

Layer-by-Layer 자기조립법에 의한 Poly(ethylene-alt-maleic anhydride)/ Poly(4-vinyl pyridine) 다층막 제조

이준열[†] · 홍숙영

경희대학교 환경·응용화학대학 고분자·섬유 신소재 전공

(2005년 4월 8일 접수, 2005년 6월 7일 채택)

Fabrication of an Alternating Multilayer Film of Poly(ethylene-alt-maleic anhydride) and Poly(4-vinyl pyridine) by Layer-by-Layer Self-Assembly Method

Joon Youl Lee[†] and Sook-Young Hong

Department of Advanced Polymer and Fiber Materials, College of Environment and Applied Chemistry,

Kyung Hee University, 1 Seochun-ri, Kiheung, Yongin, Gyeonggi-do 449-701, Korea

(Received April 8, 2005; accepted June 7, 2005)

초록 : Layer-by-layer(LbL) 흡착에 의한 poly(ethylene-alt-maleic anhydride) (PEMAh)/poly(4-vinyl pyridine) (P4VP) 자기조립 다층박막을 제조하였다. 자기조립 다층막을 이루는 PEMAh/P4VP 두 고분자 사이의 수소 결합과 정전기적 인력이 다층막을 이루는 원동력이라는 것이 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 분광분석에 의해서 확인되었다. 다층막의 균일한 자기조립 과정은 PEMAh/P4VP 이중층막의 적층 수 증가에 따른 UV-vis 스펙트럼의 256 nm에서 나타나는 P4VP 특성 흡수 피크의 선형적 증가에 의해서 확인할 수 있었다. 다층막을 이루는 고분자 전해질 담지 용액의 조건 변화가 다층막 형성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 두 고분자 용액의 농도 및 PEMAh 담지용액의 pH를 변화시키면서 다층막을 제조하였다. 다층막의 두께, 흡착된 고분자 전해질 질량 및 표면 거칠기의 변화를 UV-vis 분광 분석, 수정진동자 미량저울(quartz crystal microbalance; QCM) 및 원자 힘 현미경(atomic force microscopy; AFM)을 이용하여 측정하였다.

Abstract: Self-assembled multilayer thin films of poly(ethylene-alt-maleic anhydride) (PEMAh) and poly(4-vinyl pyridine) (P4VP) were fabricated by layer-by-layer (LbL) sequential adsorption. Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopic analysis of the self-assembled PEMAh/P4VP multilayer films confirms that the driving forces for the multilayer buildup are the intermolecular hydrogen bonding and electrostatic interactions. The linear increase of absorption peak of P4VP at 256 nm with increasing number of PEMAh/P4VP bilayers indicates that the multilayer buildup is a uniform assembling process. We also investigate the effects of polyelectrolyte concentration variation of the dipping solution and pH variation of the PEMAh solution on the multilayer film formation. Thickness, adsorbed polyelectrolyte mass and surface roughness of the multilayer films were measured by UV-visible spectroscopy, quartz crystal microbalance (QCM), and atomic force microscopy (AFM), respectively.

Keywords: self-assembled multilayer films, poly(ethylene-alt-maleic anhydride), poly(4-vinyl pyridine), polyelectrolytes, layer-by-layer sequential adsorption, pH variation.

1. 서론

유기물질을 이용한 기능성 소자 제작에 있어서 나노미터 수준의 균일한 두께를 갖는 유기박막 재료를 제작하는 공정에는 침지 코팅법(dip coating), 스핀 코팅법 및 Langmuir-Blodgett(LB) 법이 있으며, 특히 LB법은 나노미터 수준의 정교한 박막두께 조절이 가능한 방법으로 잘 알려져 있다.¹

LB법에 의한 박막제조기술은 상온/상압 조건에서도 유기박막을 제조할 수 있는 이점이 있으나, 고가의 제조 장비를 사용하여야 하고 박막 제조에 사용될 수 있는 물질이 양친성 분자이어야 하는 제약이 있으므로 널리 사용되는 방법이라 할 수는 없다. LB법에 의한 유기박막 제조의 이러한 단점을 고려할 때 최근 Decher 등에 의해 제안된

layer-by-layer(LbL) 자기조립법은^{2,4} 고분자 전해질의 연속 반복적인 흡착에 의한 박막 제조법으로서 공정조건이 까다롭지 않으며 사용될 수 있는 물질의 선택 범위가 넓다는 점에서 다양한 박막재료의 제조법으로는 매우 유용한 방법이라 할 수 있다.¹⁵ LbL 자기조립법은 양친화 혹은 음친화를 갖는 고분자 전해질의 묽은 수용액(0.1 mg/mL 정도)에 반대의 표면전하를 갖는 기관을 반복적으로 침지하여 다양한 형태의 기관위에 균일한 박막을 쌓을 수 있는 방법이다. 1990년 대 초 Decher 등에 의해서 이 방법이 보고된 이래 많은 연구자들에 의해서 이에 관한 기초연구 뿐만 아니라^{6,7} EL 소자^{8,9} 및 바이오센서 제작과¹⁰ 같은 다양한 응용분야에 대한 연구보고가 지난 10여 년 동안 많이 이루어졌다.

LbL 자기조립법에 의한 고분자 다층박막 형성에 관한 대부분의 연구들은 정전기적 인력을 원동력으로 하는 자기조립법이 주를 이루었으나 최근 Zhang 그룹^{11,12} 및 Rubner 그룹^{10,13} 등은 LbL 자기조

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: jylee@khu.ac.kr

립과정에서 분자 간 수소결합을 고분자 막구조를 안정화시키는 원동력으로 하는 다층박막의 형성에 관한 연구결과를 보고한 바 있다. 이들 고분자 약전해질로 구성된 고분자 다층막이 특히 관심을 끄는 이유는 다층막 형성과정에서 사용되는 고분자 담지용액의 pH 및 중간 수세용액의 pH 조건에 따라 다층막의 조성, 두께, 표면 모폴로지 및 다양한 표면특성 등을 임의로 조절할 수 있기 때문이다.^{6,7,14,15} 이러한 연구 결과들은 고분자 전해질의 LbL 자기조립법에 의한 다층박막 제조기술이 다층막의 선택적 가교반응 및 용해과정을 통하여 새로운 마이크로패터닝 기술로 발전될 가능성을 제시하고 있다.¹⁶⁻¹⁸

또한 Granick 등은^{19,20} 다양한 고분자 약전해질을 이용하여 LbL 자기조립법에 의한 고분자 다층막 형성에 관한 연구결과를 보고하였다. 이들은 고분자 약전해질을 고분자 다층막의 형성에 사용할 경우 고분자 다층막의 형성 거동 뿐만 아니라 이미 형성된 다층막을 제거하는데 있어서 주변의 pH 조건 및 이온농도를 조절함으로써 고분자 다층막의 두께, 표면 모폴로지 및 분해속도까지 조절할 수 있는 고분자 전해질 다층박막을 디자인할 수 있으며, 약물전달계와 같이 방출속도의 조절이 요구되는 분야에서의 고분자 약전해질 다층막의 응용가능성을 제시하였다.^{19,21}

최근 Cho와 Caruso 등은 LbL 자기조립법에 의해 제조된 고분자 약전해질 다층막, poly(acrylic acid)(PAA)/poly(4-vinyl pyridine)(P4VP) 다층막의 pH 민감성을 조절하기 위하여 pH 조건에 덜 민감한 고분자 강전해질, poly(sodium styrenesulfonate)(PSS)/poly(allylamine hydrochloride)(PAH)로 구성된 다층막 사이에 PAA/P4VP 다층막을 가두는 방법과 고분자 음이온 전해질 담지용액으로 PAA/PSS 혼합액을 사용하는 방법을 보고하였다.^{22,23} 이들은 열적 가교반응이나 광개시 가교반응과 같은 다층막의 화학적 개질반응을 도입하지 않고도 고분자 약전해질 다층막의 pH 안정성, 표면 두께 및 모폴로지 등을 조절할 수 있음을 보고하고 있다.

본 연구에서는 pH 변화에 민감한 카복실기를 함유하는 고분자 음이온 전해질로서 poly(ethylene-alt-maleic anhydride) (PEMAh)를 LbL 자기조립법에 의한 고분자 다층막 제조에 사용하였다. PEMAh는 고분자 계면활성제로서 수용성이며 양친성을 가지므로 콜로이드 분산제 및 마이크로캡슐의 멤브레인 막을 형성하는 제재 등 다양한 분야에 응용된다.^{24,25} PEMAh에 공중합되어 있는 maleic anhydride기는 수용액에서 가수분해되어 말레인산으로 변환시킬 수 있으며²⁶ 히드록실기 및 아민기와 쉽게 반응하여 에스테르결합 및 아마이드결합을 형성할 수 있다.^{27,30} 이러한 maleic anhydride기의 높은 화학반응성은 PEMAh를 고분자 전해질 다층막의 최종 표면층으로 구성할 경우 요구되어지는 표면개질의 화학반응에 응용될 수 있다. 본 연구는 LbL 자기조립법에 의한 PEMAh/P4VP 다층막 형성에 있어서 고분자 전해질 담지용액의 농도 및 pH 조건 변화에 따른 다층막의 형성 거동을 비교 분석한 결과이다.

2. 실험

2.1 시약 및 용액 제조

본 연구에서 다층막을 이루는 고분자로 사용한 poly(ethylene-alt-maleic anhydride) (PEMAh, $M_w = 100000 \sim 500000$)와 poly(4-vinyl pyridine) (P4VP, $M_w = 200000$, linear polymer)은 Aldrich사와 Scientific Polymer Products사에서 각각 구매하여 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용

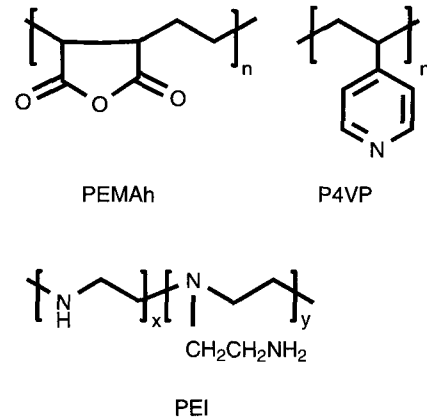


Figure 1. Chemical structures of the polymers used in this study.

하였다. 다층막의 안정성을 위해 기관에 초기 코팅하는 poly(ethyleneimine) (PEI, $M_w = 75000$, branched polymer)은 Aldrich사로부터 구매하여 사용하였다.

기관의 초기 코팅에 사용한 PEI 용액은 초순수(Milipore)를 사용하여 1 (w/v)%수용액을 제조하여 사용하였다. PEMAh와 P4VP는 각각 메탄올(특급 시약)에 용해시켜 0.005~0.1(w/v)% 농도의 용액을 제조하여 담지 용액으로 사용하였다. PEMAh 용액의 pH 조절은 HCl과 NaOH 메탄올 용액(0.01 M)을 첨가하여 조절하였으며, 용액의 pH 측정에는 pH meter(Inolab 1)를 사용하였다. 본 연구에 사용한 고분자들의 화학 구조를 Figure 1에 나타내었다.

2.2 석영 기관의 전 처리

본 연구에서 사용한 석영판($25 \times 50 \times 1$ mm, 가로×세로×두께)의 표면 불순물 제거와 유연화를 위해 piranha 용액에 담지하여 70 °C에서 1시간 동안 처리하였다. Piranha 용액은 H_2SO_4 와 H_2O_2 를 7:3의 비율로 혼합하여 제조하였다. Piranha 용액으로 처리된 기관을 초순수로 세척하여 건조시킨 후 $NH_4OH/H_2O/H_2O(1:1:7)$ 로 구성된 수용액에 1시간 정도 침지하여 석영 기관에 전하를 띠게 한다.^{31,32} 음전하를 띠는 석영 판을 PEI 용액에 담지시켜 PEI를 코팅한다. 코팅된 PEI의 아민기는 PEMAh의 maleic anhydride기와 반응하여, 석영 기관 위에 형성되는 PEMAh/P4VP 다층막을 더욱 안정적으로 유지시킬 수 있게 한다.

2.3 다층막 형성 과정

전 처리된 석영 기관을 PEMAh 메탄올 용액에 5분간 담지하여 석영 표면에 코팅된 PEI막의 아민기와 PEMAh의 maleic anhydride기 사이에 아마이드 결합을 형성시킨다. 그리고 순수한 메탄올에 1분간 담지하여 PEI 층에 결합하지 못한 PEMAh를 세척하여 제거한다. 상온에서 5분가량 건조시킨 후에 P4VP 메탄올 용액에 5분간 담지하여 PEMAh/P4VP 이중층막을 형성한다. 다시 메탄올에 1분간 담지하여 PEMAh층에 약하게 흡착된 P4VP를 세척하여 제거한다. 이상의 과정을 반복하여 원하는 두께의 PEMAh/P4VP 다층막을 형성하였다. Figure 2에 교대 반복적 담지법에 의한 PEMAh/P4VP 다층막 형성과정을 도식적으로 나타내었다.

2.4 측정기기

PEMAh/P4VP 사이의 물리적 흡착을 일으키는 두 고분자 사이의 상호 작용을 확인하기 위해 FT-IR spectrometer(Bruker, IFS 66V)를 사용하였다. 각 시료는 KBr 원도우에 필름 캐스팅하여 사용하였고 측

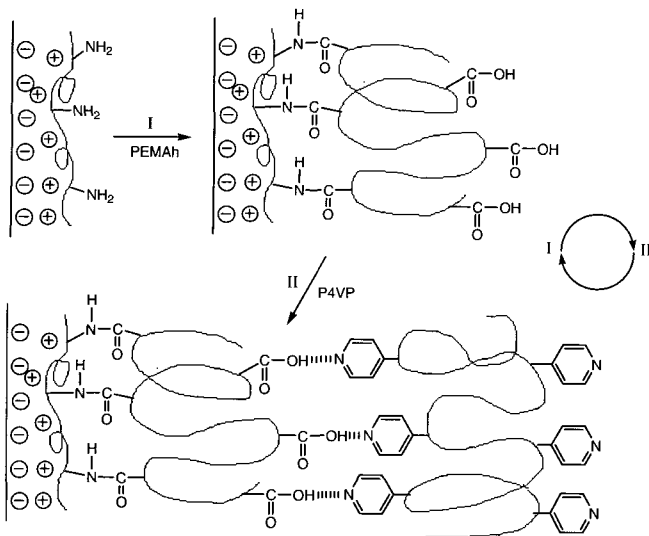


Figure 2. Schematic of fabricating process for PEMAh/P4VP multilayer films.

정하기 전에 24시간 이상 건조하였다. 다층막 필름의 자기조립 과정은 UV-vis spectrometer(Hewlett Packard 8453)를 이용하여 다층막 적층수의 증가에 따른 P4VP의 흡광도의 변화로부터 확인하였다.

기판 위에 흡착된 PEMAh/P4VP 이중층막의 흡착량 증가는 수정진동자 미량저울(quartz crystal microbalance, QCM; Maxtek Inc. 5 MHz) 전극의 고유진동수 변화로부터 구하였다. QCM의 금 전극 표면은 석영 기판의 전 처리 과정과 동일하게 처리하였으며, 다층막을 형성하는 과정에서 잔류될 수 있는 용매의 영향을 최소화하기 위하여 측정시료는 충분히 건조시킨 후 측정하였다.³³

전극 표면에 적층되는 고분자 전해질의 질량은 전극 표면에 흡착된 고분자 전해질의 무게와 진동수의 상관관계를 나타내는 Sauerbrey 식을 이용하여 산출하였다.³⁴

$$\Delta F = -2F_0^2 \frac{\Delta m}{A \cdot \rho_q^{1/2} \cdot \mu_q^{1/2}} \quad (1)$$

여기서 F_0 는 고유 공명 주파수(5×10^6 Hz), Δm 은 흡착에 의한 무게 증가, A 는 금 전극의 면적(0.3165 cm^2), ρ_q 는 석영의 밀도(2.65 g/cm^3), 그리고 μ_q 는 석영의 전단 탄성률($2.947 \times 10^6 \text{ N/cm}^2$)을 나타낸다. 이상의 값들을 (1)식에 대입하면 (2)식과 같아지며, 이중층막 적층시마다 변화되는 진동수 변화(ΔF)로부터 Δm 을 구할 수 있다.

$$\Delta m(\text{g}) = -17.7 \times 10^{-9} \Delta F(\text{Hz}) \quad (2)$$

자기 조립 공정 조건이 다층막 필름의 표면 모폴로지에 미치는 영향을 조사하기 위하여 atomic force microscopy(AFM, Thermo Microscope Inc.)를 사용하였다. Cantilever의 스프링 상수는 0.12 N/m 이고, 길이는 $193 \mu\text{m}$, tip 반경은 $5 \sim 10 \text{ nm}$ 인 triangular type microcantilever를 사용하였다. Cantilever의 수직 방향으로 0.6 Hz 스캐닝 속도로 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 의 scan box 범위에서 표면 상태 이미지를 얻어 이로부터 근 평균 제곱

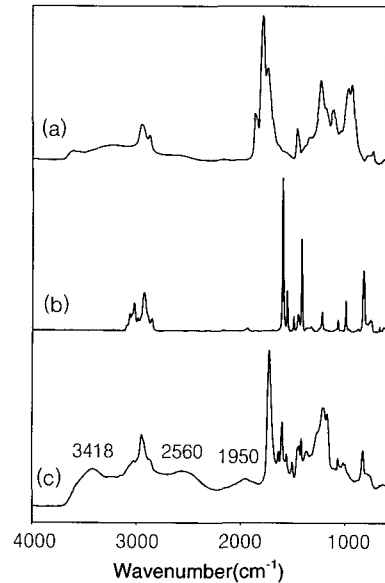


Figure 3. FT-IR spectra of (a) PEMAh, (b) P4VP, and (c) 12-bilayer PEMAh/P4VP films on KBr windows.

거칠기, R_q (root mean square roughness) 값을 구하여 표면의 거칠기를 평가하였다. AFM 측정에 사용된 슬라이드 글라스 기판도 다층막을 쌓기 전에 전 처리 하였다.³⁵

3. 결과 및 토론

3.1 다층막 형성의 원동력

Figure 3에 PEMAh, P4VP 및 PEMAh/P4VP 고분자 복합체 필름의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. PEMAh (A) 및 P4VP (B) 스펙트럼과 PEMAh/P4VP 복합체(C)의 스펙트럼을 비교해보면 $3600 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 현저한 변화가 일어나고 있음을 확인할 수 있다. 특히 P4VP의 피리딘기에 강하게 수소결합된 카복실기의 O-H 신축진동에 의한 흡수 피크가 2560 과 1950 cm^{-1} 에서 나타나고 있음을 확인할 수 있다.^{12,36}

Figure 4에 Figure 3의 $1900 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서의 스펙트럼을 확대하여 나타내었다. Figure 4(A)을 보면 PEMAh의 anhydride기 C=O의 비대칭 신축 진동에 기인한 흡수 피크와 대칭 신축 진동에 기인한 흡수 피크가 1854 와 1777 cm^{-1} 에서 각각 나타나고 있으며, maleic anhydride기의 일부가 가수분해되어 형성된 maleic acid에 기인한 흡수 피크가 1731 cm^{-1} 에서 나타나고 있음을 볼 수 있다. PEMAh와 P4VP가 메탄올 용액에서 혼합되어 고분자 복합체를 형성하는 경우에는 PEMAh anhydride기의 일부가 에스테르화되어 카복실기가 형성되며, 이 카복실기는 P4VP의 피리딘기와 강하게 수소 결합되거나 일부는 이온화되는 것으로 확인되었다.³⁷ Figure 4(C)에 LbL 흡착에 의한 PEMAh/P4VP 이중층막을 12회 적층시킨 PEMAh/P4VP 다층막의 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. Maleic anhydride기의 C=O 신축 진동 흡수 피크($1854/1777 \text{ cm}^{-1}$)는 나타나지 않았으며, P4VP 피리딘기에 수소 결합된 maleic acid의 C=O 흡수 피크가 1728 cm^{-1} 에서 나타나고 있음을 볼 수 있다.³⁸ Figure 4(B)의 P4VP 스펙트럼과 Figure 4(C)를 비교해보면 피리딘기의 ring mode에 기인한 흡수 피크(1595 cm^{-1})는 P4VP의 피리딘기가 PEMAh의 카복실기와 수소 결합되면서 1601 cm^{-1}

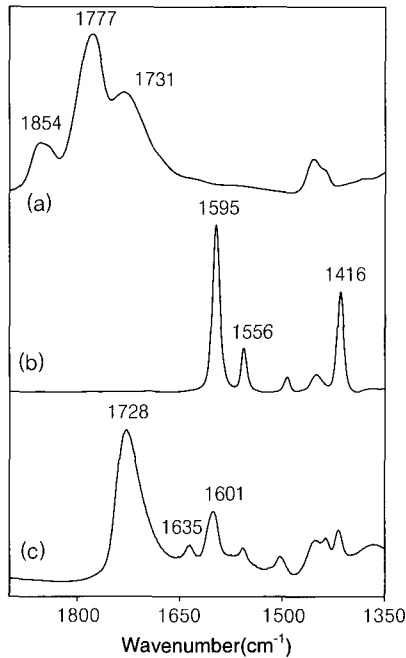


Figure 4. Scale expanded FT-IR spectra in the 1950-1350 cm^{-1} region of (a) PEMAh, (b) P4VP, and (c) 12-bilayer PEMAh/P4VP films.

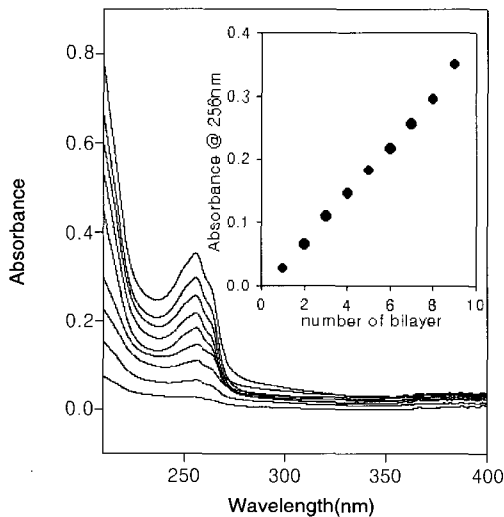


Figure 5. UV-vis spectra of alternating multilayer film of PEMAh and P4VP with different numbers of bilayers deposited onto a quartz substrate. The inset shows the plot of the absorbance at 256 nm versus the number of bilayers.

로 이동하여 흡수 피크의 폭이 넓어졌음을 확인할 수 있다.^{38,39} 또한 P4VP의 피리딘기의 일부는 카복실기로부터 양성자를 받아 피리디늄 이온으로 이온화되어 카복실레이트 이온과 이온 결합되었음을 1635 cm^{-1} 의 피리디늄 이온의 흡수 피크로부터 확인할 수 있었다.³⁷

이상의 FT-IR 분석으로부터 PEMAh와 P4VP는 메탄올 용액에서 수소 결합 및 정전기적 인력에 의해 고분자 복합체를 형성함을 확인할 수 있었으며, 이러한 분자간 인력들은 LbL 자기조립에 의한

PEMAh/P4VP 다층 초박막을 형성하는 원동력이 되며 형성된 필름 박막 층간의 안정화를 유도한다.

3.2 LbL법에 의한 다층막 형성

석영 기판 위에 LbL 자기조립법에 의해서 적층되는 PEMAh/P4VP 다층박막 형성 과정을 추적하기 위하여 UV-vis 분광분석법을 사용하였다.

Figure 5에 PEMAh와 P4VP의 희박용액(0.10(w/v)%)으로부터 제조된 PEMAh/P4VP LbL 다층막의 흡광도 변화를 나타내었다. PEMAh/P4VP 이중층막의 적층 수에 비례하여 256 nm에서 나타나는 P4VP에 기인한 흡수 피크의 흡광도가 일정하게 증가하는 것을 볼 수 있다.^{11,12} 이는 두 고분자의 희박용액에 교대 반복적인 담지를 통해 얻어진 LbL 다층박막이 정량적으로 균일하게 형성되었음을 의미한다.

3.3 고분자 담지 용액의 농도 영향

고분자 담지 용액의 농도 변화가 PEMAh/P4VP 다층막 형성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 UV-vis 분광분석법을 이용한 흡광도 변화에 따른 다층막의 상대적 두께 변화를 조사하였다. 또한 PEMAh/

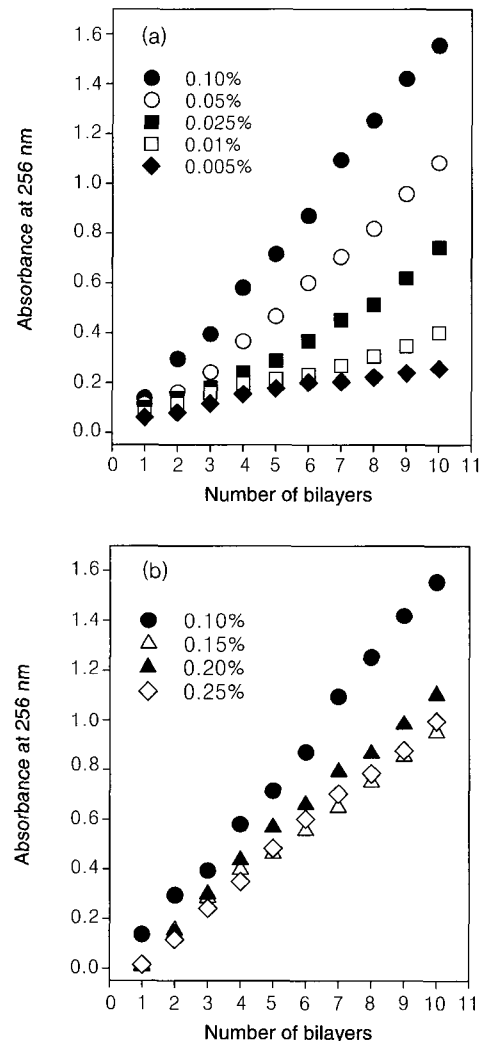


Figure 6. UV absorbance at 256 nm versus the number of bilayers of PEMAh/P4VP obtained from different concentrations of PEMAh and P4VP dipping solutions: (a) below 0.1 (w/v)% and (b) above 0.1 (w/v)%.

P4VP 이중층막 적층에 따른 흡착 고분자의 평균 질량 증가를 QCM 을 이용하여 측정하였다.

Figure 6(A)에 0.005~0.1(w/v)% 농도의 PEMAh와 P4VP 담지 용액을 이용하여 얻은 다층막에 대하여 이중층막 적층 수의 증가에 따른 256 nm에서의 흡광도 변화를 나타내었다. 담지 용액 0.005~0.1(w/v)% 농도 범위에서는 PEMAh/P4VP 이중층막의 적층 수에 비례하여 256 nm에서의 흡광도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 0.005~0.1(w/v)% 농도 범위에서는 담지 용액의 농도가 증가할수록 PEMAh/P4VP 다층막의 상대적 두께가 증가하는 것을 알 수 있다. 한편, 담지 용액의 농도 0.15(w/v)% 이상의 농도에서는 담지 용액의 농도 증가에 따른 PEMAh/P4VP 다층막의 두께 증가 경향은 더 이상 나타나지 않았다(Figure 6(B)). 이는 0.15(w/v)% 이상의 고분자 담지 용액에서는 고분자 농도가 증가함에 따라 용액 내에서의 고분자 사슬들은 더욱 엉키게 되어 수소 결합 작용기들이 기관 위에 이미 흡착되어 표면에 노출된 수소 결합 작용기들에 접근하여 흡착될 확률이 낮아지게 된다.⁴⁰ 반면에 0.1(w/v)% 이하의 희박용액에서는 고분자 사슬들이 비교적 펼쳐진 상태로 존재하므로 고분자 용액 내에 존재하는 작용기들이 기관 위에 노출된 수소 결합 작용기와 수소 결합되어 흡착될 수 있는 확률이 높아지게 된다. 따라서 어느 임계농도(0.15 (w/v)%) 이상의 고분자 담지 용액의 사용은 LbL 자기조립법에 의한 다층박막 형성에 있어서 이중층막 적층에 따른 기관 위의 고분자 전해질 흡착량을 감소시킬 수도 있다.

QCM을 이용한 정량 분석법은 수정진동자의 전극 표면에 흡착되는 흡착물의 미세한 질량 변화를 나노그램 수준의 정밀도로 측정할 수 있는 초정밀 질량 분석 장치이다.⁴¹ Figure 7에 0.01, 0.05, 0.1(w/v)% 농도의 고분자 담지 용액으로부터 얻은 PEMAh/P4VP 다층박막에 대하여 PEMAh/P4VP 이중층막 적층 수에 따른 수정진동자의 진동수 변화를 나타내었다. 수정진동자의 전극에 PEMAh/P4VP 이중층막이 적층될 때마다 진동수가 일정한 간격으로 감소하였으며, 고분자 담지 용액의 농도가 증가할수록 수정진동자의 평균 진동수의 감소 폭(- ΔF)이 증가하는 것을 볼 수 있다.

Table 1에 QCM 측정으로부터 얻은 평균 진동수 변화량(ΔF)을

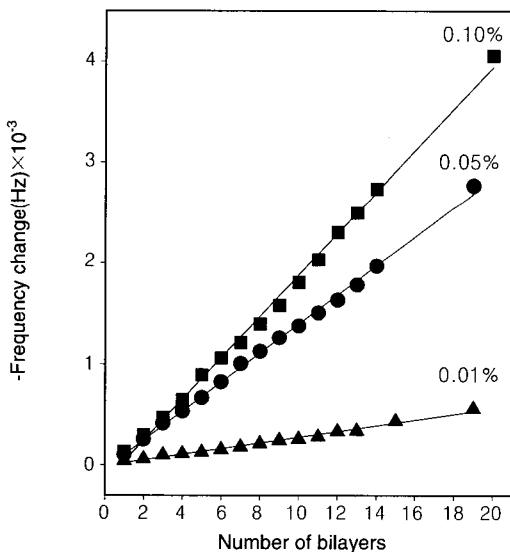


Figure 7. Plot of QCM frequency changes versus the number of bilayers of PEMAh/P4VP obtained from different concentrations of dipping solutions.

Table 1. Measured Frequency Change(ΔF) and Calculated Average Mass Change(Δm) of the PEMAh/P4VP Bilayer Adsorbed from Different Concentrations of Dipping Solutions

Concentration	ΔF (Hz)	Δm (μg)
0.10%	202.2	3.579
0.05%	143.5	2.540
0.01%	28.9	0.511

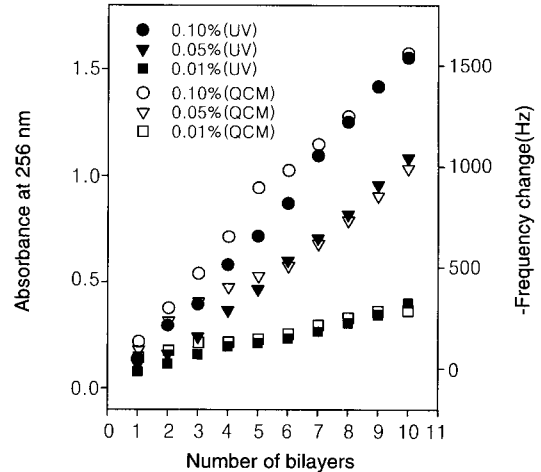


Figure 8. Composite plot of both UV absorbance at 256 nm and QCM frequency changes versus the number of bilayers of PEMAh/P4VP obtained from different concentrations of dipping solutions.

Sauerbrey식을 사용하여 수정진동자에 PEMAh/P4VP 이중층막으로 흡착된 고분자 전해질의 평균 흡착량(Δm)으로 환산한 값을 나타내었다. 고분자 담지 용액의 농도가 증가함에 따라 수정진동자의 전극에 적층되는 PEMAh/P4VP 이중층막의 평균 질량은 증가하였다.

Figure 8에 PEMAh/P4VP 이중층막 적층 수의 증가에 따른 256 nm에서의 흡광도 증가와 QCM 진동수 변화를 함께 나타내었다. PEMAh/P4VP 이중층막 적층 수의 증가에 따른 UV 흡광도 증가와 진동수 변화 경향이 서로 잘 일치하는 것을 볼 수 있다.⁴²

고분자 전해질 담지 용액의 농도변화에 따른 PEMAh/P4VP 다층막 표면의 거칠기를 AFM을 사용하여 조사하였다. 고분자 담지 용액의 농도를 0.01, 0.05, 0.1(w/v)%의 농도로 변화시키면서 제조된 PEMAh/P4VP 이중층막의 표면 모폴로지를 나타내는 AFM 사진을 Figure 9에 나타내었다. 고분자 담지 용액의 농도가 증가할수록 이중층막의 표면은 다소 거칠어지는 경향을 나타내었다.

3.3 고분자 담지 용액의 pH 영향

PEMAh 담지 용액의 pH가 PEMAh/P4VP 다층막 형성에 미치는 영향을 조사하기 위해 PEMAh 담지 용액(0.05 w/v%)의 pH를 변화시키면서 PEMAh/P4VP 다층박막을 제조하였다. 한편 P4VP 메탄올 용액의 pH (pH 8)는 변화시키지 않았다.

Figure 10에 PEMAh 담지 용액의 pH 변화에 따른 256 nm에서의 흡광도 변화를 나타내었다. PEMAh 담지 용액의 pH가 낮아질수록 PEMAh와 P4VP 작용기간의 수소 결합은 안정화되어 P4VP의 흡착량이 증가되는 것을 볼 수 있다. 한편 PEMAh 담지 용액의 pH 조건이 pH 7 이상에서는 PEMAh의 카복실기가 이온화(-COO⁻)되므로 P4VP와의 수소 결합은 더 이상 일어나지 않게 된다. Figure 11에 PEMAh

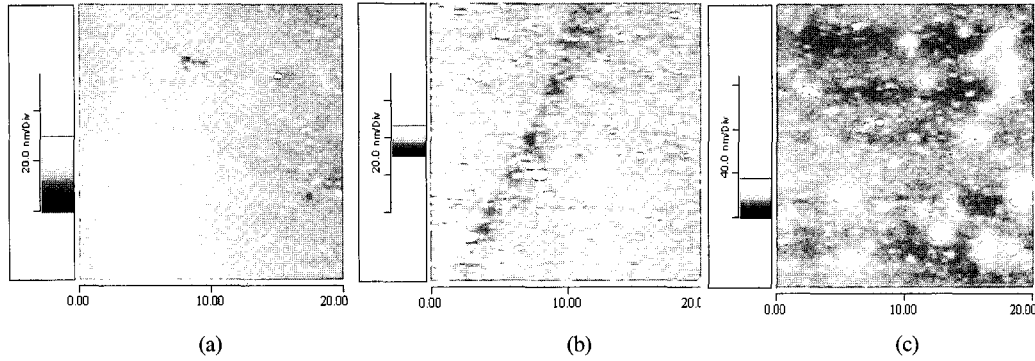


Figure 9. AFM images of 1-bilayer PEMAh/P4VP films obtained from (a) 0.01%, (b) 0.05%, and (c) 0.10% polymer dipping solution concentrations.

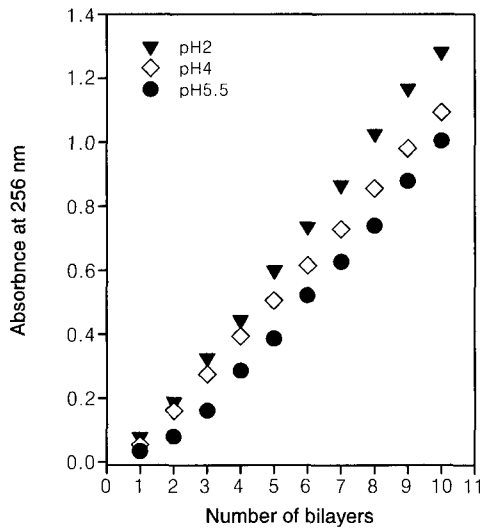


Figure 10. UV absorbance at 256 nm versus the number of bilayers PEMAh/P4VP obtained from different pH conditions of the PEMAh dipping solution.

담지 용액의 pH 조건을 pH 7과 pH 8로 변화시키면서 형성한 PEMAh/P4VP 12 이중층막의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. pH 7 이상의 담지 용액 조건에서 얻은 다층막에서는 카복실기와 피리딘기 사이의 강한 수소 결합에 의해서 나타나는 2560 cm⁻¹와 1950 cm⁻¹ 부근의 흡수 피크들(Figure 3(C))은 더 이상 나타나지 않았으며, 1635 cm⁻¹의 피리디늄 피크는 그대로 유지되고 있음을 볼 수 있다. 또한 pH 8 조건에서 형성된 다층막의 스펙트럼에서는 피리디늄 이온의 N-H 신축 진동에 기인한 흡수 피크가 3440 cm⁻¹에서 나타나고 있다. 따라서 pH 7 이상의 담지 용액 조건에서 형성된 PEMAh/P4VP 다층막은 카복실레이트 이온과 피리디늄 이온 사이의 정전기적 인력에 의해서 형성된 것으로 판단된다.

PEMAh 담지 용액의 pH 변화에 따른 PEMAh/P4VP 다층막에 흡착되는 고분자 전해질의 질량 변화를 QCM으로 측정하였다. pH 2, pH 4, pH 5.5로 조절된 PEMAh(0.05(w/v)%) 담지 용액을 사용하여 QCM 전극에 PEMAh/P4VP 이중층막을 적용시켰을 때 PEMAh/P4VP 이중층막의 적층 수에 따른 진동수 변화를 Figure 12에 나타내었다. 흡착된 PEMAh/P4VP 이중층막의 적층 수가 증가할수록 진동수 변화는 일정하게 증가하였으며, pH가 낮아질수록 평균 진동수의 증가 폭이 증가하는 것을 볼 수 있다. Table 2에 PEMAh 담지 용액의

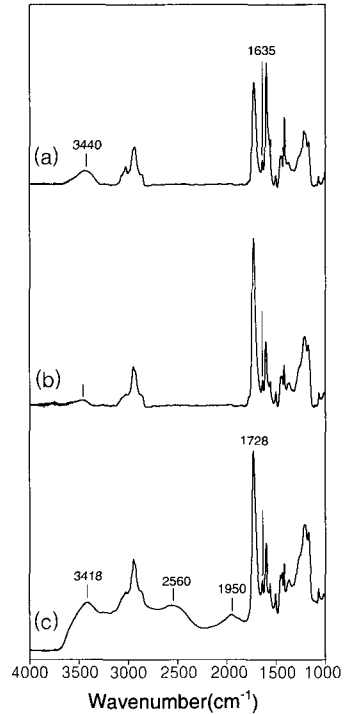


Figure 11. FT-IR spectra of 12-bilayer PEMAh/P4VP multilayer films obtained from 0.05 (w/v)% PEMAh dipping solution at different pH conditions: (a) pH 8, (b) pH 7, and (c) pH 5.5.

pH 변화에 따른 수정진동자의 평균 진동수 변화량(ΔF)을 Sauerbrey식에 의하여 PEMAh/P4VP 이중층막 당 무게(Δm)로 환산한 값을 나타내었다. PEMAh 담지용액의 pH가 감소함에 따라 수정진동자 전극에 적용되는 PEMAh/P4VP 이중층막 당 흡착질량은 증가하였다.

4. 결론

PEMAh와 P4VP 고분자 약전해질 용액을 사용하여 LbL 자기조립법에 의한 PEMAh/P4VP 다층막을 성공적으로 제작할 수 있었다. 자기조립에 의한 PEMAh/P4VP 다층막을 형성하는 주된 원동력은 분자간 수소 결합이며, 일부 이온화된 카복실레이트 이온과 피리디늄 이온간의 정전기적 인력도 일부 존재하는 것을 FT-IR 분석에 의해서 확인할 수 있었다. 고분자 전해질 용액의 농도가 0.005~0.1 (w/v)% 인 담지 용액을 사용할 경우 담지 용액의 농도 증가에 따른 PEMAh/

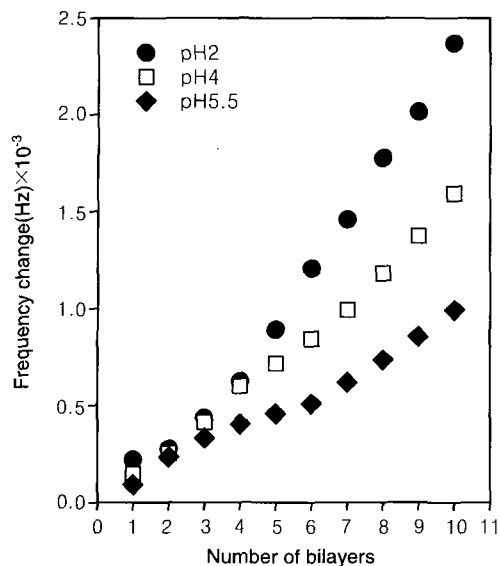


Figure 12. Plot of QCM frequency changes versus the number of bilayers of PEMAh/P4VP obtained from different pH conditions of PEMAh dipping solutions.

Table 2. Measured Frequency Change (ΔF) and Calculated Average Mass Change (Δm) of the PEMAh/P4VP Bilayer Adsorbed from Different pH Conditions of PEMAh Dipping Solution

pH	ΔF (Hz)	Δm (μg)
2	248.6	4.400
5	157.3	2.784
5.5	143.5	2.540

P4VP 다층막 두께는 균일한 증가 경향을 보였으며, 담지 용액의 농도가 증가할수록 표면의 거칠기도 다소 증가하는 경향을 보였다. PEMAh 담지 용액(0.05 (w/v)%)의 pH 변화에 따른 PEMAh/P4VP 다층막은 PEMAh 담지 용액의 pH가 낮아질수록 PEMAh와 P4VP 사이의 분자간 수소 결합 형성이 더욱 안정화되어 안정된 PEMAh/P4VP 다층막을 형성하며, 기판위에 흡착되는 고분자 전해질의 질량도 증가하였다.

감사의 글 : 이 연구는 2005년도 경희대학교(자유공모과제)지원에 의한 결과입니다(KHU- 20050319).

참고문헌

1. A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Boston, 1991.
2. G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **46**, 321 (1991).
3. G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt, *Thin Solid Films*, **210**, 831 (1992).
4. G. Decher, *Science*, **277**, 1233 (1997).
5. K. Char and J. Cho, *Polym. Sci. Tech.(Koera)*, **15**, 260 (2004).
6. D. Yoo, S. S. Shiratori, and M. F. Rubner, *Macromolecules*, **31**, 4309 (1998).
7. S. S. Shiratori and M. F. Rubner, *Macromolecules*, **33**, 4213 (2000).
8. A. C. Fou, O. Onituka, M. Ferreira, M. Hsieh, and M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.*, **79**, 7501 (1996).
9. W. B. Stockton and M. F. Rubner, *Macromolecules*, **30**, 2717 (1997).
10. Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, and T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6117 (1995).
11. L. Y. Wang, Z. Q. Wang, X. Zhang, J. C. Schen, L. F. Chi, and H. Fuchs, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 509 (1997).
12. L. Y. Wang, Y. Fu, Z. Wang, Y. Fan, and X. Zhang, *Langmuir*, **15**, 1360 (1999).
13. J. H. Cheung, B. Stocton, and M. F. Rubner, *Macromolecules*, **30**, 2712 (1997).
14. J. D. Mendelsohn, C. J. Barrett, V. V. Chan, A. J. Pal, A. M. Mayes, and M. F. Rubner, *Langmuir*, **16**, 5017 (2000).
15. M. F. Rubner, "pH-Controlled Fabrication of Polyelectrolyte Multilayers: Assembly and Applications", in *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*, G. Decher and J. B. Schlenoff Editors, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, p 133 (2003).
16. P. T. Hammond and G. M. Whitesides, *Macromolecules*, **28**, 7569 (1995).
17. S. Y. Yang and M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2100 (2002).
18. S. Y. Yang, J. D. Mendelsohn, and M. F. Rubner, *Biomacromolecules*, **4**, 987 (2003).
19. S. A. Sukhishvili and S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9550 (2000).
20. S. A. Sukhishvili and S. Granick, *Macromolecules*, **35**, 301 (2002).
21. E. Kharlampieva and S. A. Sukhishvili, *Macromolecules*, **36**, 9950 (2003).
22. J. Cho and F. Caruso, *Macromolecules*, **36**, 2845 (2003).
23. J. Cho, J. F. Quinn, and F. Caruso, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2270 (2004).
24. D. Barum, R. Sauerwein, and G. P. Hellman, *Macromol. Symp.*, **163**, 59 (2001).
25. H. Yoshizawa, E. Kamio, N. Hirabayashi, J. Jacobson, and Y. Kitamura, *J. Microencapsul.*, **21**, 241 (2004).
26. Q. Liu, J. R. Du Wijn, and C. A. Van Blitterswijk, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1041 (1997).
27. M. Ratzsch, *Prog. Polym. Sci.*, **13**, 277 (1988).
28. C. Ladavere, L. Veron, T. Delair, A. Domard, C. Pichot, and B. Mandrand, *Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2567 (1997).
29. A. Shulkin and H. D. H. Stover, *J. Membr. Sci.*, **209**, 421 (2002).
30. Y. Rong, H. Chen, D. Wei, J. Sun, and M. Wang, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **242**, 17 (2004).
31. S. T. Dubas and J. B. Schlenoff, *Macromolecules*, **32**, 8153 (1999).
32. D. Li, W. Ding, X. Wang, L. Lu, and X. Yang, *Appl. Surf. Sci.*, **183**, 259 (2001).
33. A. Baba, F. Kaneko, and R. C. Advincula, *Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Aspects*, **173**, 39 (2000).
34. G. Sauerbrey, *Z.physik*, **155**, 206 (1959).
35. R. A. Mcaloney, M. Sinyor, V. Dudnik, and M. C. Goh, *Langmuir*, **17**, 6655 (2001).
36. (a) S. E. Odinkov, A. A. Mashkovshky, V. P. Glazunov, A. V. Iogansen, and B. V. Rassadin, *Spectrochim. Acta*, **32A**, 1355 (1976); (b) T. Kato, H. Kihara, T. Uryu, A. Fujishima, and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **25**, 6836 (1992).
37. V. Villar, L. Irusta, M. J. Fernández-Berridi, J. J. Iruin, M. Iriarte, L. Gargallo and D. Radić, *Thermochim. Acta*, **402**, 209 (2003).
38. J. Y. Lee, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **21**, 954 (1988).
39. H. Takahashi, K. Mamola, and E. K. Pyley, *J. Mol. Spectrosc.*, **21**, 217 (1966).
40. L. Wang, S. Cui, Z. Wang, and X. Zhang, *Langmuir*, **16**, 10490 (2000).
41. H. X. Huang, D. J. Qian, N. Nakamura, C. Nakamura, T. Wakayama, and J. Miyake, *Eletrochim. Acta*, **49**, 1491 (2004).
42. F. Caruso, K. Niikura, D. N. Furlong, and Y. Okahata, *Langmuir*, **13**, 3422 (1997).