

분산용매의 극성 변화가 수면 위 고분자 단층막의 성질에 미치는 영향에 관한 연구

서혜란 · 김유진

홍익대학교 기초과학과
(2000년 1월 27일 접수; 2000년 3월 15일 채택)

Studies on The Influence of The Polarity of The Spreading Solvent on The Properties of The Polymer Monolayers on The Water Surface

Hye-Ran Suh, Eugene Kim

Dept. of Applied Science, College of Engineering, Hongik University, 121-791 Korea
(Received January 27, 2000 ; Accepted March 15, 2000)

Abstract :The influence of the polarity of the spreading solvent on the properties of the monolayer of poly(styrene-co-acrylonitrile)'s with various acrylonitrile contents was studied. The surface pressure - area isotherm and the apparent dipole moment - area isotherm were obtained and analyzed when the mixtures of methylene chloride and N-N-dimethylformamide used as spreading solvent. The isotherms were strongly influenced by the polarity of the solvent.

I. 서론

광 정보 저장, 광 스위칭, 박막 트랜지스터 등 여러 분야에 걸쳐 유기고분자를 이용한 단분자 절연 박막, 고전도성 박막 등에 관한 연구가 활발히 진행중에 있으며¹⁾, 이의 이차원적 구조나, 사슬의 stiffness, 열역학적 상태를 파악함은 이러한 응용에 있어서 박막의 성질을 향상시킴에 필수적이다. 본 연구에서는 수면 위 이차원상에서 분산용매의 극성 변화와 분자간 거리에 부수되는 박막의 성질에 관하여 알아봄으로써 한정된 압축성을 가지기 때문에 삼차원에서는 접근이 안되었지만 이차원상에서는 측정이 되는 고분자의 박막상태에서의 분자구조적인 특성에 대한 이해를 기한다.

친수성기로 작용하는 단량체와 소수성기로 작용하는 단량체로 이루어진 랜덤공중합체가 수면 위에서 안정한 단분자막을 형성할 수 있는 경우, 단량체의 조성을 조절함으로써 조성에 따른 수면 위의 단분자막의 흥미로운 특성이 연구되었다.²⁾ 또한 물질의 친수기와 소수기의 조성뿐만 아니라, 물질을 용해시켜 수면위에 적하할 때 사용하는 물질의 용매도 수면위의 단분자막의 형성에 영향을 미치는 요인으로 연구되고 있다.³⁾ 수면 위에서 단층막을

형성시키기 위하여 사용될 수 있는 용매는 고분자를 용해시키면서 subphase 위에 적하된 후 쉽게 증발되거나 용해되면서 안정하게 단층막을 형성시킬 수 있어야 한다. Collins는 poly(methyl methacrylate, PMMA)의 경우 다른 극성을 가지는 세 가지 용매에 대해 π -A 등온선과 ΔV -A 등온실험을 통하여 용매와 PMMA 사이의 상호작용에 의해서 수면 위에서의 PMMA의 배향과 구조가 변화함을 보여주었다.⁴⁾

Polyacrylonitrile은 hydrocarbon을 따라 극성을 지닌 acrylonitrile(AN)기를 가지고 있지만 공기-물 계면에서 단분자막을 형성하지 않는다. 또한 비극성인 polystyrene도 스스로 수면 위에서 단분자막을 형성하지 않는다. 하지만 공중합체인 poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN)의 경우 공기-물 계면에서 styrene(S)은 소수성기로 작용하고 AN은 친수성기로 작용하여서 수면 위에서 비교적 안정한 단분자막을 형성함이 확인된 바 있으며, 본 연구실에서는 이를 자세히 연구하기 위해 다양한 조성의 SAN을 합성하여 AN 함량에 따른 수면 위의 단분자막의 특성을 연구하였다.⁵⁾ 이에 구조가 잘 정의되고 수면 위 단층막의 형성이 잘 되는 SAN 고분자사슬을 이용하여 표면압(π)-단위체당

면적(A) 등온선과 표면전위(ΔV)-A 등온실험을 수행하였으며, 이 때 분산용매의 성질을 바꾸어 단층막 성질의 변화를 살펴보았다.

SAN16, SAN31, SAN48 (숫자는 SAN내의 AN의 질량분율을 의미함)을 라디칼 중합을 통하여 합성하였으며, 이들을 methylene chloride에 대하여 다양한 DMF의 부피비를 가지는 혼합 용매에 용해시켜 수면 위에 분사한 후 π -A 등온선과 ΔV -A 등온선을 측정하여 혼합 용매내의 N-N-dimethylformamide(DMF) 조성에 따른 SAN 단분자막의 특성을 살펴보았다.

II. 실험방법

실험에 사용한 SAN은 t-butyl-peroxide를 개시제로한 라디칼 공중합을 이용하여 AN 함량이 각각 16 wt%, 31 wt%, 48 wt%인 SAN16, SAN31, SAN48을 합성하였다. 각각의 분자량과 분산도는 gel permeation chromatography(GPC)를 사용하여 측정하였으며 그 값들은 아래 Table 1과 같다. GPC는 Waters의 styrogel 컬럼과 HPLC THF에 용해시킨 표준 styrene 용액으로 검정한 뒤에 사용하였다. π -A 등온선과 ΔV -A 등온선 실험을 위해 KSV3000을 사용하였으며 subphase로 사용한 물은 증류한 후 탈이온화시킨 증류수를 사용하였고 합성한 SAN16, SAN31, SAN48에 사용된 고분자용매는 first grade의 methylene chloride와 HPLC DMF였다. Methylene chloride 분자는 1.60 Debye의 dipole moment값을 가지고, DMF는 3.82 Debye의 dipole moment 값을 가지고 있어 DMF가 methylene chloride보다 큰 극성을 지니는 용매임을 알 수 있다.

Table 1. Weight-average molecular weight of synthesised SANx

material	weight-average molecular weight (Mw)	polydispersity	flow solvent
SAN16 (16wt%AN)	290,000	1.7	THF
SAN31 (31wt%AN)	280,000	1.7	THF
SAN48 (48wt%AN)	170,000	2.6	THF

본 연구에서는 다양한 DMF 혼합비에서 π -A 등온선과 ΔV -A 등온선 실험을 수행하여 SAN단분자막의 특성에 영향을 미치는 용매의 극성에 대한 효과를 연구하였다.

Subphase위에 적합한 용액의 농도는 1 μ mol/ml

로 제조되었으며 용매의 DMF 부피%는 0%부터 5%씩 30 vol%까지 증가시키면서 실험하였다. 용액은 먼저 SAN을 DMF에 완전히 용해시킨 후 methylene chloride로 희석하여 제조하였다. 제조된 용액은 마이크로 시린지로 수면 위에 적하하였으며, 적하 후 methylene chloride용매가 증발되고 DMF용매가 증류수 내로 용해되는 시간을 고려하여 5~10분 정도 방치시킨 후, 배리어를 6 mm/min의 속도로 압축 이완 시키면서 표면압과 표면전압을 측정하였다. 용액이 분사된 수면의 표면압은 백금 Wilhelmy 센서로 측정하였으며, 표면전위는 진동 전극판을 이용하여 측정하였다. 또 subphase의 영향을 살펴보기 위해 0.1 vol%의 DMF 수용액을 subphase로하여 위와 같은 조건에서 실험하였으며, 시간에 따른 수면위의 막의 변화를 조사하기 위해 5 mN/m의 압력에서 등압을 유지시키면서 5시간 동안을 방치한 후 배리어를 다시 이완시키면서 π -A 등온선을 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

Methylene chloride내에 DMF가 여러가지 부피비로 혼합되어 분산용매로 사용되었을 때의 SAN16, SAN31, 그리고 SAN48에 대한 π -A 등온선을 Figure 1(a), (b), (c)에 각각 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 SAN16, SAN31, SAN48 모두 용매내의 DMF의 양이 증가함에 따라 점점 압축된 특성을 나타내었다. 이들의 plateau영역은 SAN16은 4 mN/m, SAN31은 10 mN/m, SAN48은 7 mN/m의 압력정도에서 나타났는데, 모든 경우에 있어서 DMF의 양이 증가하면서 plateau구간의 압력의 크기에는 변화가 없으나 그 길이가 점점 짧아지는 사실을 보아 구조적인 전이가 신속히 일어남을 관찰할 수 있었다. 또한 SAN16과 SAN48을 살펴보면 methylene chloride만을 용매로 사용하여 수면 위에 막을 형성하였을 때는 비슷한 특성의 π -A 등온선을 나타내었지만 용매 내에 DMF가 존재하는 경우 SAN16과 SAN48의 π -A 등온선의 특징에 차이가 나타남을 관찰할 수 있다. SAN16의 경우 DMF가 용액 내에 5%만 존재하여도 매우 압축된 형태의 막이 형성되었다. 이는 SAN31이나 SAN48에서 관측된 결과 즉 DMF의 양이 10%정도 존재하여도 π -A 등온선의 특성에 변화가 크지 않은 결과와는 매우 다른 결과이다. 또한 SAN16의 경우 DMF가 20%이상 존재하였을 때는 안정한

막이 형성이 안되는 관계로 π -A 등온선을 관찰하기 어려웠다.

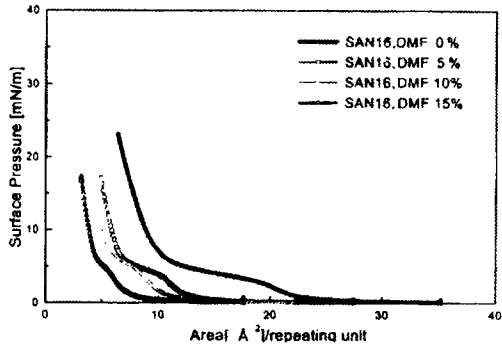


Figure 1(a), π -A isotherm of SAN16 in various solvent

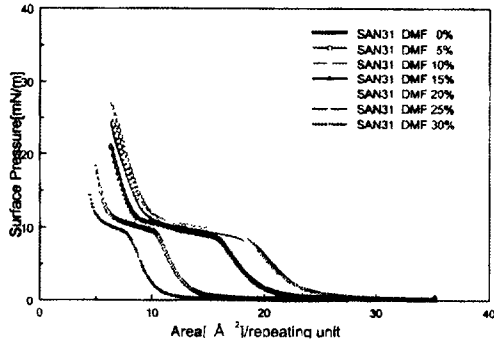


Figure 1(b), π -A isotherm of SAN31 in various solvent

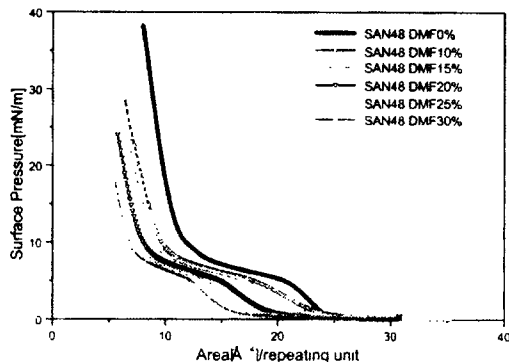


Figure 1(c), π -A isotherm of SAN48 in various solvent

중류수 대신에 DMF를 subphase에 용해하여 측정 한 π -A 등온선의 변화를 Figure 2에 나타내었다. Methylene chloride에만 용해시킨 SAN31을 DMF가 0.1 vol% (DMF 분산용매가 모두 중류수로 용해되었을 경우의 농도보다 충분히 큰 농도)로 존재하

는 subphase에 적하시켜 막을 형성하였을 때의 π -A 등온선은 순수한 물위에서 형성된 막의 π -A 등온선과 거의 일치함이 관찰되었다. 이는 물로 용해되는 DMF가 이러한 사슬 구조의 변화가 발생하는 것이 아님을 보여준다.

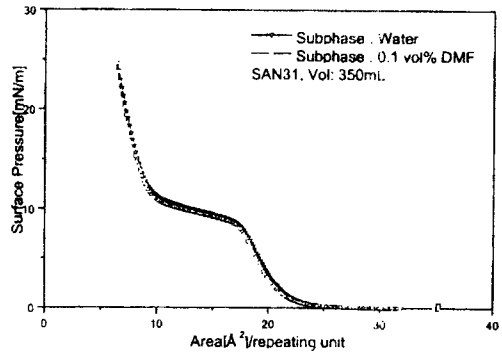


Figure 2, π -A isotherm of SAN31(methylene chloride solution) in the 0.1 vol% DMF water solution subphase

Figure 3(a)와 (b)는 각각 SAN16에 대하여 용매내의 DMF조성에 따른 ΔV -A 등온선과 이로부터 환산된 겉보기 쌍극자 모멘트(μ)-A 등온선이다. ΔV 는 단일막이 공기-물 계면에 존재하면서 생겨나는 볼타 전위차의 변화로 정의된다. 공기와 물의 계면에 양친매성을 지닌 물질을 분산시키면 분자들은 평균적으로 친수성 부분들이 물과 접촉되도록 배열된다. 양친매성 물질들은 수면에 수직방향으로 쌍극자를 가지므로 이러한 배열은 경계면에서 비대칭적인 전기장을 형성한다. 두 개의 전도성 평행판(진동전극과 단층막표면)으로 구성된 콘덴서를 가정할 때 이 콘덴서로부터 단일막의 분극 중관에 수직인 성분에 의해 두 판의 전위차 ΔV 가 결정되면 수면에 수직인 성분 μ 를 다음과 같은 식으로부터 구할 수 있다.²⁾

$$\mu = \epsilon \epsilon_0 A \Delta V$$

표면전위의 측정은 주로 단일막-물의 경계면에서 형성된 전기적 이중층 또는 단일막에서의 화학반응 등을 살펴보거나, 단일막의 압축-팽창하는 동안의 분자의 재배열을 수반하는 상전이 등을 규명하는데 사용되었다. 단일막의 표면전위는 쌍극자 모멘트와 단일막의 특성인 조밀도에 비례한다. 또한 쌍극자 모멘트는 분자의 방향성에 좌우되기 때문에 측정된 표면전위로부터 쌍극자 모멘트를 구할 수 있는 경

우 분자의 방향성을 유추 할 수 있다.⁷⁾ Figure 3 (b)에 나타난 바와 같이 ΔV -A 등온선의 측정 결과 용액을 뿌리고 압축되면서 π -A 등온선상의 plateau 구간 이전에서는 겉보기 μ 값이 일정히 0.2 Debye 정도의 일정한 값을 지나다가, 상변이 특이점에 해당하는 π -A 등온선상의 plateau 영역에 도달해서는 그 값이 급격히 감소하기 시작하였다. 따라서 분산용매 내에 DMF의 양이 증가하면서 수면 수직 방향으로의 고분자의 새로운 배향의 변화는 수반되지 않음을 알 수 있다. 용매내의 DMF의 양에 따른 SAN31의 ΔV -A 등온선이 Figure 4(a)와 (b)에 나타나 있다. SAN16에서와 마찬가지로 수면 위의 막을 압축시키기 시작했을 때는 μ 값이 일정한 값을 유지하다가 π -A 등온선상의 plateau 영역이 시작되는 지점에서 감소함을 보이고 있다. 하지만 용매내의 DMF의 양이 증가하면서 μ 값이 점점 감소하는 경향도 관찰할 수 있었다. 따라서 이 경우에는 분자내의 극성, 비극성 부분의 수직방향으로의 배향이 감소되고 있음을 추정할 수 있다. 이는 DMF의 극성이 SAN사슬내의 극성을 띠는 AN과 상호작용을 일으켜, 변형된 상태의 막이 수면 위에 형성되어지는 것이라 사료된다. 또한 SAN48에 대

한 ΔV -A, μ -A 등온선의 특성은 Figure 5(a)와 (b)에 나타나 있으며, 마찬가지로 π -A 등온선상의 plateau 영역의 시작점에서 μ 값은 최대값을 보이다가 점점 감소하였다. 또한 μ 의 최대값이 SAN31에서와 마찬가지로 용액내의 DMF의 양이 증가할수록 점점 감소하였다. 이와 함께 같은 분산 용액에서 SAN내의 AN의 질량 함량이 16%인 경우 SAN31이나 SAN48보다 다소 큰 쌍극자모멘트 값을 보여주고 따라서 극성을 띠는 AN의 수면 바로 위에 효과적으로 배치되어 있다는 사실을 확인할 수 있다.

Figure 6은 DMF가 5% 혼합된 SAN31 용액과 25% 혼합된 SAN31 용액을 6 mm/min의 속도로 5 mN/m까지 압축시킨 후에 등압을 유지시키면서 5시간정도 방치시킨 뒤에 다시 6 mm/min의 속도로 이완시킨 π -A 등온선이다. 25%의 DMF가 혼합된 SAN31 경우 반복단위가 차지하는 면적이 0.55 Å² 정도 감소하였고 5%인 경우에는 0.75 Å² 정도가 감소하기는 하였지만, 두 경우 모두 hysteresis의 폭이 작아 충분히 안정한 단층막을 형성하고 있고 비평형효과 때문은 아니라는 것을 보여준다.

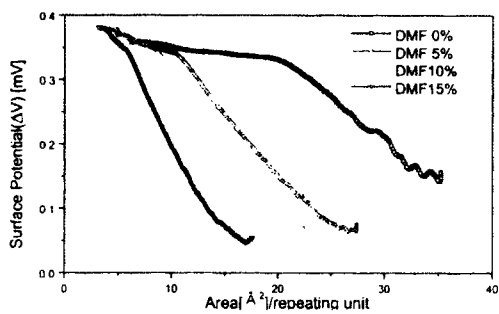


Figure 3(a). ΔV -A isotherm of SAN16 in various solvent

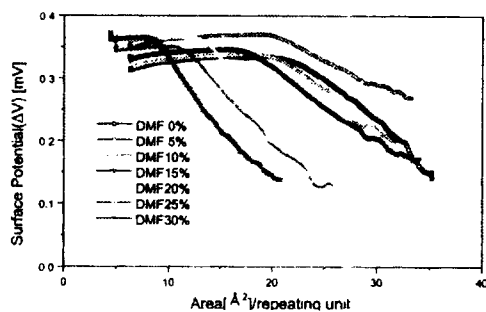


Figure 4(a). ΔV -A isotherm of SAN31 in various solvent

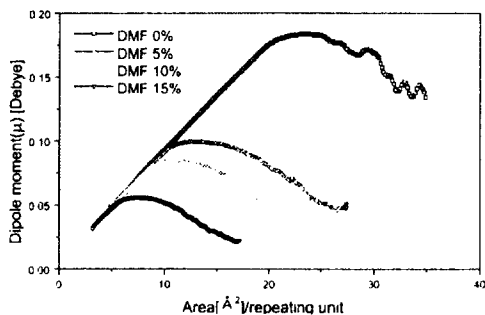


Figure 3(b). μ -A isotherm of SAN16 in various solvent

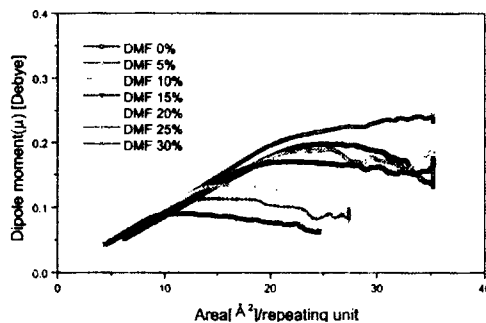


Figure 4(b). μ -A isotherm of SAN31 in various solvent

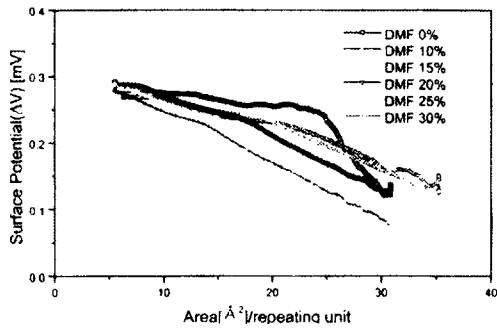


Figure 5(a). ΔV -A isotherm of SAN48 in various solvent

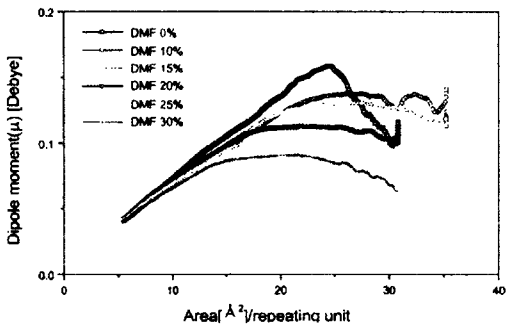


Figure 5(b). μ -A isotherm of SAN48 in various solvent

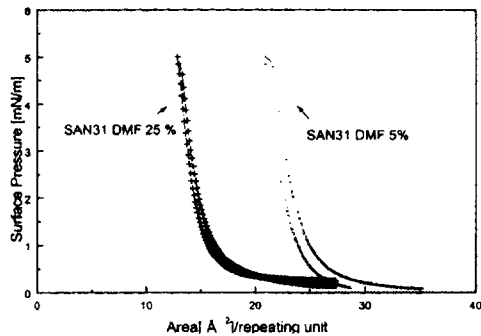


Figure 6. Delay effect of SAN31 solutions with 5% DMF and 25% DMF after leaving 5 hr at 5 mN/m

IV. 결론

SAN내에 친수기의 조성뿐만 아니라 subphase의 산 염기 정도나, 수면 위에 분사하는 용매의 극성 정도가 수면 위의 단분자막의 특성에 주는 영향

을 연구하였다. 이를 위하여 다양한 AN 조성을 가지는 SAN을 methylene chloride에 대한 DMF의 혼합비를 변화시키면서 용해시켜 수면 위에 분사한 후 π -A 등온선과 ΔV -A 등온선을 측정하여, 혼합용매내의 DMF 조성에 따른 SAN 단분자막의 특성을 살펴보았다.

SAN내의 AN의 조성이 58 wt%이내인 경우 methylene chloride가 분산용매로 사용될 수 있지만 그 이상 상의 경우 SAN을 용해시키지 못하였다. 반면에 methylene chloride보다 더 큰 극성을 띠는 DMF의 경우 AN의 조성이 큰 SAN에 대해서도 좋은 용해도를 보였다. 하지만 DMF만을 용매로 한 SAN용액은 수면 위에서 단층막을 형성하지 못하였다. 그 이유는 DMF가 물에 잘 용해되는 성질을 가지고 있어서 단분자막이 형성되는 여건이 제공되지 못하기 때문으로 사료된다. 반면에 AN조성이 큰 SAN의 경우에 methylene chloride와 DMF의 혼합용액을 분산용매로 사용하는 경우 수면 위에서 안정한 단층막을 이루었다.

본 π -A 등온선 실험과 ΔV -A 실험을 통하여 SAN16, SAN31, SAN48 모두는 적하 과정에 사용되는 분산용매 내의 DMF의 비가 증가함에 따라 methylene chloride만을 용매로 사용할 때 보다 점점 더 압축된 형태의 막을 형성하는 등 다른 구조적인 특성을 보였다. 이와 같은 현상은 DMF가 혼합된 용매의 영향으로 고분자 사슬의 구조가 변화하여 발생한다고 사료되어진다. Subphase로 증류수 대신 묽은 DMF수용액을 이용하였을 때 π -A 등온선에 아무런 변화가 없음이 관찰되었고, 또한 사슬구조의 비평형효과의 영향도 작음을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음

참고문헌

1. Abraham Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films, pp. 339~402, Academic Press, New York (1991).
2. Michael D. Judge, G. P. Gardin, Edward Thompson, Stephen V. Lowen, David A. Holden, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **29**, 1203 (1991).

3. L. F. Wang, J. F. Kuo, C. Y. Chen, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 16 (1995).
4. S. John Collins, G. N. Mashesh, G. Radhakrishnan, A. Dhathathreyan, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **95**, 293 (1995).
5. E. Kim, S. J. Cho, H. R. Suh, and D. M. Shin, *Thin Solid Films*, **327-329**, 42-46 (1998).
6. Osvaldo N. Oliveria Jr, D. Martin Taylor, T. John Lewis, Susanna Salvagno and Charles J. M. Stirling, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **85(4)**, 1009(1989).
7. J. J. Kim, S. D. Chung, D. L. Bae, K. J. Lee and J. D. Kim, 5th International Conference in Langmuir-Blodgett Films, Paris (1991).