The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 9, No. 2, pp.180-187, 1996.

공중합체 LB막의 제작과 유기 가스 반응 특성

논 문
9-2-8

Fabrication and Organic Gas Response Characteristics of the Copolymer LB Films

신 훈규*, 최 용성*, 장 정수**, 권 영수*
(Hoon-Kyu Shin, Yong-Sung Choi, Jeong-Soo Chang, Young-Soo Kwon)

Abstract

The use of preformed copolymers and their cross-linking have been attempted in order to improve the intrinsic fragility of monolayers and Langmuir-Blodgett (LB) films and to make their technological applications. It has shown that an imidization followed a polyion-complexation can stabilize the LB films against heat and solvents. And, when the polymer structure was properly designed, concurrent removal of the alkyl tails together with imide formation could be accomplished.

In this paper, the monolayers of the polymers which were polyion-complexed with PAA at the air-water interface can be transferred onto solid substrates such as porous fluorocarbon membranes filter and quartz crystal microbalance. The properties of the monolayers and the LB films will be discussed by π-A isotherms, FT-IR, DSC, deposition ratio, QCM, and SEM. In addition, it was attempted to investigate the response characteristics of polymer LB films to the organic gases by the use of QCM.

Key Words(중요용어) : Molecular Device (분자소자), Langmuir-Blodgett Films(LB막), Polyion-Complex (폴리이온 착체), $\pi-A$ Isotherms ($\pi-A$등온 곡선), Transfer Ratio (누적비), Quartz Crystal Microbalance (수정진동자), Gas Sensor (가스센서)

1. 서 론

유기박막을 절연막, 보호막, 분리막 등의 수동적인 재료로서가 아니고 분자소자 (molecular device)로서의 응용을 포함하여 능동적 기능을 발휘할 수 있도록 이용하고자 할 때에는 화학구조가 명확하고 고차구조가 잘 제어된 고분자 박막을 필요로 한다.

Langmuir-Blodgett(LB)법은 다양한 기능을 갖는 유기물 박막을 분자레벨에서 설계할 수 있으며, 상온상압의 조건에서 제작할 수 있으므로 분자소자의 구축 기술로서 가장 기대되고 있다[1]. 그러나 LB법에 의해 제작된 LB막의 경우에 먼저 고려되어야 할 점은 안정도 (기계적 강도, 내열성, 내용제성 등)의 문제이다. 따라서 고분자 LB막에 대한 관심이 높아지게 되었다. 합성고분자의 경우에는 분자량 분포와 서열 (sequence) 분포도 함께 갖는 혼합물이 대부분이기 때문에 지방산 (염)으로 대표되는 저분자량 화합물에서 행해져온 결과와 같은 상세한 물리화학적 검토가 쉽지는 않다.

합성고분자[2] 또는 가교화 가능한 작용기를 갖는 고분자를 사용하여[3] 단분자막 및 LB막을 처음으로 형성한 것은 Tredgold group이었다. 이들은 고분자를 직접 수면위에 전개하여, 단량체로 구성된 단분자막 또는 LB막을 중합시켜서 고분자막화할 때 생기는 막의 수축팽창 및 이에 따른 결함의 발생을 줄일 수 있었다. 한편, Kunitake 등은 이온성 고분자와 반대 이온의 저분자량 양친매성 분자간의 정전기적 상호작용에 의한 단분자막 및 LB막의 안정화[4]와, 정전기적으로 상호작용하는 두분자 사이의 공유결합에 의해 LB막을 가교화하는 방법을 보고하였다[5]. 이때 사용되는 고분자의 구조를 적절히 변형시키면 LB막의 이미드화와 함께 장쇄 알킬 사슬을 제거할 수 있다[6].

본 논문에서는 말레에이트계 고분자 C_{18}MA-

* : 동아대학교 전기공학과
** : 경북산업대학교 전기공학과
접수일자 : 1995년 8월 17일
심사완료 : 1995년 10월 18일

VE_2, $C_{18}MA$-VE_3, $2C_{18}MA$-VE_2, $2C_{18}MA$-VE_3 및 이타코네이트계 고분자 $C_{18}ITA$-VE_2, $C_{18}ITA$-VE_3를 합성하여 이들의 π-A 특성 및 단분자막의 거동과 수용성 고분자인 PAA와 폴리이온 착체를 형성하여 얻어지는 안정한 LB막의 FT IR 및 SEM 사진에 대하여 보고하고, 누적비 및 압전소자인 수정진동자 (QCM, $0.8\times0.8cm^2$, Ag electrode, 9MHz)를 이용하여 LB막의 누적을 확인하였다. 또한 제작된 고분자 LB막의 유기가스에 대한 응답 특성을 조사하였다.

2. 시료 및 실험

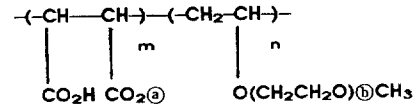
단량체는 이미 보고된 방법에 의해서 합성하였다[6,7]. 이들 단량체의 공중합은 진공하에서 중합용 압력계에 단량체와 AIBN (1.5mole ratio)의 벤젠 용액을 넣고 산소가스를 제거하여, 60℃로 유지된 oil bath에서 24시간 반응시킨 후 냉각침전하여 실온에서 얻었다. 그림 1 (a)는 합성된 말레에이트계 고분자 $C_{18}MA$-VE_2, $C_{18}MA$-VE_3, $2C_{18}MA$-VE_2, $2C_{18}MA$-VE_3, 그림 1 (b)는 이타코네이트계 고분자 $C_{18}ITA$-VE_2, $C_{18}ITA$-VE_3, 그림 1 (c)는 PAA(polyallylamine)의 분자 구조도이다.

단량체들과 얻어진 고분자의 구조는 H-NMR과 FT-IR로 확인하였고[8], DSC로 유리전이온도 (Tg)를 관측하였다. π-A isotherms는 클로로포름을 수용액으로 순수 또는 PAA 수용액 등의 subphase에서 관측하였고, CaF_2 결정과 다공성 플루오르화 탄소막필터 (FP-010)를 기판으로 하여 LB막을 누적한 후 FT-IR 및 SEM 사진으로 LB막의 안정성을 확인하였다. 또한 압전소자인 AT-cut 수정진동자 및 누적비를 이용하여 LB막의 누적상태를 평가하였다.

3. 결과 및 검토

표 1은 합성된 고분자의 DSC 및 TGA를 측정한 결과로 비교적 낮은 35~48℃를 나타내었는데 이것은 장쇄 알킬 사슬에 기인한 것으로 생각된다.

그림 2에서 $2C_{18}MA$-VE_3의 단분자막은 폴리에테르 사슬이 낮은 표면압력에서는 공기와 물의 계면에 누워 있다가, 단분자막이 압축되면 subphase에 수직으로 밀려들어가는 것으로 생각된다. 순수에서의 단분자막은 응축상 (condensed phase)인 반면, PAA 수용액과 포화 NaCl 수용액, $CaCl_2$



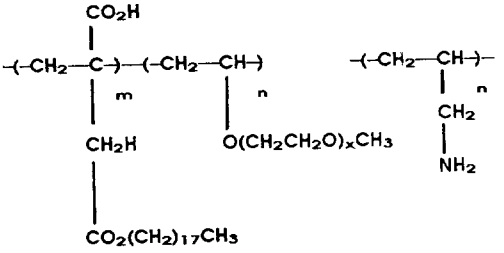
$C_{18}MA$-VE_2 : ⓐ=-$(CH_2)_{18}H$ ⓑ=2

$C_{18}MA$-VE_3 : ⓐ=-$(CH_2)_{18}H$ ⓑ=3

$2C_{18}MA$-VE_2 : ⓐ=-$CH[CH_2O(CH_2)_{18}CH_3]_2$ ⓑ=2

$2C_{18}MA$-VE_3 : ⓐ=-$CH[CH_2O(CH_2)_{18}CH_3]_2$ ⓑ=3

(a) Malcate copolymer



$C_{18}ITA$-VE_2 : X = 2

$C_{18}ITA$-VE_3 : X = 3

(b) Itaconate copolymer (c) PAA

그림 1. 공중합체의 분자 구조

Fig. 1. Molecular structure of copolymer.

표 1. 공중합체의 열적 성질

Table 1. Thermal properties of copolymers.

Copolymers	Tg(℃)[a]	Degradation Temp. (℃)[b]			Residue at 700℃ (%)
		5% loss	20% loss	40%-loss	
$C_{18}MA$-VE_2	43	183	223	252	4.9
$C_{18}MA$-VE_3	48	220	255	279	1.7
$2C_{18}MA$-VE_2	46	179	300	361	2.2
$2C_{18}MA$-VE_3	47	155	293	358	3.2
$C_{18}ITA$-VE_2	35	195	252	304	1.8
$C_{18}ITA$-VE_3	42	156	219	273	0.0

a:Determined from DSC curves measured on DuPont 910 differential scanning calorimeter with a heating rate of 10℃/min under nitrogen atmosphere.

b:Determined from TGA curves measured on DuPont 951 thermogravimetric analyzer with a heating rate of 10℃/min under nitrogen atmosphere.

수용액에서는 팽창상 (expanded phase)을 나타낸 것이다. 즉, 순수에서 충분히 수화 (hydration)된 폴리에테르 곁사슬은 친수성의 증가로 계면에 존재하지 않고 물속에 존재한 것으로 예상되기 때문이다. 순수와 PAA 수용액에서의 π-A isotherms의 변화는 위의 현상 이외에 계면에서 카르복실기와 아미노기 사이에 폴리이온 착체가 형성됨으로 인하여 수반되는 분자구조의 변화에도 원인이 있는 것으로 생각된다.

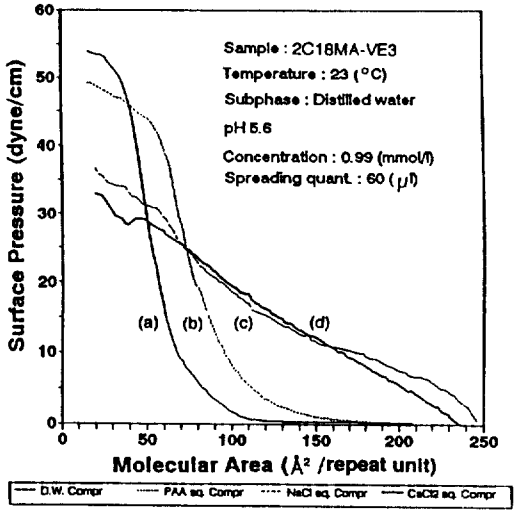
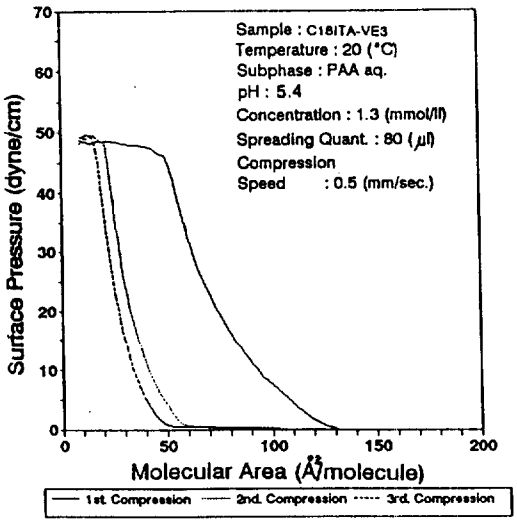


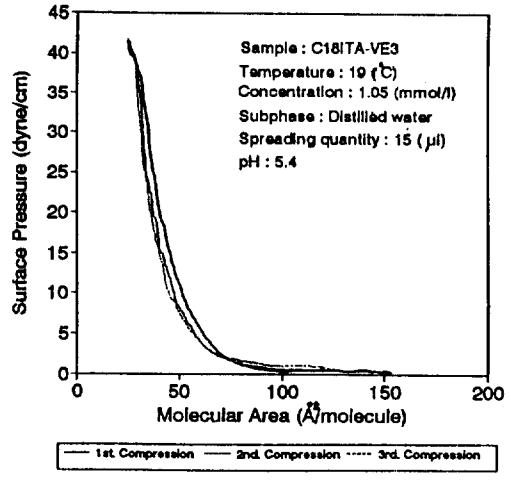
그림 2. 공중합체($2C_{18}MA-VE_3$)의 π-A 등온선 : (a) 순수 ; (b) PAA 용액 ; (c) NaCl 용액 ; (d) $CaCl_2$ 용액

Fig. 2. π-A isotherms of copolymers ($2C_{18}MA-VE_3$) : (a) on pure water ; (b) on aq. PAA ; (c) on sat. aq. NaCl ; (d) on aq. $CaCl_2$.
The concentration of amino group of PAA was 2×10^{-4}M.

그림 3 은 합성된 고분자 $C_{18}ITA-VE_3$를 사용하여 압축과 팽창을 반복하면서 π-A isotherms을 측정한 결과이다. 그림 3 (a)는 아미노기를 subphase로 사용한 경우로서, 그림에서 알 수 있듯이 처음 압축시와 비교할 때 압축-팽창을 반복한 경우에 전반적으로 표면적이 감소되는 것이 확인되었다. 이것은 친수성이 큰 폴리에테르가 압력을 받아 물속에 침전된 다음 다시 표면상에 떠오르지 않았기 때문으로 생각된다. 그림 3 (b)는 subphase로 아미노기를 사용하지 않은것으로서 압축과 팽창을 반복하면서 합성된 고분자 $C_{18}ITA-VE_3$의 π-A isotherms을 측정한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 처음 압축시킨 후 표면감소가 크게 일어나지 않음을 알 수 있다. 이것은 그림 3 (a)의 경우와는 다른 결과이다. 이것은 친수성인 폴리에테르가 그림 2 와 3 (a)의 합성된 고분자보다 폴리에테르의 영향이 상대적으로 작아진 것으로 생각된다. 그리고 아미노기를 subphase로 사용하지 않은 경우 반복하여 측정한 π-A isotherms



(a) on aq. PAA subphase.
The concentration of amino group of PAA was 2×10^{-4}M.



(b) on pure water.

그림 3. 공중합체($C_{18}ITA-VE_3$)의 π-A 등온선

Fig. 3. π-A isotherms of copolymers (C_{18} ITA $-VE_3$

이 불포화 지방산계 등과 같은 결과임을 알 수 있다.

필자들은 이들 폴리이온 착체 단분자막들이 CaF_2 결정 및 다공성 플루오르화 탄소막 필터(FP-010)를 기판으로 하였을 경우에 누적이 잘 되는 것을 확인하였다.[8] 표 2는 $C_{18}MA$-VE_3, $2C_{18}MA$-VE_3, $C_{18}ITA$-VE_2, $C_{18}ITA$-VE_3 LB막 누적시의 누적조건으로서 30 (dyne/cm)의 표면압력에서는 Y형의 LB막이, 기판의 종류에 따라서는 Z형의 LB막이 누적될 때도 있었다. 이때, 누적비는 0.8~1.2 정도이었으며, 단분자막들은 매우 안정하여 누적을 하는 동안 단분자막의 자발적인 감소는 일어나지 않았다.

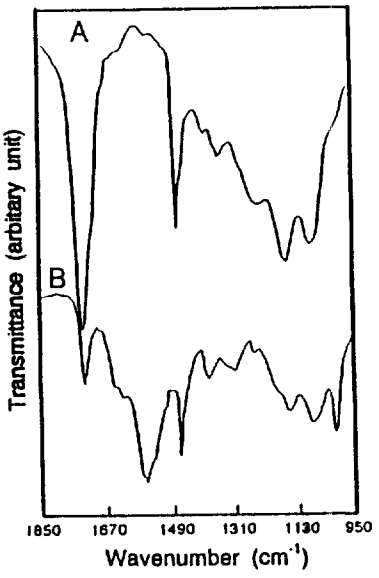
표 2. 단분자층 누적 조건

Table 2. Condition employed for monolayer deposition

Polymer	Surface Pressure (dyne/cm)	Deposition Speed		Deposition Type	Transfer Ratio (1st~6th L)
		downward	upward		
$C_{18}MA$-VE_3	30	5 50	5 5	Y(FP-010) Y(CaF_2)	1.05~0.70 1.18~0.79
$2C_{18}MA$-VE_3	30	5 5	5 5	Y(FP-010) Y(CaF_2)	1.31~0.79 1.27~0.75
$C_{18}ITA$-VE_2	30	5 5	5 5	Y(FP-010) Y(CaF_2)	1.05~0.70 1.18~0.79
$C_{18}ITA$-VE_3	30 40 10	10 10 10 10	10 10 50 50	Y(FP-010) Y(CaF_2) Y(Au/Cr) Z(Au/Cr)	1.06~1.00 1.14~0.80 1.10~0.84 0.93~0.71

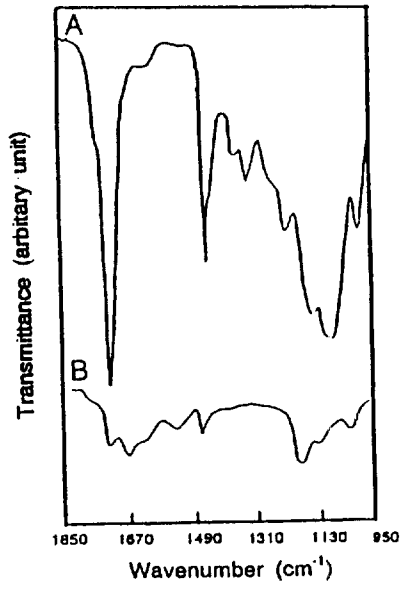
Other Common condition: Spreadng Solution; chloroform
Drying period; 10 min. Temp; Ambient temp.

그림 4 (a)는 PAA 수용액상에 전개된 $C_{18}MA$-VE_3를 CaF_2 기판위에 누적시킨 것과 metal chloride 수용액상에 전개된 $C_{18}MA$-VE_3를 Cr/Au 기판위에 누적시킨 것을 사용하여 FT-IR을 측정하여 LB막의 구조를 확인하였다. 그림 4 (a)에서 A에 존재하는 강한 carbonyl peak (1740 cm^{-1})는 B에서는 감소하였다. 대신 두 특징적인 peak 1635와 1561 cm^{-1}이 나타나는데 그것들은 각각 carboxylate salt stretching과 N-H bonding modes로써 LB막에 PAA가 포함되어 있음을 의미한다[8].



(a) $C_{18}MA$-VE_3/PAA.

A; IR spectra(KBr disc) of copolymers
B; Transmission FT-IR spectra of copolymer/PAA LB films (15×2 layers) on a CaF_2 plate.



(b) $C_{18}ITA$-VE_3/PAA.

A; IR spectra(KBr disc) of copolymers
B; Transmission FT-IR spectra of copolymer/PAA LB films (14×2 layers) on a CaF_2 plate.

그림 4. CaF_2 기판위에 누적된 공중합체 LB막의 FT-IR 스펙트럼

Fig. 4. FT-IR spectra of copolymer LB films on CaF_2 substrate.

그림 4 (b)는 시료를 달리하여 측정한 결과로서, PAA 수용액상에 전개된 $C_{18}ITA-VE_3$를 CaF_2 기판위에 누적시킨 것과 metal chloride 수용액상에 전개된 $C_{18}ITA-VE_3$를 Cr/Au 기판위에 누적시킨 것을 사용하여 FT-IR을 측정하여 LB막의 구조를 확인하였다. 그림 4 (b) A에 존재하는 강한 carbonyl peak (1735 cm^{-1})는 B에서는 감소하였다. 대신 두 특징적인 peak 1650과 1551 cm^{-1}이 나타나는데 그것들도 각각 carboxylate salt stretching과 N-H bonding modes로써 LB막에 PAA가 포함되어 있음을 의미하고[8]있어, 역시 그림 4 (a)와 같은 결과임을 알 수 있다.

사진 1 은 LB막의 기계적 안정도에 대한 간접적인 확인 방법으로서 다공성 플루오르화 탄소막 필터 (FP-010)에 고분자 LB막을 누적시킬 때 필터 구멍 (0.1 μm)에 대한 피복(누적) 정도를 SEM으로서 관찰한 것이다. 사진 1 (a), (b) 에서 4층까지는 구멍부분이 피복되지 않은 결함의 상태를 나타내고 있으나, 6층에서는 전체적으로 고르게 피복되어 있는 것을 확인할 수 있다. 사진 1 (c), (d) 에서 2층까지는 구멍부분이 피복되지 않은 결함의 상태를 나타내고 있으나, 6층에서는 전체적으로 고르게 피복되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이것은 6층 정도에서 필터 구멍 위에 LB막의 형성이 가능함을 나타낸 것이다.

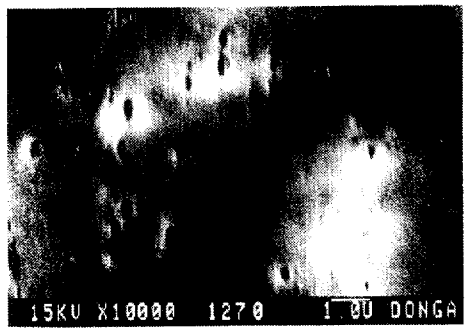
그림 5는 순수에서 AT-cut 수정진동자 (QCM, $0.8\times0.8cm^2$, Ag electrode, 9MHz)위에 합성된 고분자 LB막을 누적층수에 따른 주파수 변화 및 누적비를 관측한 것이다. 수정진동자 표면에 누적된 물질의 양과 주파수 변화와의 실험적 관계는 Sauerbrey 에 의해 발표된 바 있으며[9], 관계식은 다음과 같다.

$$\Delta F = -2.3 \times 10^6 \cdot F^2 \cdot \Delta m \cdot A^{-1} \quad (1)$$

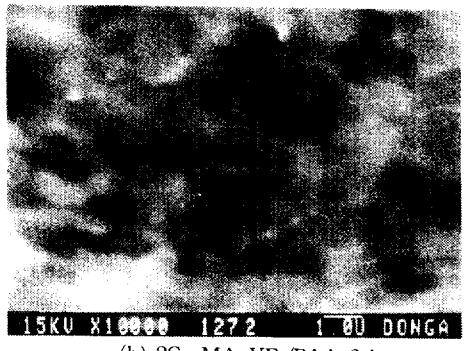
여기서 ΔF 는 수정진동자에 누적된 양에 의한 주파수 변화(Hz), F는 수정진동자의 공진주파수 (MHz), Δm 은 수정진동자 표면의 질량변화(g)이고 A는 누적된 면적(cm^2)이다.

따라서, LB 막 1층 누적시 주파수 변화의 이론적인 값은 식(1)에 의해 $C_{18}MA-VE_3$의 경우는 122(Hz) 이고, $C_{18}ITA-VE_3$의 경우는 76(Hz) 이다.

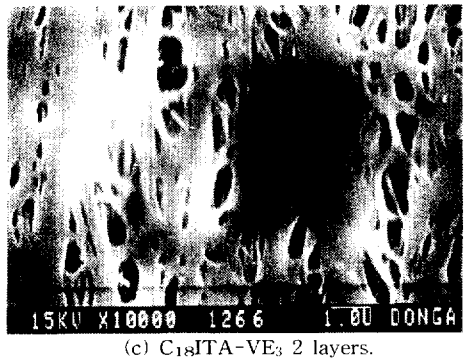
또한, 단분자막을 기판위에 누적할 때 막의 상태가 변화하거나 수면상의 점유면적이 변하게 된다. 이들의 변화를 나타내는 지표로서 누적비를 이용한다. 누적비 ρ 는 식 (2)에 의해 정의된



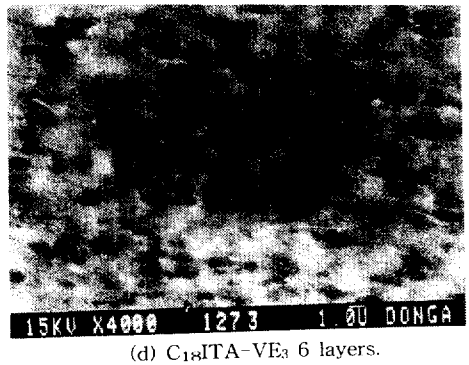
(a) $2C_{18}MA-VE_3$/PAA 4 layers.



(b) $2C_{18}MA-VE_3$/PAA 6 layers.



(c) $C_{18}ITA-VE_3$ 2 layers.



(d) $C_{18}ITA-VE_3$ 6 layers.

사진 1. Fluorocarbon 막 필터위에 누적된 LB 막의 SEM 사진

Photo 1. SEM photograph of LB films on fluorocarbon membrane filters.

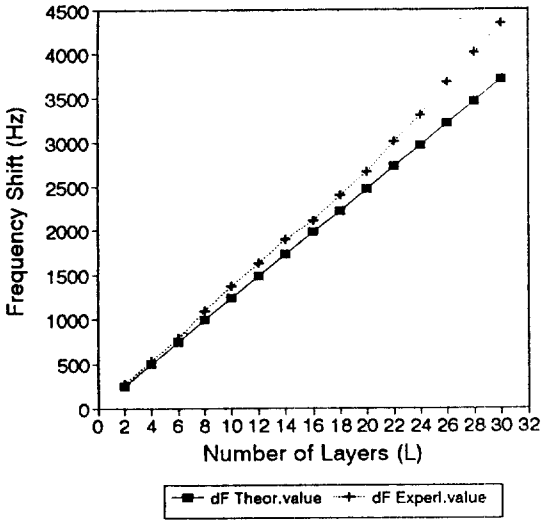
다.

ρ = 단분자막의 면적감소분 / 기판의 면적 (2)

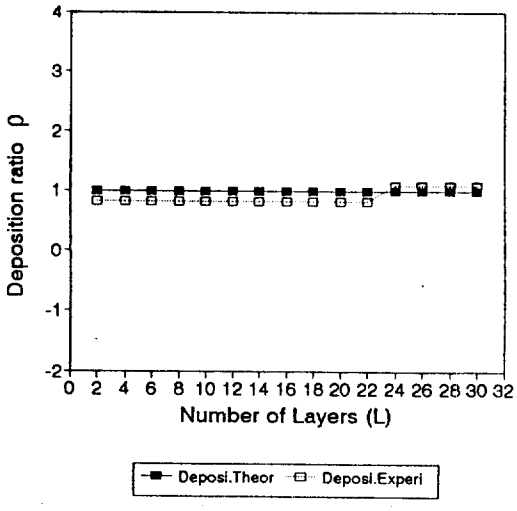
따라서, 단분자막이 수면에 있는 상태와 같은 점유면적으로 기판상에 누적될 경우에는 누적비가 1.00이 된다. 식 (2)에 의한 실험결과는 0.98 - 1.03 정도이었다. 따라서, 실험결과 식(1) 및 (2)에 의한 계산값과 거의 일치함을 알 수 있으며, 이때 합성된 고분자 $C_{18}MA-VE_3$ 및 $C_{18}ITA-VE_3$는 누적비에 의해 Y형으로 누적된 것으로 확인되었다.

그림 6은 수정진동자위에 고분자 LB막을 누적시킨 후 chloroform 가스에 대한 주파수 반응을 조사한 것을 나타내고 있으며, batch type의 실험장치에서 가스 반응에 대한 주파수변화는 2700 (Hz) 정도로서 약 3시간 경과후 포화하였다.

그림 7은 그림 6과 같은 방법으로 실험한 것으



(a) Frequency shift ΔF vs. number of layers.



(b) Deposition ratio ρ vs. number of layers

그림 5. 공중합체($C_{18}MA-VE_3$)의 주파수 변화 ΔF, 누적 층수, 누적비 ρ의 관계

Fig. 5. Correlation with frequency shift ΔF, number of layers and deposition ratio ρ of copolymer($C_{18}MA-VE_3$).

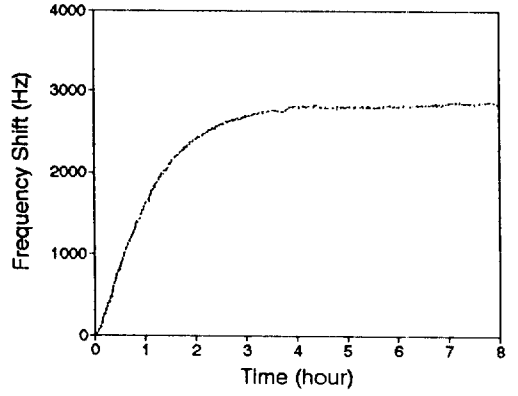


그림 6. 공중합체($C_{18}ITA-VE_3$) LB막의 chloroform gas에 대한 시간 대 주파수 변화

Fig. 6. Time vs. frequency shift for chloroform gas of copolymer($C_{18}ITA-VE_3$) LB films

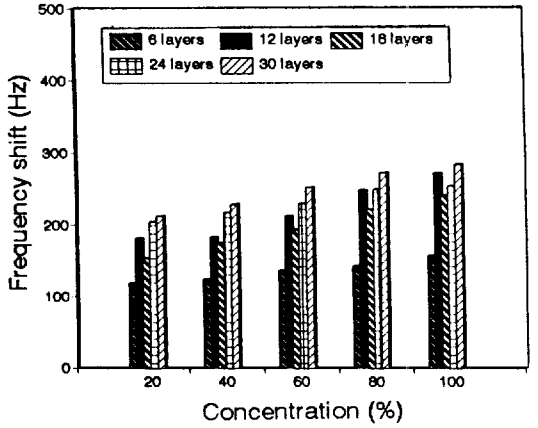


그림 7. 공중합체($C_{18}MA-VE_3$) LB막의 ethylalcohol gas 반응

Fig. 7. The ethylalcohol gas response of copolymer($C_{18}MA-VE_3$) LB films.

로서 고분자 LB막의 누적층수와 ethylalcohol의 농도를 변화시켰을 때의 수정진동자의 주파수변화를 측정한 것이다. C_{18}MA-VE_3 고분자의 누적층수가 증가함에 따라서 주파수변화가 증가함을 나타내고 있으며, 농도가 증가함에 따라 주파수변화 역시 증가한 경향을 나타내고 있다.

이와 같이 고분자 LB막의 누적층수가 증가함에 따라 ethylalcohol gas의 응답반응이 좋게 나타나는 것은 LB막과 유기가스와의 친화력[10], 또는 LB막의 층수가 증가함에 따라서 유기가스와의 접촉면적의 증가[11] 등과 어떤 관계가 있을 것으로 생각되어 여러 종류의 유기가스에 대한 주파수 응답을 조사하고 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 LB막의 안정도를 향상시키기 위하여 말레에이트계 및 이타코네이트계 고분자를 합성하여 FT-IR 및 ^{1}H-NMR로서 그 구조를 확인하고, DSC로 유리천이온도를 측정하였고, 서로 다른 두 고분자가 공기/물계면에서 폴리이온착체를 형성하게 하여 기판에 누적시켰으며, 열처리에 의하여 이미드 가교화하여 고분자를 LB막화하였다.

합성한 고분자의 π-A isotherms 으로 부터 subphase가 순수인 경우와 PAA 수용액, 포화 NaCl수용액, $CaCl_2$ 수용액인 경우에 수용성 고분자와 폴리이온착체 또는 수화현상, 폴리에테르의 영향 등에 의해 고분자의 단면적변화 및 분자거동 등에 대한 여러 특성을 확인할 수 있었다.

또한, CaF_2 기판에 LB막을 누적하여 FT-IR로 폴리이온착체의 형성을 확인하였고, SEM 사진에 의해 6층 정도에서 0.1μm의 구멍을 피복하여 기계적 안정성에 대한 간접적인 확인이 가능하였다. 따라서, 합성된 고분자가 안정한 LB막으로 형성됨을 알 수 있었고, AT-cut 수정진동자의 주파수 특성과 누적비로 부터 LB막의 누적상태의 평가가 가능하여 양호한 LB막을 확인할 수 있었다.

한편, 제작된 고분자 LB막의 유기가스에 대한 응답특성을 조사한 결과 양호한 주파수변화 특성을 측정할 수 있었다. 현재 합성된 고분자 LB막을 이용하여 다른 여러 종류의 유기가스에 대한 응답특성을 조사하고 있으며, 가스센서로의 응용 가능성을 검토하고 있다.

※ 본 연구는 한국과학재단 연구비(과제번호: 951-0911-004-2) 및 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력공학공동연구소(과제번호: 94- 330) 주관으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. Y. S. Kwon, "The Developing Trend of Ultra-thin Films Technology and Sensor", T. KIEEME, Vol.6(4), P.290, 1993.
2. R. H. Tredgold and C. S. Winter, J. Phys. D., Vol.15, P.55, 1982.
3. R. Jones, R. H. Tredgold, F. Davis, and P. Hodge, Thin Solid Films, Vol.186, P.51, 1990.
4. M. Shimomura and T. Kunitake, Thin Solid Films, Vol.132, P243, 1985.
5. T. Ueno and T. Kunitake, Chem. Lett., P.1927. 1990.
6. B. J. Lee and T. Kunitake, Langmuir, Vol.8, P2223, 1992.
7. W. H. Watanabe and L. E. Conlon, J. Am. Chem. Soc., Vol.79, P.2828, 1957.
8. H. I. Jeong, B. J. Lee, C. H. Kim, S. M. Chang, Y. S. Choi, and Y. S. Kwon, "An Improved Stabilization of Langmuir-Blodgett Films by a Polyion-Complexation at the Air/Water Interface", Proceeding of '93 4th ME Symposium, Vol.4, pp.101~104. 1993.
9. G. Sauerbrey, "Use of a Quartz Vibrator from Weighing Thin Film on a Microbalance", Z. Phys., Vol.155, pp.206~210, 1959.
10. Y. S. Kwon et al., "A Study on the Identification of Odorants using Six Channel Piezoelectric Crystals", Trans. KIEE, Vol.41 (8), P.947, 1992.
11. S. Baker, G. G. Roberts et al., IEE Proc., Vol.130(5), P.260, 1983.