, 팽창시 표면압-등온선과 Maxwell Displacement Current (MDC)를 측정하고 지방산들의 각각의 분자 길이에 따른 특성을 비교하여 지방산막의 물성을 연구하였다.

II. 실험방법

1. 실험장치

본 연구에 사용한 기기는 표면압 및 변위전류 측정 등 두 가지 실험을 동시에 할 수 있는 NLE(Nippon Laser Electronics Lab. JPN.)사의 MDC Trough (NL- LB400-MDC)를 사용하였다. 기기 구성은 수면상에 시료를 전개하여 압축할 수 있는 compression부분, 표면 압력을 측정할 수 있는 표면압 센서 부분, 변위전류를 측정할 수 있는 일렉트로메타와 상부 전극과 하부 전극 부분과 인터페이스 콘트롤러 부분과 컴퓨터 부분으로 구성되어 있다. Fig. 1에서 그 구성을 살펴보면 먼저 상부전극은 수면과 평행하게 공기 중에 매달려 있고, 하부 전극은 수중에 잠겨져 있다.

상부 전극은 투명 전극(SnO₂-coated glass)으로 구성되어 있으며, 금선으로 동심원 형태로 만들어진 하부 전극과 함께 민감한 일렉트로메타에 연결되어 있다. 상부전극의 유효면적은 45.6cm²이며, 상부 전극과 수면과의 거리는 약 1.50mm의

간격을 유지하도록 설치하였다. 그리고 상부 전극은 전기적으로 차폐되어 있어 외부의 영향을 받지 않도록 장치되어 있다. 또한 측정 기기는 스테인레스 금속 상자로 덮여져 외부로부터 차폐되어 있다.

2. 실험방법

수면상 전개용 용액 조제에 사용한 포화지방산은 arachidic acid, stearic acid, palmitic acid를 사용하였고, 모두 Capillary GC용 시약(Sigma Chemical Co. USA)을 사용하였다. 용매인acetone (Aldrich Chemical Co. USA), chloroform (Sigma Chemical Co. USA), hexane(Wako Chemical Co. JPN), ethyl alcohol (Sigma chemical Co. USA)은 특급 시약 그대로 사용하였다.

시료의 채취는 각 지방산을 2mmol/L의 농도로 100mL 메스 플라스크에 취하여 chloroform으로 희석하고, 이를 전개 용액으로 하여 냉장 보관을 하면서 실험시에 사용하였다.

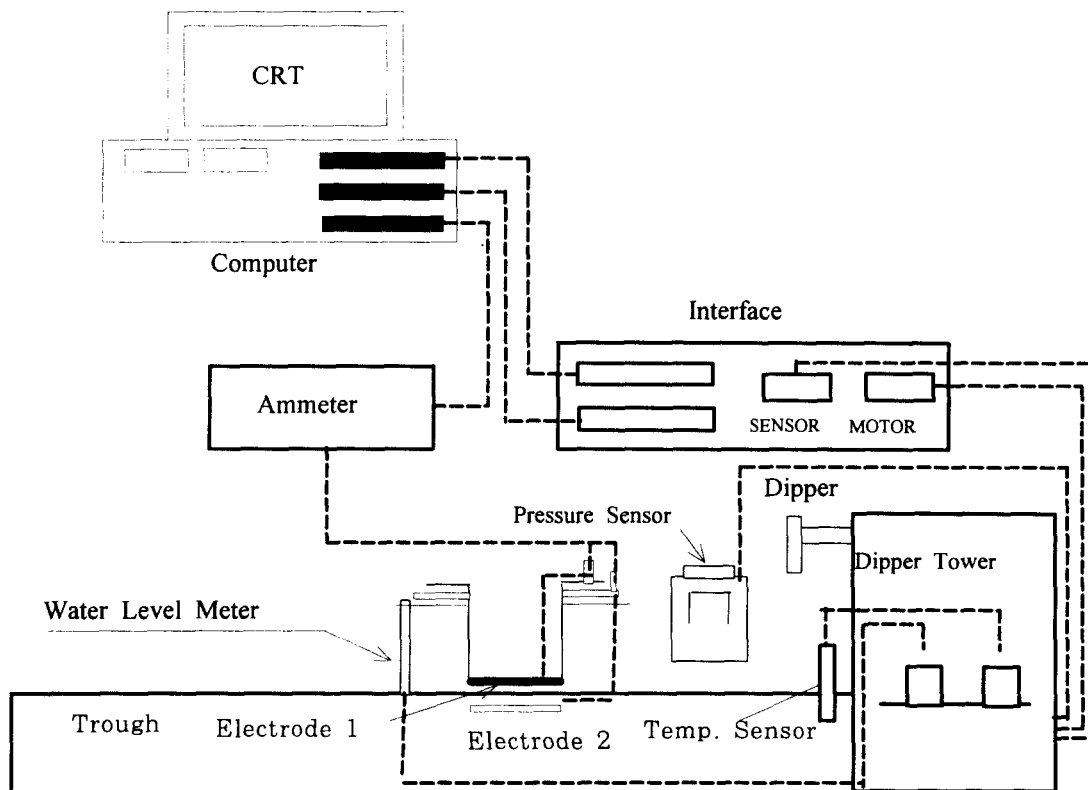


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for measurement of displacement current.

실험 순서는 트러프(trough)를 Kimwipes로 깨끗이 닦아 낸 다음 다시 알코올 및 아세톤으로 깨끗이 닦아 낸 후 초순수로 세척을 하고 세척수와 면지를 제거 한 다음 트러프에 순수를 채워넣었다. 트러프의 상부전극과 수면과의 거리는 약 1.50mm 정도로 조절하였다. 시료를 전개하지 않은 상태에서 압축 및 팽창을 시켜, 순수 상에서의 표면압과 변위전류 값이 안정되는 것을 확인한 후에, microsyringe를 사용하여 각각의 지방산 전해액을 100 μL를 취하여 수면상에 끌고루 적하시켰다. 시료를 전개시킨 후 약 15분 정도 방치하여 용매를 휘발시킨 후 3~4회 압축·팽창을 반복하면서 표면압과 변위전류 값을 측정하였다. 이때 수면의 온도는 20°C로 유지시켰다.

III. 결과 및 고찰

1 표면압(π)-면적(A) 특성

Fig. 2에서 보면, 수면상에 단분자막을 형성시킨 후 배리어를 압축, 팽창하면 전하량 Q1이 상부 전극1에 유기 되고, 이 유기 전하량은 전류계A를 통하여 검출된다⁶⁾. 따라서 유기분자막이 수면상에 놓이면 공기를 절연층으로 하여 일정 간격으로 두고 상부 전극에는 다음 식에 표시되어 있는 전하 Q가 유기 된다.

$$Q = -\frac{m_z}{d} N - \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d} \phi_s \dots \dots \dots (1)$$

여기서

- ε₀ : 진공유전율
- ε : 공기의 비유전율(=1)
- d : 전극1과 수면과의 거리
- S : 전극 1의 면적
- φ_s : 수면의 표면전위
- m_z : 분자의 쌍극자 모멘트의 수직 성분의 평균치
- N : 전극 1 밑 수면상의 분자수이다

수면상 단분자막에 외부로부터 자극(광, 압력, 전계, 열 등)을 가하게 되면 개개의 유극성 분자 구조가 변화하게 되고 m_z가 변화한다. 그 결과 수면과 전극1 사이에 전속 밀도가 변화하여 양전극간에 변위전류가 흐르게 된다.

변위전류 I는 위 식을 시간 t로 미분한 식(2)

$$\dots \dots \dots (2)$$

$$I \left(= -\frac{dQ}{dt} \right) = \frac{N}{d} \frac{dm_z}{dt} + \frac{m_z}{d} \frac{dN}{dt} + \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d} \frac{d\phi_s}{dt}$$

와 같이 된다.

이 식에서 알 수 있는 바와 같이 변위전류 I는 각각의 3항에 의해 기인된다. 제 1항은 분자의 배향 상태의 변화, 제 2항은 상부전극 밑의 분자 수의 변화, 그리고 제 3항은 수면의 표면 전위의 변화이다. 압력에 따른 변위전류는 주로 분자가 압력을 받아 전극 밑에 모여 그 수가 증가하는 성분과 수면상에 누워 있던 소수기 부분이 수면에서 바로 서면서 수직 성분의 쌍극자 모멘트가 증가하는 것에 기인한다.

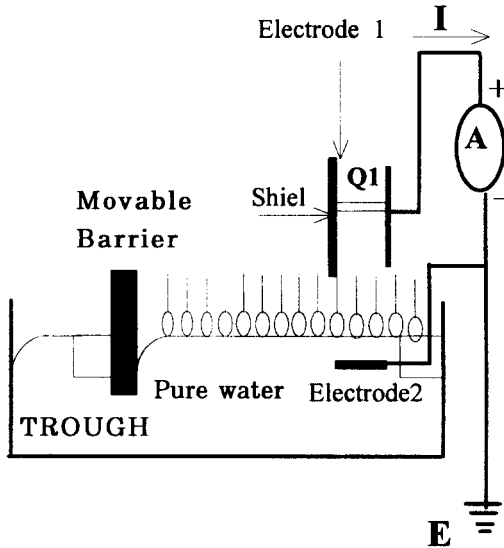


Fig. 2. The experimental set up in this study.

포화지방산의 Langmuir막을 압축할 때 지방산들의 분자 길이와 그 구조적인 특징에 따르는 물성을 조사하기 위하여, 탄소 길이가 각각 C₁₆, C₁₈ 및 C₂₀인 지방산을 선정하여 표면압-면적(π-A) 특성을 측정하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

Fig. 3은 palmitic acid를 1차, 2차 및 3차까지 압축하였을 때의 π-A를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 I영역은 막분자가 자유로이 움직일 수 있는 영역을 나타내고 있다. II영역은

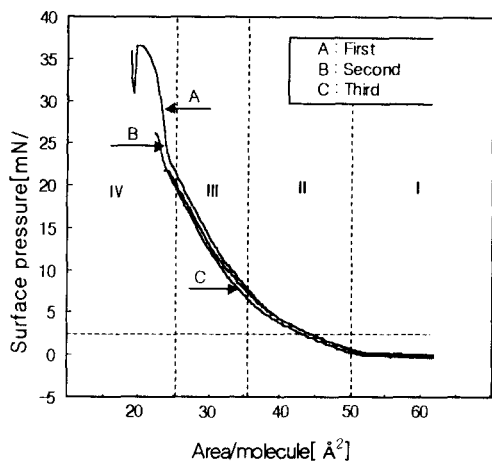


Fig. 3. π -A isotherms of the compression for palmitic acid with $100\ \mu\text{L}$ deposition.

액체 상태로서 팽창막을 형성하는 영역을 나타내며, III영역은 곡선의 접선이 거의 직선을 이루고 있음을 볼 때 이 영역에서 LB막을 제작할 수 있는 표면압을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 IV 영역에서는 Langmuir막이 파괴되어 표면압이 급격히 변화하는 것을 볼 수 있다. 분자당 점유면적이 약 $52\ \text{\AA}^2$ 영역에서부터 표면압이 상승하기 시작하는 것을 보여 주고 있고, 표면압의 특징은 2~3 회 압축 횟수를 증가시켜도 상승 시점은 거의 비슷하게 나타나고 있다. 이 영역에서 분자들의 배향이 일정 방향으로 움직인다고 생각된다. III영역 분자당 점유면적 약 $34\ \text{\AA}^2$ 에서는 II영역보다 가파른 상승세를 나타내고 있다. 여기서는 베리어가 계속적으로 압축이 진행됨에 따라 분자들이 차지하는 점유 면적이 급격히 줄어들면서 수직으로 배향한다고 알려져 있다. IV영역 분자당 점유면적 약 $21\ \text{\AA}^2$ 영역에서는 최대 표면압을 나타내고 있으며 Fig. 3에서 나타난 1차 압축의 경우 약 $37\ \text{mN/m}$ 정도의 수치를 보이고 있다. Fig.3에서 보는바와 같이 2차 및 3차 압축에서는 압축 회수가 늘어날수록 표면압이 약간 줄어드는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 4는 stearic acid의 π -A를 나타낸 것으로서, Fig. 4에서 압력이 변하기 시작하는 I영역이 palmitic acid의 경우보다 더욱 작은 분자당 점유면적 $38\ \text{\AA}^2$ 에서 나타나고 있다. II영역은 분자

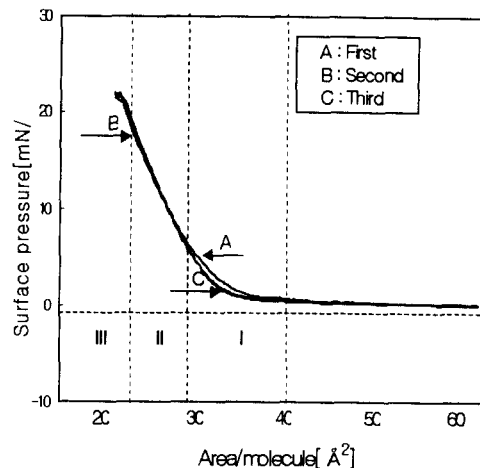


Fig. 4. π -A isotherms of the compression for stearic acid with $100\ \mu\text{L}$ deposition.

당 점유면적이 약 $28\ \text{\AA}^2$ 에서 곡선의 기울기가 가파른 상승세를 보이는 고체막 영역임을 알 수 있다. III영역은 분자당 점유면적이 약 $21\ \text{\AA}^2$ 에서 최대 표면압이 $22\ \text{mN/m}$ 정도로 나타나고 있다. stearic acid의 경우에는 베리어를 최대로 압축시키면, 분자당 점유면적이 약 $22\ \text{\AA}^2$ 에서 단분자막의 붕괴압이 나타나는 것을 볼 수 있으며, 여기서 단분자막이 붕괴가 되는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 4에

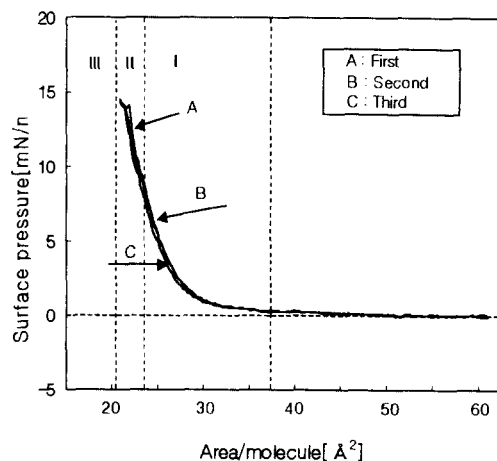


Fig. 5. π -A isotherms of the compression for arachidic acid with $100\ \mu\text{L}$ deposition.

나타난 것과 같이 stearic acid의 π -A 곡선의 특징은 압축 회수를 반복하여도 거의 같은 형태의 곡선이 나타나는 것이다.

Fig. 5는 arachidic acid의 π -A를 나타낸 것으로서, I영역을 보면 stearic acid에서 보다 더 압축이 진행된 분자당 점유면적이 약 31 \AA^2 에서 표면압의 상승세가 나타나고 있다. II영역의 분자당 점유면적이 약 23 \AA^2 의 경우에도, palmitic acid, stearic acid의 그림에서 나타난 것과 마찬가지로 막붕괴가 나타나는 것을 알 수 있다. III영역의 분자당 점유면적 약 21 \AA^2 에서 최대표면압은 약 15 mN/m 정도로 나타나고 있다.

2. 변위전류 특성

Langmuir막을 압축할 때 지방산의 분자 길이와 그 구조적인 특징에 따르는 물성을 조사하고, 적절한 LB막의 제작 조건을 설정하기 위하여, 탄

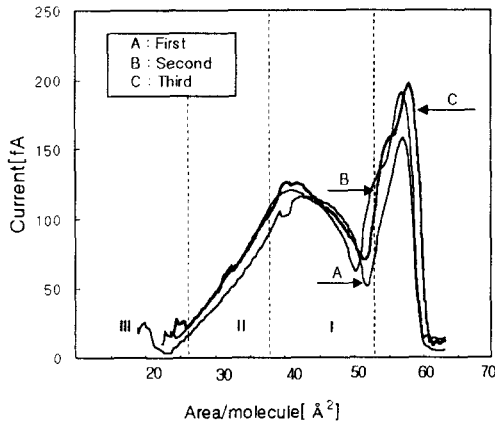


Fig. 6. Displacement current measurement of the compression for palmitic acid with $100 \mu\text{L}$ deposition.

소수가 각각 C_{16} , C_{18} 및 C_{20} 인 포화지방산을 선정하여 변위전류 특성을 측정하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

Fig. 6은 palmitic acid의 변위전류의 특성을 나타내고 있다. 1차 압축에서보다 2차 압축에서, 그리고 3차에서 가장 높은 약 200 fA 정도의 전류 값을 보여주고 있다. Fig. 6에서 보는 바와 같이, 분자당 점유면적 약 57 \AA^2 에서 $150 \sim 200 \text{ fA}$ 값을

나타내었고, 약 40 \AA^2 에서 $120 \sim 130 \text{ fA}$ 값을 나타

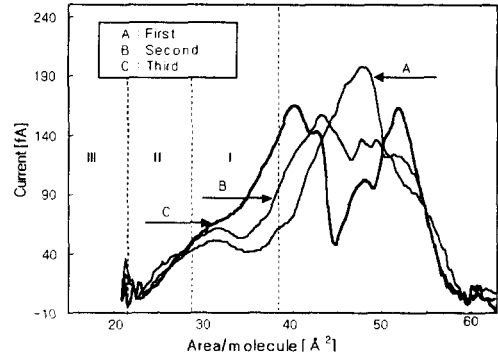


Fig. 7. Displacement current measurement of the compression for stearic acid with $100 \mu\text{L}$ deposition.

내는 피크가 나타났다. 표면압의 변화가 나타나기 전에 분자들의 움직임이 크다는 것을 보여주고 있다. palmitic acid의 경우에는 반복 재현성이 대체로 잘 나타난 것을 보여주고 있다. 영역 I, II, III, 과 점선부분은 표면압이 변화된 부분이다.

Fig. 7은 stearic acid의 변위전류 값을 나타내고 있다. 1차 압축시에 분자당 점유면적 약 46 \AA^2 에서 195 fA 정도의 최대 값을 나타내는 피크가 나타났다고, 2차 압축에서 약 48 \AA^2 및 42 \AA^2 에서 160 , 140 fA 정도 나타내는 피크 두개를 나타냈

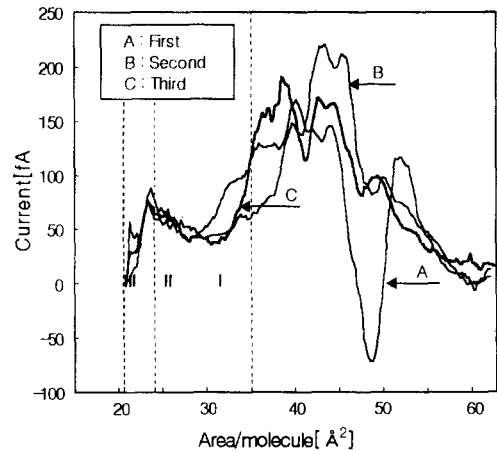


Fig. 8. Displacement current measurement of the compression for arachidic acid with $100 \mu\text{L}$ deposition.

다. 3차 압축에서는 분자당 점유면적 52\AA^2 에서 170fA 정도, 그리고 약 40\AA^2 에서 170fA 의 값을 나타내는 피크 두개를 나타내고 있다. 압축과 확장시에 나타나는 변위전류 피크는 2, 3차 압축에서 재현성 있게 나타났다. 1차에서는 수면상에 시료를 전개시킬 때 용액을 여러 방울로 점차적으로 각기 다른 위치에 적하시켰기 때문에 분자들간의 배열이 고르지 못해 나타난 결과라 생각된다.

Fig. 8은 arachidic acid의 변위전류 값을 나타낸 것이다. 1차 압축시에 분자당 점유면적이 약 48\AA^2 부근에서, 전류 값이 급격히 떨어졌다가 올라가는 현상을 나타냈으며, 2차, 3차 압축시에는 급격히 떨어지는 현상은 나타나지 않았다. 2차 압축시의 피크는 분자당 점유면적 약 43\AA^2 부근에서 최대의 값인 230fA 정도의 값을 나타내고 있다. 뚜렷하게 나타나는 피크는 분자당 점유면적 약 52, 43, 37, 23\AA^2 근처에서 4개정도 형성되고 있다. 영역 I, II, III과 점선은 표면압력이 변화하는 시점이다.

Fig. 6 - 8에서 보면 포화지방산의 탄소길이에 따른 압축 3차의 변위전류의 최대 피크 값을 보면 C_{20} 이 190fA 로 가장 크게 나타났으며, C_{18} 의 피크는 175fA 를 나타내고 있다. 또한 C_{16} 의 경우 168fA 의 피크 값을 얻었으며, 변위전류 곡선의 2개의 큰 피크 중 한 개가 완만한 형태를 이루고 있는 것은 Koo⁷⁾의 포화지방산들의 변위전류 측정치와 잘 일치함을 알 수 있다. 따라서 이들 변위전류의 최대치는 탄소수가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다.

IV. 결론

포화지방산을 2mmol/L 의 농도로 $100\mu\text{L}$ 를 전개시켜 수면상 불용성 단분자막상태에서 표면압-면

적(π -A) 등온선 및 변위전류(Maxwell displacement current)를 측정 한 결과를 토대로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 알킬 사슬의 탄소수가 적을수록 표면압은 높게 나타났다.
- 2) 분자면적에 따른 변위전류는 지방산의 탄소수가 많을수록 피크가 높게 나타났다.
- 3) 포화지방산의 표면압과 변위전류의 관계는 표면압이 상승하기 직전에 최대의 변위전류 피크가 나타나는 것을 알 수 있었다.

문헌

1. Kim, M. G., Park, T. G., and Park, K. H., J. Kor. Oil Chemists Soc., 13(1), 75 (1996).
2. Park, K. H., and Park, T. G., J. RIIT., Changwon National University, 11, 305 (1997).
3. 岩本正光, 眞島豊, "應用物理", 59, 1346 (1990).
4. Yokoyama S., Kakimoto M., and Imai Y., Langmuir, 9, 1086 (1993).
5. W. S. Lee, C. J. Choi, N. H. Kim, K. S. Lee, E. K. Chang, and T. S. Kim, J. KIEME., 10(6), 548 (1997).
6. Park, K. H., and M. Iwamoto, J. Coll. Inter. Sci, 193, 71 (1997).
7. Koo, C. G., Park, T. G., Song, K. H., and Park, K. H., "8th Molecular Electronics & Devices Symposium", Dong-A University, p9 (1997).