

팔미트산과 인지질(DMPC)혼합 Langmuir-Blodgett막의 안정성에 관한 연구

창원대학교 화공시스템공학과
박근호

A Study on the Stability of Langmuir-Blodgett film Mixed with Palmitic Acid and Phospholipid(DMPC)

† Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University
Keun-Ho Park

1. 서 론

유기 초박막은 광학소재, 전자소자 및 바이오 센서로의 운용 가능성 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.[1] 기능성 유기소재들은 구성분자들의 화학적 구조를 설계하고 합성함으로써 다양한 기능을 부여하거나 조절하는 것이 가능하고, 신소재로서 무한한 가능성을 지니고 있다[2].

본 연구에서는 포화지방산의 하나로서 윤활제, 결착제, 소포제, 착향료, 피막제, 광택제 등에 사용되는 팔미트산은 소수기들 간에 회합체를 형성하기 쉬우므로 인지질을 삽입시켜 소수기의 회합체 형성을 억제시키고자 하였다. LB 막을 제조하기 위하여 팔미트산과 인지질인 DMPC를 혼합하여 수면 상에 전개시켜 제막하였으며, 분자상호간의 회합을 방지 효과를 알아보기 위하여 LB 초박막의 전기화학적 특성을 순환전류전압법으로 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. LB 혼합 단분자막의 제조

본 연구에 사용한 팔미트산, 인지질(DMPC)은 Sigma Chemical, Co.에서 제조한 것을 구입하여 정제하지 않고 사용하였다. 용매로 사용한 클로로포름은 덕산약품(주)에서 제조한 특급시약을 사용하였다.

LB제막 장치는 단일 베리어(single barrier)이고, 표면압 센서가 부착된 NIMA Technology Langmuir-Blodgett trough 611(England)을 사용하였다. LB제막을 위하여 트루프에 초순수를 채운 후 기수계면에 팔미트산-DMPC 혼합액을 수면 상에 전개시킨다. 20분간 방치하여 용매를 완전히 휘발 시킨 후 베리어를 표면 압력을 40 mN/m로 일정하게 고정시키고, 디퍼(dipper)의 속도를 5 mm/min로 Y-type의 단분자막을 제막하였다. 팔미트산과 DMPC 혼합비 1:1(3.0×10^{-4} mol), 1:2 및 1:3으로 혼합한 후 수면 상에 단분자막을 형성시켜 단분자 LB막을 제막하였다.

2.2. Langmuir-Blodgett막의 전기화학적 측정

LB막의 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 주사속도 (scan rate)는 50~250 mV/s까지 50 mV/s 간격으로 측정하였다. 그리고 전해질 농도는 0.05 N NaClO₄에 대해 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 팔미트산과 인지질(DMPC)혼합 LB막의 전기화학적 특성

Fig. 1은 전해질 0.05 N NaClO₄에서 ITO 유리기관에 팔미트산과 인지질(DMPC) 몰비 1:1에서 단분자 LB막의 주사속도에 따른 순환전류전압 곡선의 산화반응을 주사속도의 변화에 대한 것을 나타내었다.

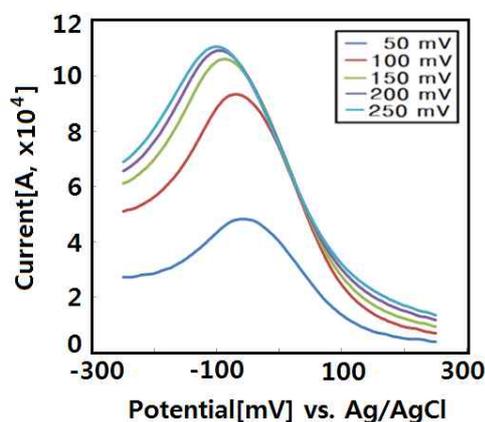


Fig. 1. Cyclic voltammogram for monolayer palmitic acid-DMPC mixture LB films on an ITO electrode in 0.05 N NaClO₄ solution.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 주사속도가 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s의 증가에 따라 임계 산화 전류가 각각 4.84×10^{-4} A, 9.35×10^{-4} A, 1.06×10^{-3} A, 1.10×10^{-3} A, 1.110×10^{-3} A로 전류값이 증가하는 것을 알 수 있다.

팔미트산과 인지질혼합 LB막을 초기전압 -300 mV에서 시작하여 1650 mV까지 산화 시켰다가 -1350 mV까지 환원시켜 다시 초기전압으로 산화시켜 측정하였다. 팔미트산과 DMPC 혼합 LB 단분자막에 대한 전기화학적 특성은 비가역적인 산화반응으로 나타났다. 비가역적인 반응으로 전류 i 는 식(1)에 의해 표시된다. 그리고 곡선의 극대 값을 가지는 $X_{irrev}=0.4958$ 이라고 가정하면 피크전류는

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

여기서 αn_a 는 (2)식에 의해서 구할 수가 있다[3].

$$|E_p - E_{p/2}| = (1.857 RT / \alpha n_a F) = (47.7 / \alpha n_a) [mV] \text{ ----- (2)}$$

그리고, i_p^{irrev} 은 C_o^* 나 $v^{1/2}$ 에 비례하지만, 봉우리전위(E_p)는 전위주사속도 v 의 함수로서 산화반응에 대해서는 v 가 증가함에 따라 (+)방향으로 변화한다.

확산계수(D)는 i_p 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대해 도시하여 그 기울기 값으로부터 구하였다. 그리고 전자 1개가 LB막 물질에 분자 하나에 전달하여 $n=1$ 이라고 가정하여 계산하였고, 위 식을 이용하여 계산한 확산계수는 전해질의 농도에 대하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Diffusion coefficient (D) for the LB Film of Palmitic Acid and DMPC Mixture in 0.05 N NaClO₄ Solution

Palmitic acid : DMPC (molar ratio)	Average $\alpha n_a \times 10^6$	D [cm ² s ⁻¹ × 10 ³]
1 : 1	12.579	2.049
1 : 2	8.386	1.366
1 : 3	15.618	2.544

Table 1에서 보는 바와 같이 몰비가 1:2일 경우가 1:3일 때보다도 확산계수가 더 작음을 볼 수있으며, 이는 인지질의 도입으로 회합체 형성이 차단되는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 팔미트산-DMPC 혼합 LB막의 i_p 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대한 그래프를 나타낸 것이다. 혼합물 LB 막에 대하여 0.05 N NaClO₄ 전해질에서 주사속도 50~250 mV/s에 대한 최대값을 그래프로 그린 것으로 그래프의 기울기는 점점 증가하는 것을 알 수 있었다.

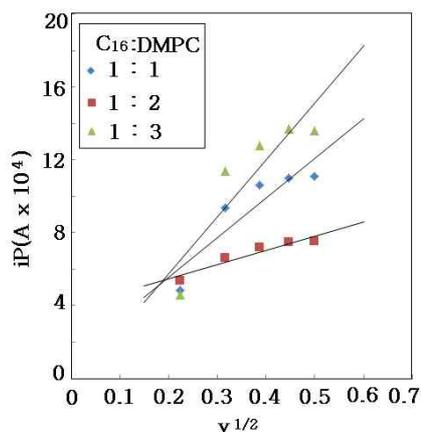


Fig. 2. Plot of i_p vs $v^{1/2}$ of palmitic acid-DMPC mixture LB films(0.05 N).

3.2 AFM의 측정

Fig. 3은 ITO유리 기판에 팔미트산-DMPC의 시료들을 각각 전개하여 유기초박막으로 제작한 LB막의 표면을 AFM으로 관찰한 것인데 제작된 유기초박막의 표면을 보면 수직거리는 모두 10 nm정도로 팔미트산의 농도에 비례함을 볼 수 있다[4]. 일반적으로 팔미트산의 농도가 적정 수준이라야 제작을 하기가 용이하며, 이를 위해 전개되어지는 인지질의 양이 많아지면 막의 응집이 더 적게 나타난 것으로 생각된다.

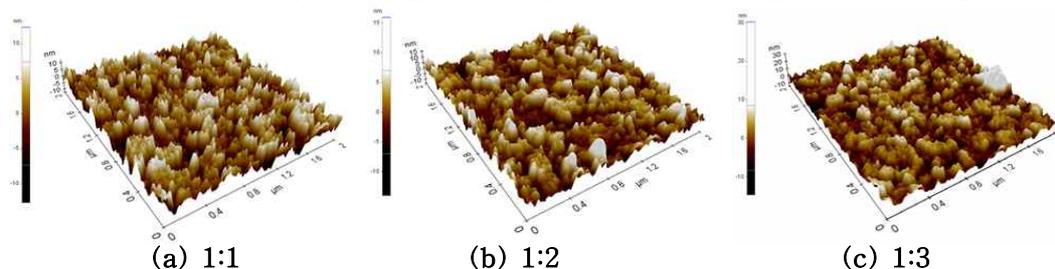


Fig. 3. AFM image of palmitic acid-DMPC LB films.

4. 결론

수면 상에 팔미트산-DMPC를 사용하여 LB막을 제작하여 전기적 특성과 표면의 거칠기를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 팔미트산-인지질 LB 혼합 단분자막은 비가역적 공정인 산화반응으로 나타났다.
2. 본 연구의 범위 내에서 LB막은 팔미트산-인지질의 몰비가 적절하면, 확산계수(D)는 감소하므로 단분자층 LB막의 안정성은 증가함을 알 수 있다.
3. 팔미트산 LB막의 확산계수(D)를 산출한 결과 전해질 0.05 N에서 몰비 1:1, 1:2 및 1:3 순으로 각각 7.9×10^{-3} , 7.4×10^{-3} 및 19.0×10^{-4} (cm^2/s)을 각각 얻었다.

참고 문헌

1. S. H. Choi and T. C. Son, J. Y. Song, K. H. Park, Electrochemical Properties of Organic Ultra Thin Films of Fatty Acid and Phospholipid Mixture, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19(3)**, 75 (2006).
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. J. M. Ko and H. C. Park, Principles and Applications of Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tech.*, **10** 519 (1999).
4. K. H. Park, and J. Y. Song, "A Study on the Oxidation-reduction Reaction of Organic Thin Films, *J. Kor. Electrical and Electronic Mat. Eng.* **19(8)**, 724 (2006).