

Polyamic Acid와 Sphingomyelin 혼합물의 LB막의 물리적 특성에 관한 연구

박근호[†]

창원대학교 화공시스템공학과

A Study on the Physical Properties for Langmuir-Blodgett Films of Polyamic Acid and Sphingomyelin Mixture

Keun-Ho Park[†]

Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon Gyeongnam 641-773, Korea

1. 서 론

기능성 유기소재들은 구성분자들의 화학적 구조를 설계하고 제어함으로써 다양한 기능을 부여하거나 조절하는 것이 가능하고, 사용 목적에 따라 박막이나 섬유 등으로 성형이 쉽고, 그 종류에 있어 매우 다양하여 신소재로서 무한한 가능성을 지니고 있다[1-2].

본 연구에서는 전보에 이어 아조벤젠 작용기를 가진 polyamic acid와 분자상호간의 회합을 방지[3]하기 위하여 인지질인 sphingomyelin을 삽입시켜서 LB 막을 제조하였다. 또한 제막을 하기 위하여 sphingomyelin와 polyamic acid 혼합물 LB초막박의 순환전류전압법(cyclic voltammetry)특성과 표면상태 등의 물리적 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 Langmuir-Blodgett의 제막

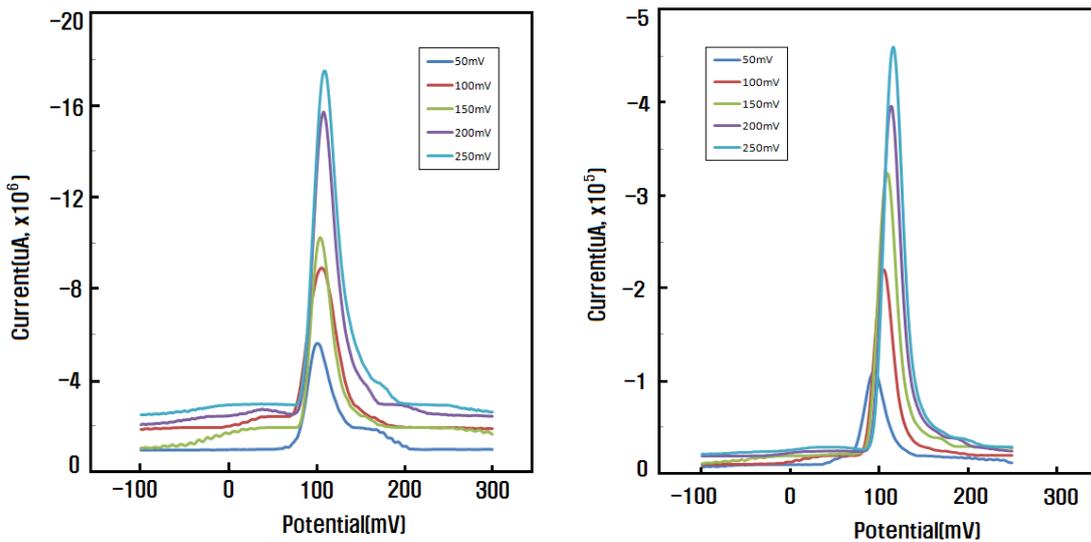
LB제막장치는 영국에서 제작한 Nima technology Langmuir-Blodgett tough 611을 사용하였다. LB제막장치는 single barrier를 갖춘 장치로서 제막이 용이하며, 표면압 센서가 부착된 트러프에 초순수를 채우고 앞서 제조한 전개액을 기-수 계면에 전개시킨 후에 barrier를 80~100 mm/min의 속도로 3회 압축 및 확장을 통하여 제막 압력을 결정한다. 본 제막 실험에서는 표면압력은 각각 중간막, 고체막 이상의 압력을 주고, dipper의 속도를 2 mm/min으로 고정하여 LB초막박을 제막하였다.

그리고 전기화학적 특성에 사용된 전위차계는 미국의 Bioanalytical System, Inc의 모델 BAS 100W/B로 순환전류전압법으로 측정하였다. 기준전극은 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt선, 작업전극으로는 ITO glass의 3전극 시스템으로 측정하였다. 그리고 주사속도는 50~250 mV/s 까지 50 mV/s 간격으로 측정하였다. 그리고 전해질은 0.1 N과 0.2 N KClO₄로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Sphingomyelin와 polyamic acid 혼합물 LB막의 전기화학적 특성

Fig. 1은 전해질 0.1 N KClO₄에서 ITO 유리기판에 polyamic acid와 sphingomyelin(몰비



1:2)의 단분자 LB막의 주사속도에 대한 순환전류전압 값을 나타낸 것으로 보는 바와 같이 비가역적인 환원반응만이 일어남을 알 수 있다. Polyamic acid와 sphingomyelin 혼합물 LB 단분자막을 초기전압 -300 mV에서 시작하여 1650 mV까지 산화 시켰다가 -1350 mV까지 환원시켜 다시 초기전압으로 산화시켜 측정하였다. Fig. 1(a)의 경우 주사속도가 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s의 증가에 따라 임계 환원 전류가 각각 -5.59×10^{-6} μA, -8.91×10^{-6} μA, -1.02×10^{-5} μA, -1.56×10^{-5} μA, -1.75×10^{-5} μA로 전류값이 감소하는 것을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 1(b)의 경우에도 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s의 증가에 따라 임계 환원 전류가 각각 -1.10×10^{-5} μA, -2.12×10^{-5} μA, -3.23×10^{-5} μA, -3.96×10^{-5} μA, -4.61×10^{-5} μA로 전류값이 감소하는 것을 알 수 있었다.

(a) 0.1N KClO₄

(b) 0.2N KClO₄

Fig. 1 Cyclic voltammogram for monolayer sphingomyelin and polyamic acid(molar ratio 1:2) mixture on an ITO electrode in KClO₄ solution.

Polyamic acid와 인지질 혼합 LB 단분자막에 대한 전기화학적 특성은 비가역적인 산화 반응으로 나타났다. 비가역적인 반응으로 전류 i 는 식(1)에 의해 표시된다. 그리고 곡선의 극대값을 가지는 $X_{irrev}=0.4958$ 이라고 가정하면 피크전류는

$$i_p^{irrev} = 299 n (\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^* \quad \text{----- (1)}$$

여기서 αn_a 는 (2)식에 의해서 구할 수가 있다[4]. E_p 는 전극반응 속도 상수 k^0 와 이동계수 α 를 포함하는 다음 (2)식으로 나타낼 수 있다.

$$E_p = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha n_a F} 0.780 + \frac{1}{2} \ln D_0 - \ln k^0 + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} v \right) \quad \text{---- (2)}$$

그러므로, (2)식을 이용하여 αn_a 나 k^0 를 구할 수 있다. 확산계수(D)는 i_p 를 주사속도 v 에 대해 도식하여 $299 n (\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$ 을 이용하여 그 기울기 값으로부터 구하였다. 그리고 전자 1개가 LB막 물질에 분자 하나에 전달하여 $n=1$ 이라고 가정하여 계산하였으며, 그 결과 0.1N alc 0.2N일 때 각각 26.7과 $5.23 [\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \times 10^6]$ 이었다.

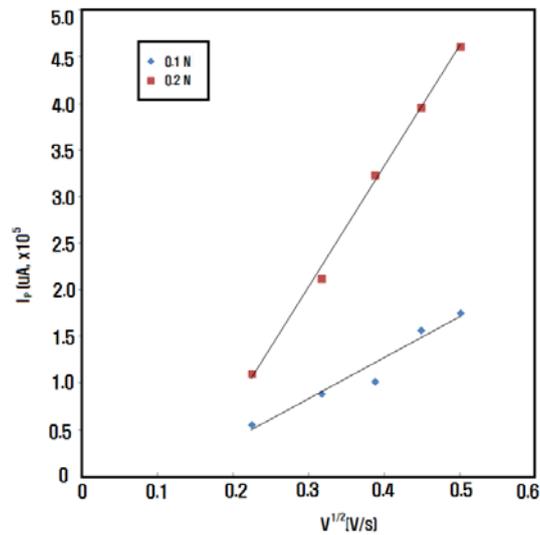


Fig. 2. Plot of i_p vs $v^{1/2}$ of polyamic acid phospholipid mixture LB films.

Fig. 2는 인지질과 polyamic acid 혼합 LB막의 i_p 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대한 그래프를 나타낸 것이다. 혼합물 LB 막에 대하여 주사속도를 50 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s, 200 mV/s 및 250 mV/s 에 대한 최대값을 그래프로 그린 것으로 그래프의 기울기는 점점 증가하는 것을 알 수 있었다.

3.2 Sphingomyelin 와 polyamic acid혼합 LB단분자막의 AFM 이미지 측정

Sphingomyelin 와 polyamic acid 혼합 단분자 층 LB막의 평균 크기와 표면거칠기 (surface roughness)를 AFM을 사용하여 조사하였다. Sphingomyelin와 polyamic acid 혼합 LB 단분자막으로 제작되어진 표면을 AFM으로 관찰하여 3차원 이미지로 나타내었다.

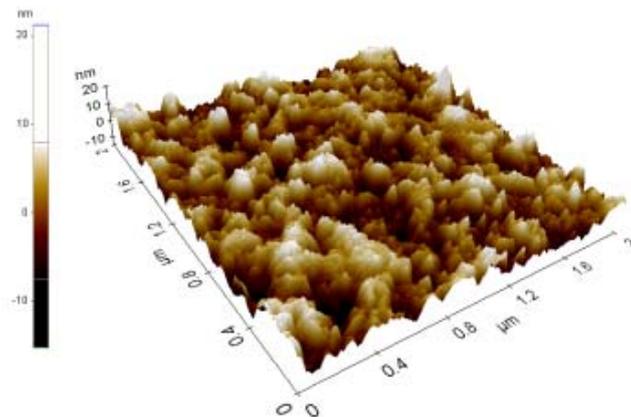


Fig. 3. Surface morphology of sphingomyelin and polyamic acid (1:2) mixture thin film structure spreaded in 100uL solution using atomic force microscope.

Fig. 3은 인지질 sphingomyelin와 polyamic acid 혼합물(1:2) 100 μ L를 전개한 LB단분자막의 표면을 나타낸 것으로 ITO 유리 기판에 코팅된 표면을 보면 수직거리가 최대 10

nm 정도로 굴곡을 가지고 있으며, 일부 중앙에 회합체를 형성하여 약간 거친 것을 알 수 있다. 그리고 몇 개의 소수막의 응집과 hole이 보임을 알 수 있다. 여기서 표면의 응집이 많을수록 표면이 거칠어지며 이것은 소수기간의 회합에 의한 것임을 알 수 있다[5]. Fig. 3에서 보면 유리기판 상의 sphingomyelin과 polyamic acid (1:2) 혼합물 단분자 LB막의 표면형태(surface morphology)는 작은 표면 거칠기가 평균 2.5 ~ 10.0 nm이고, LB단분자 막의 크기는 2.5 ~ 20 nm로 나타났으며, 역시 aggregations과 작은 hole들이 존재함을 볼 수 있다. 혼합 단분자 LB막 크기의 증가는 소수기의 회합체의 증가 효과인 것으로 추정할 수 있으며, LB 단분자 박막의 표면 거칠기가 상당히 고른 것을 알 수 있다.

4. 결 론

인지질인 sphingomyelin과 polyamic acid 혼합물을 수면상에 전개시킨 L막의 π -A 곡선과 LB막의 순환전류전압법을 사용하여 확산계수를 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. ITO상에 제막한 인지질(sphingomyelin)과 polyamic acid의 혼합 LB막은 비가역적 환원 반응을 나타내었다.
2. Sphingomyelin과 polyamic acid 혼합물 LB막의 확산계수(D)는 전해질농도 0.1 N과 0.2 N에서 각각 $1.43 \times 10^6 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 과 $2.68 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 의 값을 얻었다.

참고 문헌

1. A. J Jung and K. H. Park, A Study on the Electrochemical Characteristics of Langmuir- Blodgett Nano-Films of Phospholipid Compound, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **29(2)**, 311 (2012).
2. R. Li, Q. B. Chen, D. Z. Zhang, H. L. Liu, and Y. Hu, Mixed monolayers of Gemini surfactants and stearic acid at the air/water interface, *J. Coll. Inter. Sci.*, **327**, 162 (2008).
3. K. H. Park, A Study on the Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett Nano-film Mixed with Polyimide and Phospholipid, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **29(3)**, 421 (2012).
4. D. S. Park, Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tech.*, **14**, 356 (2003).
5. K. H. Park and S. Lee, Characteristics of Ultrathin Film Prepared through Nano-Sized Langmuir Blodgett Monolayer of Functionalized Polyimide, *J. Kor.. Oil Chem. Soc.*, **26(2)**, 224 (2009).