

적외선 분광법을 이용한 Perfluorostearic Acid의 이온화 연구

김옥수 · 하기룡*[†]

(주)아이손 연구소, *계명대학교 화학공학과
(2007년 12월 5일 접수, 2008년 1월 8일 채택)

Infrared Spectroscopic Studies on the Ionization of Perfluorostearic Acid

Wook-Soo Kim and Ki-Ryong Ha[†]

R&D Division, AISON Co., LTD., Busan 617-050, Korea

*Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received December 5, 2007; accepted January 8, 2008)

적외선 분광법을 이용하여 하부상의 다양한 pH(3~11) 변화 및 금속이온(Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+}) 존재에 따른 perfluorostearic acid (PFS)의 이온화 거동에 관한 연구를 수행하였다. Langmuir-Blodgett (LB) 수조의 하부상에 존재하는 pH 변화 및 금속이온의 종류에 따른 PFS의 -COOH의 C=O 신축진동 피크와 COO⁻ 피크의 이동 및 강도의 변화를 관찰한 결과 하부상 수용액의 pH가 같은 경우에는 PFS의 -COOH 그룹의 C=O 피크 세기의 감소가 $\text{La}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ 의 순으로 나타났다. 이는 PFS에 대한 친화도가 La^{3+} 가 가장 크며, Ca^{2+} 및 Na^+ 의 순서로 감소한다는 것을 알 수 있다. 또한 증류수 하부상에서 생성된 perfluorostearate 이온의 물분율을 측정된 IR 스펙트럼으로부터 계산한 결과 약 pH 3의 낮은 pH 값에서도 50% 이상의 perfluorostearate 이온이 생성되는 것을 관찰하였으며, 이러한 결과는 PFS의 이온화도가 stearic acid (SA)보다 높은 것을 나타낸다.

Collapsed perfluorostearic acid (PFS) films were prepared on the different pH and the various metal ion (Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+}) containing subphase using Langmuir-Blodgett (LB) trough. The degree of ionization of collapsed PFS film formed from floating monolayer has been determined by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The intensity of C=O of -COOH peaks of collapsed PFS decreased with increasing pH of subphase. The order of ionization of collapsed PFS on the subphase of the same pH was $\text{La}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$. The degree of ionization of collapsed PFS on the Deionized (D.I.) water subphase is above 50% even at subphase pH 3, which is much higher degree of ionization than that of stearic acid.

Keywords: perfluorostearic acid, collapsed film, metal ion, ionization, infrared spectroscopy

1. 서 론

Stearic acid (SA)의 모든 수소원자가 불소원자로 치환된 perfluorostearic acid (PFS)는 통상의 지방산보다 단단하고 강한 소수성을 지니며, 더욱 강한 산성의 카복실 산 머리 그룹을 가지기 때문에 도포 등의 분야에 응용 가능성이 매우 높다[1].

Langmuir-Blodgett (LB)법을 이용하여 이러한 지방족 산들을 이용하는 연구로서는 양친매성 분자에 금속이온을 첨가시켜 단일 물질로 제조하거나 금속이온에 흡착시켜 광전자기 및 센서 분야에 이용하기 위하여 금속이온의 종류, 온도, pH의 변화 등에 따른 이온화 거동에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다[2]. 특히 이온화 연구에 있어서 적외선 분광법은 시료를 손상시키지 않고 분자구조의 형태의 변화를 민감하게 측정할 수 있어 분자 수준에서 LB 필름의 구조를 연구하는데 널리 사용되고 있다[3].

SA 단분자막에 대한 이러한 연구들을 보면 하부상의 금속이온(Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} 및 Ni^{2+})의 종류에 따라 SA의 -COOH 기들의 이온화도가 변

화함으로써 SA의 -COOH기의 C=O 피크의 세기는 감소하고 1600~1500 cm^{-1} 에서 나타나는 -COO⁻ 비대칭 신축 진동 피크가 새로이 생성되는 것을 관찰하였으며, 하부상의 pH 값 변화에 따라 -COO⁻ 이온의 생성되는 정도가 다르다는 연구 결과가 보고되어 있다[4,5]. 또한 하부상에 존재하는 금속이온(Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} 및 La^{3+})의 종류에 따라 이온화된 단분자막을 attenuated total reflection (ATR)-IR법을 이용하여 피크의 위치 및 옆의 생성을 확인하고, 하부상에 존재하는 금속이온의 종류에 따라 -COO⁻ 이온이 생성되는 pH 영역이 달라진다는 결과도 보고되어 있다[6]. 이러한 연구 결과들은 LB막의 안정성과 이온화도는 하부상의 pH와 존재하는 금속이온의 종류에 매우 의존적이라는 것을 나타내고 있다.

PFS에 대한 연구로서는 하부상에 존재하는 다양한 금속이온(Na^+ , Co^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} 및 La^{3+})와 하부상 pH 값의 변화에 따른 표면압(π)-분자당면적(A) 곡선과 붕괴압을 측정하여 분자간의 상호 작용 및 안정된 단분자막 배열에 대한 연구, 그리고 PFS를 gold-coated glass slide에 LB 방법으로 deposition시켜 FTIR을 사용하여 PFS chain의 기질에 대한 방향성에 대한 연구가 수행되어 있다[7,8]. 그러나, 다양한 금속이온이 첨가된 하부상과 하부상 pH 값의 변화에 따른 PFS의 이온화에 대한 연구 결과

[†] 교신저자 (e-mail: ryongi@kmu.ac.kr)

는 아직 보고된 바가 없다.

PFS 단분자막이 하부상의 pH 및 존재하는 금속이온의 종류에 따라 이온화되면 $-\text{COOH}$ 가 $-\text{COO}^-$ 로 변화하기 때문에 $\text{C}=\text{O}$ 피크의 이동과 변화가 있을 것으로 예상된다. 따라서 하부상으로 탈이온화된 증류수와 양이온 금속이온인 Na^+ , Ca^{2+} 및 La^{3+} 를 포함하는 경우에 하부상의 pH가 3~11로 변화함에 따라 측정된 스펙트럼의 $1900\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 나타나는 $-\text{COOH}$ 의 $\text{C}=\text{O}$ 피크 및 $-\text{COO}^-$ 피크의 변화를 관찰하여 이온화도를 분석하였다. 즉, 본 연구에서는 FTIR을 사용하여 하부상의 pH(3~11) 변화 및 존재하는 금속이온(Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+})의 종류가 PFS의 이온화 거동에 미치는 영향에 관한 연구를 수행하였고 그 결과들을 나타내었다.

2. 실험

2.1. 재료

Perfluorostearic acid (PFS, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}\text{COOH}$, m. p. = $162\sim 164\text{ }^\circ\text{C}$, 97% min.) 및 pentafluorobenzene (PFB, 99%)은 PCR Inc. 제품을 사용하였으며, NaCl (99+%), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.99%), $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)와 메탄올 (HPLC grade)은 Aldrich사 제품을 사용하였다. Langmuir-Blodgett (LB) 수조의 세척을 위해서 덕산약품(주)의 chloroform을 사용하였다. 하부상은 $18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 의 전기저항 값을 가지는 탈이온화된 증류수(Deionized (D.I.) water)를 사용하였다.

2.2. PFS 수면전개 용액의 조제

PFS 수면전개 용액은 PFB 용매를 사용하여 2.0 mg/mL 농도의 stock solution을 10 mL 메스 플라스크를 사용하여 제조하여 사용하였으며, 메스 플라스크의 세척은 메탄올로 하였다. 메스 플라스크에 20 mg 의 PFS를 첨가한 후 용매로 PFB를 첨가하였으며, PFS의 PFB에 대한 용해도를 증가시키기 위하여 메탄올과 PFB의 무게비로 약 1 : 86의 비율로 메탄올을 소량 첨가시켰다.

2.3. 다양한 금속이온이 첨가된 하부상의 조제

하부상의 pH 변화와 금속이온의 종류에 따라 붕괴된 PFS 필름의 이온화에 관한 연구를 하기 위해서 다양한 금속이온이 첨가된 하부상을 제조하였다. Na^+ , Ca^{2+} 및 La^{3+} 의 금속염을 탈이온화된 증류수와 2 L 메스플라스크에서 혼합하여 10^{-4} M 의 농도로 각각 제조하였다. 제조된 수용액의 pH 조절은 유리막대를 사용하여 2 L 메스플라스크에서 ~ 0.1 및 $\sim 0.01\text{ N HCl}$ 과 ~ 0.1 및 $\sim 0.01\text{ N NaOH}$ 수용액을 소량 첨가하여 pH를 조절한 후 LB 수조에 옮겨 담았다.

2.4. PFS 필름 제조

LB 시스템은 NIMA사의 type 602를 사용하여 상온에서 PFS 필름을 제조하였다. LB 수조의 청소는 chloroform을 이용하여 세척하였으며, 탈이온화된 증류수로 LB 수조를 수차례 세척한 후 사용하였다. 하부상 표면의 이물질을 제거하기 위하여 감압 플라스크를 이용하여 표면의 이물질을 흡입하여 깨끗하게 하였으며, 하부상의 수위는 LB 수조 rim 위로 1 mm 정도 유지시켰다. PFS의 단분자막을 생성시키기 위하여 PFS 수면전개 용액 $113\text{ }\mu\text{L}$ 를 마이크로 주사기로 수면 위로 서서히 떨어뜨렸으며, 용매의 증발과 단분자막의 안정화를 위하여 20 min 방치한 후 압축하였다. 압축속도는 $40\text{ cm}^2/\text{min}$ 로 하여 PFS 단분자막을 붕괴시켰으며, 실험용 수저를 이용하여 생성된 PFS 염을 IR 측정용 ZnSe disk (지름 25 mm)에 도포하였다. 도포된 ZnSe disk를 데시케이터에 3 h 정도 보관하

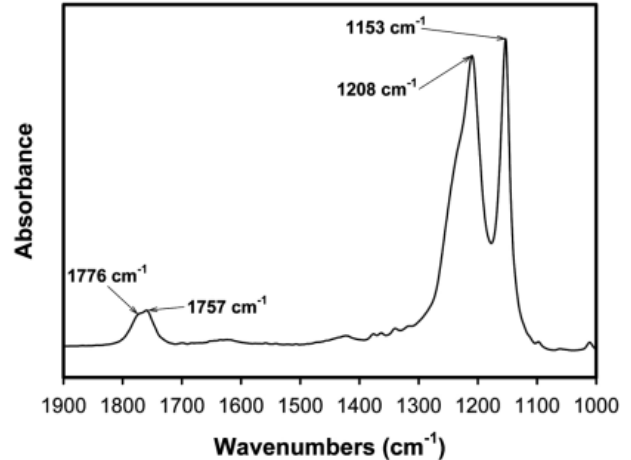


Figure 1. FTIR transmission spectrum of PFS in KBr pellet.

여 적정 수준의 수분을 제거시킨 후 진공오븐에서 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 로 24 h 동안 건조시킨 후 FTIR로 스펙트럼을 측정하였다.

2.5. 적외선 분광기 분석

FTIR은 Jasco사의 FTIR-620을 사용하였으며, Deuterated triglycine sulfate (DTGS) 검출기를 사용하였다. 스펙트럼의 측정범위는 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 으로 상온에서 측정하였고, 해상도는 4 cm^{-1} 이며 scan은 200번 투과(transmission) 모드로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 순수한 PFS의 적외선분광기 분석

FTIR을 사용하여 측정한 순수한 PFS와 이온화된 PFS의 스펙트럼들을 비교하여 하부상의 이온종류 및 pH에 따른 이온화와 상호작용을 연구하기 위하여, 먼저 순수한 PFS의 적외선 스펙트럼을 KBr pellet 방법을 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 Figure 1에 $1900\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 영역으로 나타내었다. Figure 1의 순수 PFS 스펙트럼에서 1208 과 1153 cm^{-1} 의 강한 피크들은 각각 CF_2 의 비대칭 및 대칭 신축 진동 피크들이며, 1776 과 1757 cm^{-1} 의 중첩 피크는 PFS의 $-\text{COOH}$ 의 $\text{C}=\text{O}$ 에 의한 신축진동 피크이며, 두 개의 피크는 수소결합된 PFS 이합체의 cis와 trans 형태의 구조 때문에 나타나는 피크로 생각된다[9].

3.2. 다양한 하부상에서 붕괴된 PFS 필름의 pH 의존성

D.I. water 하부상의 pH를 $3.5\sim 10.9$ 로 변화시켜가면서 제조한 PFS 필름의 FTIR스펙트럼의 변화를 1153 cm^{-1} 의 CF_2 비대칭 신축진동 피크에 대하여 normalize하여 Figure 2에 나타내었다. 또한 $1800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 스펙트럼의 변화를 자세히 관찰하기 위하여 $1800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 영역을 확대하여 삽입한 그림으로도 나타내었다. Figure 2에서 보면 PFS 필름은 $1778\sim 1771\text{ cm}^{-1}$ 의 $\text{C}=\text{O}$ 신축 피크, $1680\sim 1670\text{ cm}^{-1}$ 의 COO^- 의 비대칭 신축진동 피크와 $1431\sim 1416\text{ cm}^{-1}$ 의 COO^- 의 대칭 신축진동 피크가 관찰되어졌다. pH가 3.5에서 10.9로 증가함에 따라 $1778\sim 1771\text{ cm}^{-1}$ 의 $-\text{COOH}$ 기의 $\text{C}=\text{O}$ 피크는 점점 감소함을 알 수 있었다. 이러한 피크 세기의 감소는 PFS의 $-\text{COOH}$ 기들이 COO^- 로 이온화되면서 $-\text{COOH}$ 의 함량이 줄어들기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다. PFS의 COO^- 비대칭 신축진동 피크는 pH가 증가함에 따라 1670 cm^{-1} (pH 3.5), 1672 cm^{-1} (pH 5.6), 1675 cm^{-1} (pH 7.3), 1680 cm^{-1} (pH

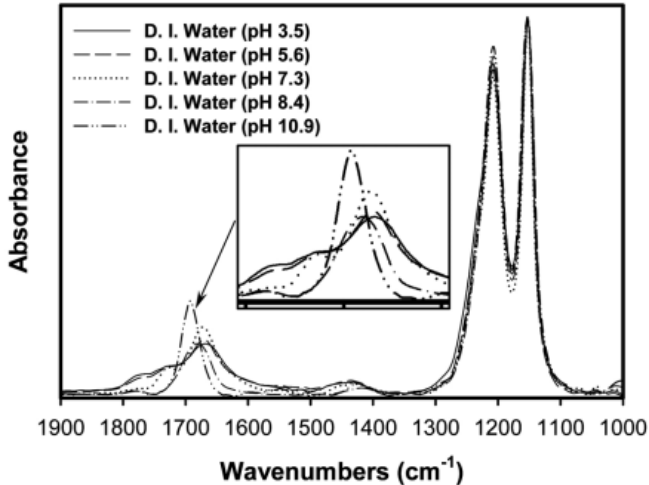


Figure 2. FTIR spectra of collapsed PFS films on the D.I. water subphase at various pH values.

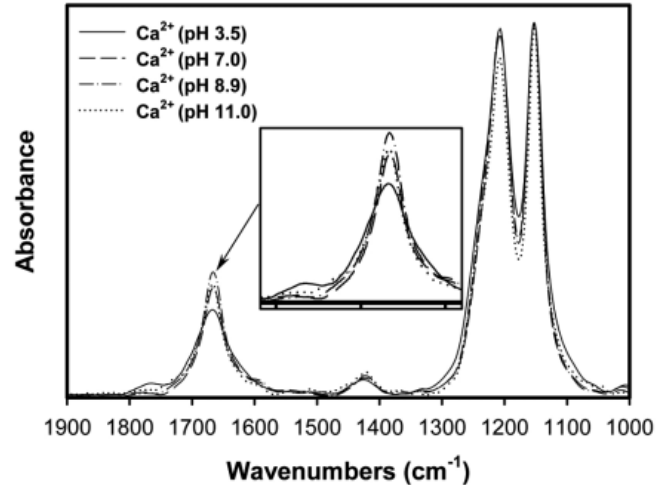


Figure 4. FTIR spectra of collapsed PFS films on the Ca^{2+} containing subphase at various pH values.

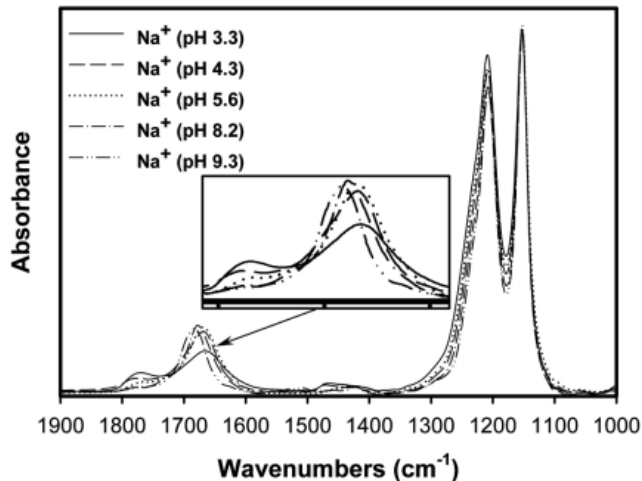


Figure 3. FTIR spectra of collapsed PFS films on the Na^+ containing subphase at various pH values.

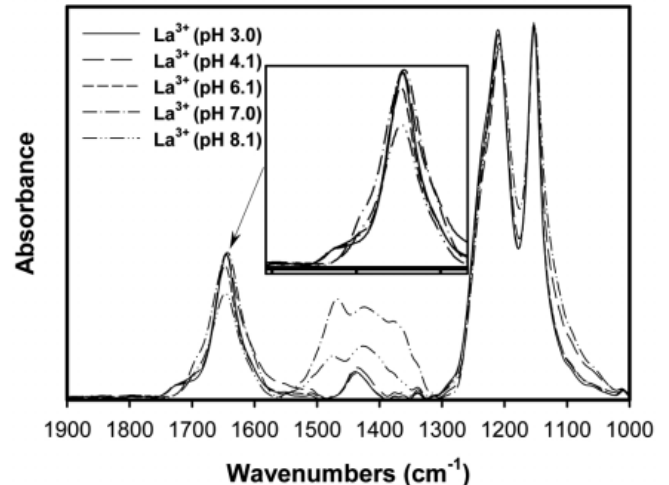


Figure 5. FTIR spectra of collapsed PFS films on the La^{3+} containing subphase at various pH values.

8.4) 및 1692 cm^{-1} (pH 10.9)로 파수가 높은 쪽으로 이동하는 것이 관찰되었다.

Na^+ 이온이 포함되어 있는 하부상의 pH 변화에 따른 PFS 필름의 스펙트럼 변화를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에 나타난 바와 같이 pH가 증가함에 따라 PFS의 $-\text{COOH}$ 그룹의 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동 피크인 $1780\sim 1766\text{ cm}^{-1}$ 의 피크의 세기는 점점 감소하는 것을 알 수 있었으며, 이것은 PFS가 이온화되면서 PFS의 COOH 기들이 COO^-Na^+ 로 염이 생성되는 현상으로 판단된다. 이온화된 PFS의 COO^- 비대칭 신축진동 피크는 pH가 증가함에 따라 1668 cm^{-1} (pH 3.3), 1671 cm^{-1} (pH 4.3), 1671 cm^{-1} (pH 5.6), 1676 cm^{-1} (pH 8.2) 및 1684 cm^{-1} (pH 9.3)로 나타났으며, pH가 증가함에 따라 COO^- 비대칭 신축진동 피크의 위치가 점점 파수가 높은 쪽으로 이동하였다. 이러한 결과는 하부상으로 탈이온화된 증류수를 사용하여 pH를 증가시킬 때와 같은 거동을 나타냄을 알 수 있었다.

2가 양이온인 Ca^{2+} 금속이온이 하부상에 포함되어 있을 때 붕괴된 PFS 필름의 pH 변화에 따라 측정된 FTIR 스펙트럼들을 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보는 바와 같이 2가 양이온인 Ca^{2+} 의 스펙트럼에서는 COO^- 비대칭 신축진동 피크는 1668 cm^{-1} (pH 3.5), 1666 cm^{-1} (pH

7.0), 1667 cm^{-1} (pH 8.9) 및 1669 cm^{-1} (pH 11.0)로 거의 피크의 이동이 관찰되지 않았다. 이것은 Ca^{2+} 의 경우 PFS의 이온결합 분자인 O (3.5)와 Ca^{2+} (1.0)의 전기음성도 차이가 2.5로서 크기 때문에 공유결합보다는 붕괴된 PFS 단분자막의 구조가 “disoap” 구조를 형성하여 안정적인 분자 구조로 인하여 PFS간에 반발력이 적어서 나타나는 결과로 보인다. SA 단분자막과 금속이온(Zn^{2+} , Cd^{2+})과의 결합에 있어서도 “disoap” 구조를 형성한다는 결과가 보고된 바 있다[11].

La^{3+} 이온을 포함하는 수용액을 PFS 단분자막의 하부상으로 사용되었을 때의 스펙트럼의 변화를 Figure 5에 나타내었다. pH가 증가함에 따라 탈이온화된 증류수, Na^+ , Ca^{2+} 와 마찬가지로 COOH 의 $\text{C}=\text{O}$ 피크의 세기는 약해졌으며, pH 3.0의 낮은 pH에서도 $-\text{COOH}$ 그룹의 $\text{C}=\text{O}$ 피크의 약 94% 이상이 COO^- 의 형태로 변화한 것으로 보여진다. 이러한 결과는 SA의 이온화 연구에 있어서 3가의 금속이온인 Al^{3+} 와 La^{3+} 가 하부상에 존재하는 경우의 이온화도가 pH가 각각 4.0 및 5.5의 낮은 pH에서도 거의 100% 이온화된다는 결과와 비슷한 결과를 나타낸다[6]. $-\text{COO}^-$ 의 비대칭 신축진동 피크는 $1647\sim 1644\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났으며 하부상에 Ca^{2+} 이온이 첨가되었을 때와 마찬가지로 피크 위치의 이동이 거의 없었

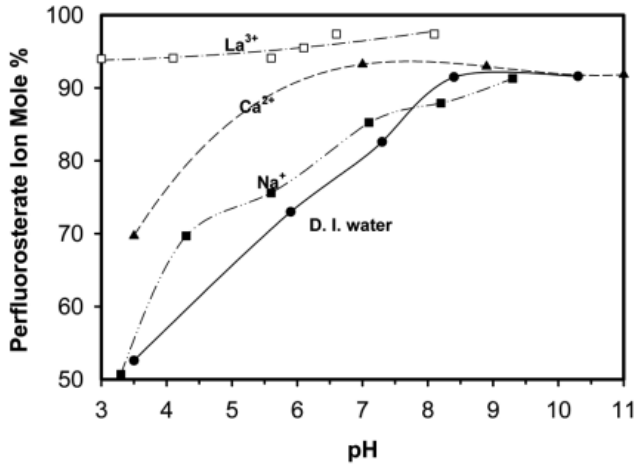


Figure 6. Ionization of collapsed PFS films as a function of subphase pH.

다. 또한 1478 ~ 1427 cm^{-1} 에서 나타나는 $-\text{COO}^-$ 대칭 신축진동피크가 두 개의 피크로 분리되어 나타났으며, 이러한 결과는 Figure 6에서 보는 바와 같이 Na^+ 와 Ca^{2+} 의 금손이온을 하부상으로 사용했을 때보다 La^{3+} 를 하부상으로 사용하였을 때가 이온화도가 높게 나타나기 때문에 나타나는 현상이라고 판단된다. $\text{Zn}(\text{II})$ n-alkanoate의 연구에 있어서 n-alkanoate의 short chain의 경우에는 금속이온과 카르복실산염 사이의 상호작용이 강하면 COO^- 의 피크가 분리되어 나타난다고 보고되어 있으며[12], 본 실험에 있어서도 La^{3+} 와 PFS의 카르복실산염사이의 상호작용이 Na^+ 와 Ca^{2+} 의 금손이온이 하부상으로 사용되었을 때 보다 강하기 때문에 COO^- 대칭 신축진동 피크가 분리되어 나타나는 것으로 판단된다. 또한 $\text{C}=\text{O}$ 대칭 신축진동 피크의 세기는 pH가 증가함에 따라 증가하였으며, 이러한 결과는 SA의 경우 1층에서 11층까지 누적막을 생성시킬 때 나타나는 결과와 같았다[13]. 따라서 PFS의 단분자막을 압축하여 붕괴시킬 때 누적막이 형성되며, 꼬리-꼬리 배열로 분자들이 충전되어 분자간의 반발력이 적은 것에 기인한 결과로 보여지며, SA의 경우 하부상에 La^{3+} 를 사용하여 필름을 제조시 꼬리-꼬리 구조가 형성된다고 알려져 있다[14].

3.3. 이온화된 PFS의 stearate 이온의 물분율

하부상으로 탈이온화된 증류수, Na^+ , Ca^{2+} 및 La^{3+} 를 사용하여 PFS 필름을 제작하였을때, PFS의 $-\text{COOH}$ 기의 몇 몰 %가 $-\text{COO}^-$ 이온으로 변화하는지를 정량적으로 측정하기 위하여, CF_2 비대칭 신축진동피크인 1153 cm^{-1} 피크의 흡수능을 기준으로 $-\text{COOH}$ 의 $\text{C}=\text{O}$ 에 의한 흡수능의 변화로부터 계산하였다. 이온화 몰 분율, X_{COO^-} 는 아래식 (1)을 사용하여 계산하였다.

$$X_{\text{COO}^-} = 1 - (A_{1772\text{cm}^{-1}}/A_{1153\text{cm}^{-1}})/(A_{1772\text{cm}^{-1}}/A_{1153\text{cm}^{-1}})_0 \quad (1)$$

여기서, X_{COO^-} 는 PFS의 이온화 몰분율, $A_{1772\text{cm}^{-1}}$ 및 $A_{1153\text{cm}^{-1}}$ 은 각각 $\sim 1772 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 COOH 의 $\text{C}=\text{O}$ 피크의 흡수능 및 1153 cm^{-1} 에서 나타나는 CF_2 의 대칭 신축 피크의 흡수능을 각각 나타낸다. $(A_{1772\text{cm}^{-1}}/A_{1153\text{cm}^{-1}})_0$ 는 순수 PFS의 $A_{1772\text{cm}^{-1}}$ 및 $A_{1153\text{cm}^{-1}}$ 의 흡수능 비를 나타낸다. 위 식 (1)을 사용하여 계산한 결과들을 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6의 결과를 D.I water 하부상에 대하여 SA와 비교하여 보면, SA의 경우에는 pH = 7까지 거의 이온화가 진행되지 않지만[6] PFS 단분자막의 경우에는 pH 3.5에서도 52.6%의 이온화가 진행된 것을 알 수

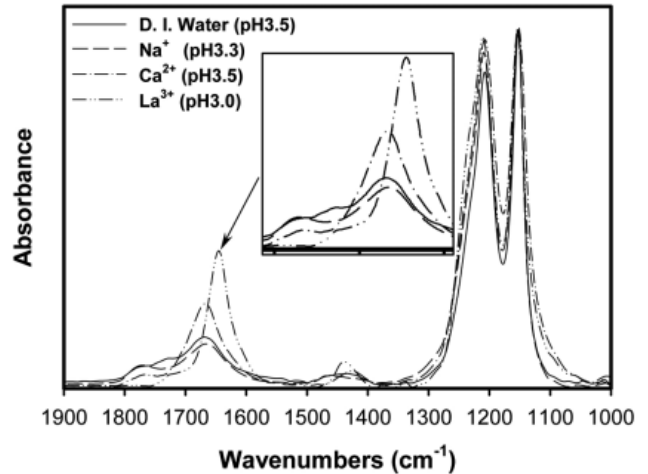


Figure 7. FTIR spectra of collapsed PFS films from the various ion-containing subphase at ~pH 3.0.

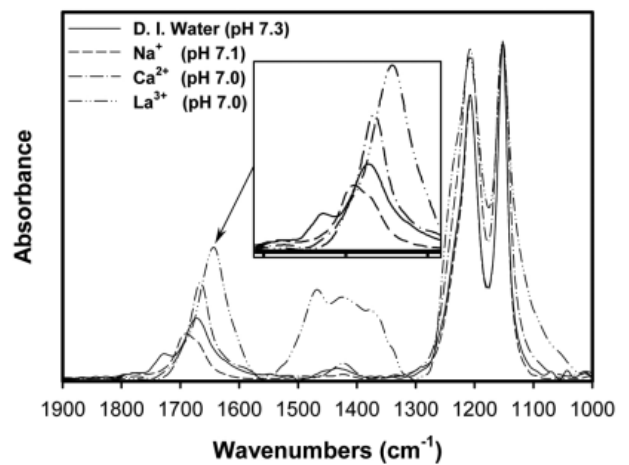


Figure 8. FTIR spectra of collapsed PFS films from the various ion-containing subphase at ~pH 7.0.

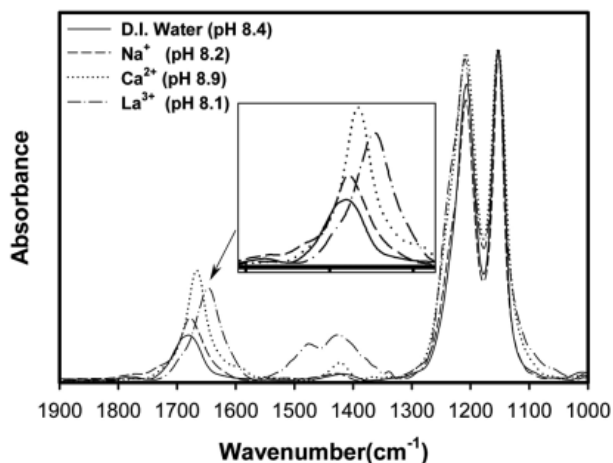
있다. 또한 1가 이온인 Na^+ 가 하부상에 존재하는 경우에 pH = 3.3에서 50.7% perfluorostearate 이온으로 변화하며, 2가 금속이온인 Ca^{2+} 가 하부상에 존재하는 경우에는 pH 3.5에서도 perfluorostearate 이온이 69.7% 생성되며, 또한 3가 이온인 La^{3+} 의 경우에는 pH = 3.0에서도 94% 이온화가 진행된다는 것을 알 수 있었다.

3.4. 같은 pH영역에서 다양한 하부상에 따른 이온화도 비교

Figure 7에서 Figure 9는 하부상의 pH가 ~ 3.0 , ~ 7.0 및 ~ 8.0 로 변화함에 따라 탈이온화된 증류수와 금속이온의 종류에 따른 $-\text{COO}^-$ 비대칭 신축진동 피크의 변화와 이온화 순서를 쉽게 비교하기 위하여 Figure 2에서 Figure 5의 데이터를 정리하여 다시 나타내었다. Figure 7에서 보면 pH 3.0 ~ 3.5 영역에서 PFS의 COOH 의 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동 피크가 가장 많이 감소하는 것은 La^{3+} 이며, 이온화 순서는 $\text{La}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ \approx \text{D.I. water}$ 의 순으로 되었다. $-\text{COO}^-$ 비대칭 신축진동 피크는 La^{3+} 가 1646 cm^{-1} 으로 가장 낮은 파수에서 피크가 나타났으며, 탈이온화된 증류수 (1670 cm^{-1}), Na^+ (1668 cm^{-1}), Ca^{2+} (1668 cm^{-1})로 $-\text{COO}^-$ 비대칭 신축진동 피크가 나타나는 파수가 $\text{D.I. water} > \text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ > \text{La}^{3+}$ 의 순으로 관찰되었다.

Table 1. The Absorption Peak Positions of PFS Depending on the Subphase ions for ~pH 8.0 (unit : cm^{-1})

	C = O group of COOH	Asymmetric COO^- stretching	Symmetric COO^- stretching
D.I. Water	1,777	1,680	1,417
Na^+	1,771	1,677	1,427
Ca^{2+}	1,773	1,666	1,422
La^{3+}	1,780	1,647	1,426, 1,475

**Figure 9. FTIR spectra of collapsed PFS films from the various ion-containing subphase at ~pH 8.0.**

pH 7.0~7.3의 영역에서 하부상의 금속이온에 따른 스펙트럼의 변화를 Figure 8에 나타내었다. pH 3.0대의 변화와 마찬가지로 COOH의 C = O 강도는 La^{3+} 이온이 가장 낮은 값을 나타내었으며, 이온화된 순서는 $\text{La}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{D.I. water}$ 의 순으로 금속이온의 양이온의 이온수가 증가할수록 pH 7.0대에서는 PFS의 이온화가 더 많이 된다는 것을 알 수 있었다. COO^- 비대칭 신축진동 피크가 나타나는 파수는 $\text{Na}^+ > \text{D.I. water} > \text{Ca}^{2+} > \text{La}^{3+}$ 의 순서로 관찰되었다.

pH 8.1~8.9의 영역에서 하부상의 금속이온에 따른 변화를 Figure 9에 나타내었다. Figure 9에서 보면 PFS의 COOH의 C = O 신축진동 피크는 $\text{La}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{D.I. water} > \text{Na}^+$ 의 순으로 피크의 세기가 감소하였다. 그리고, COO^- 의 비대칭 신축진동 피크가 나타나는 파수는 $\text{D.I. water} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{La}^{3+}$ 의 순으로 관찰되었으며, PFS의 COOH의 C = O 신축진동 피크와 COO^- 비대칭 신축진동 피크 및 대칭 신축진동 피크의 위치 변화를 요약하여 Table 1에 나타내었다.

Figures 7~9의 결과들을 종합하여 보면 금속이온의 종류에 따른 PFS의 COOH그룹의 C = O 신축진동 피크의 감소는 $\text{La}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ 의 순으로 PFS와의 친화도는 $\text{La}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ 임을 나타낸다. 또한 COO^- 의 비대칭 신축진동 피크는 pH 3.0, 7.0 및 8.0대 모두 La^{3+} 가 가장 낮은 파수쪽에 나타남을 알 수 있었다. 이는 COO^- 비대칭 신축진동 피크의 위치가 금속의 성질 및 금속- COO^- 결합의 극성정도에 의존하기 때문으로 판단된다[15].

4. 결 론

본 연구에서는 하부상으로 Na^+ , Ca^{2+} 및 La^{3+} 의 금속이온과 탈이온화된 증류수를 사용하여 다양한 pH에서 PFS 단분자막을 LB 법으로 붓고 시켜 얻은 생성물을 적외선 분광법으로 스펙트럼을 측정하여 PFS의 이

온화를 연구한 결과 다음과 같은 결론들을 얻었다.

1) 다양한 하부상에서 붓고된 PFS는 pH가 증가함에 따라 PFS의 -COOH 기들의 이온화로 인하여 -COOH의 C = O 피크의 강도는 점점 약해진다는 것을 알 수 있었다.

2) pH 3의 증류수 하부상에서 SA의 이온화도는 거의 0%이지만 PFS의 이온화도는 50% 이상임을 알 수 있었다. 이는 PFS가 SA보다 이온화 정도가 매우 높은 것을 의미한다.

3) 하부상에 존재하는 다양한 금속이온에 따른 이온화도를 측정한 결과 PFS의 -COOH의 C = O 신축진동 피크의 감소는 $\text{La}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ 의 순으로 La^{3+} 가 PFS와 가장 친화도가 높아서 이온화도가 가장 높은 것을 알 수 있었다.

따라서 본 연구 결과는 다양한 하부상의 pH 및 금속이온의 변화에 따라 제조된 PFS 필름을 사용하여 적외선 스펙트럼을 측정하여 perfluorostearate의 물분율을 구한 것에 의의가 있다.

감 사

본 연구는 계명대학교 비사연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- S. Pawsey and L. Reven, *Langmuir*, **22**, 1055 (2006).
- M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett films: an introduction*, Chapter 6, Cambridge Univ., New York (1996).
- A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to self-Assembly*, Chapter 1, Academic Press, Inc., New York (1991).
- Y. Ando, T. Hiroike, T. Miyashita, and T. Miyazaki, *Thin Solid Films*, **278**, 144 (1996).
- J. Bagg, M. B. Abramson, M. Fichman, M. D. Haber, and H. P. Gregor, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 14, 2759 (1964).
- R. Aveyard, B. P. Binks, M. Carr, and W. Cross, *Thin Solid Films*, **373**, 361 (1990).
- K. R. Ha, J. M. Kim, and J. F. Rabolt, *Thin Solid Films*, **347**, 272 (1999).
- K. R. Ha, W. S. Ahn, S. B. Rho, S. H. Suh, D. S. Synn, M. Stelzle, and J. F. Rabolt, *Thin Solid Films*, **372**, 223 (2000).
- S. Hayashi and J. Umemura, *J. Chem. Phys.*, **63**, 5, 1732 (1975).
- J. A. Zasadzinski, R. Viswanathan, L. Madsen, J. Garnæs, and D. K. Schwartz, *Science*, **263**, 1726 (1994).
- J. J. Chung, B. I. Seo, H. W. Lee, and M. Y. Ju, *J. of Kor. Chem. Soc.*, **37**, 294 (1993).
- R. A. Taylor and H. A. Ellis, *Spectrochimica Acta*, Part A, **68**, 99 (2007).
- F. Kimura, J. Umemur, and T. Takenaka, *Langmuir*, **2**, 96 (1985).

14. M. Popescu, T. Gutberlet, M. Kastowsky, P. J. Koch, and H. Bradaczek, *Thin Solid Films*, **304**, 323 (1997). 15. L. L. Shevchenko, *Russian Chemical Reviews*, **32**, 201 (1963).