

# 수면상에서 포화지방산의 Langmuir 막의 거동에 관한 연구

창원대학교 화공시스템공학과  
박근호

## A Study on the Langmuir Film Behavior of Saturated Fatty Acids in the Air-Water Surface

Keun-Ho Park

### 1. 서론

현대 첨단 정보화 시대에 접어들면서 전자 제품은 경박 단소화 되어 가는 경향이 가속화되고 있다. 유기 재료를 이용한 분자 단위 제어 기능을 가진 기능성 유기초박막소자의 개발을 위한 연구가 여러 각도로 진행되고 있다. 최근의 연구 동향은 정보의 수용과 전달, 화학적 반응, 스위치, 센서, 광전 변환 등이 생체 막의 기능과 유사함이 판명되어 이러한 기능을 갖는 소자들을 제작하기 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1-3]. 현재 유기 분자를 이용한 분자 소자를 제작할 수 있는 대표적인 방법인 Langmuir-Blodgett(LB)법으로 식품가공, 비누제조, 페인트 및 계면활성제 등에 주로 사용되는 myristic acid(tetradecanoic acid,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ ), palmitic acid ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ ) 및 stearic acid ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ) 포화지방산을 시료를 선정하여 시료를 압축, 팽창 할 때 Langmuir막의 표면압-면적( $\pi$ -A)을 측정하여 수면상에서 분자 거동을 확인함으로써 지방산들의 각각의 분자 길이와 그 구조적 특징에 따른 물성을 비교하여 지방산 Langmuir막의 특성을 연구하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1 시약

수면상 전개용 용액 조제에 사용한 포화지방산은 myristic acid, palmitic acid 및 stearic acid를 사용하였고, 모두 특급 시약(Sigma Chemical Co. USA)을 사용하였다. Scheme. 10에 각 지방산의 구조를 나타내었다. 용매로는 acetone(Aldrich Chemical Co. USA), chloroform(Sigma Chemical Co. USA), ethyl alcohol(Sigma chemical Co. USA)은 특급 시약 그대로 사용하였다.

#### 2.2 측정기기

본 연구에서 사용된 LB제막 장치는 잉글랜드에서 제작된 NIMA Technology Langmuir-Blodgett Trough 611를 사용하였다. 기기 장치의 구성은 수면상에 시료를 전개하여 압축하는 compression부분, 표면 압력을 측정할 수 있는 표면압 센서 부분, 변위전류를 측정할 수 있는 일렉트로메타와 상부 전극과 하부 전극 부분과 인터페이스 콘트롤라 부분과 컴퓨터 부분으로 구성되어 있다. 상부전극의 유효면적은  $45.6\text{cm}^2$ 이며, 상부 전극과 수면과의 거리는 약 1.50mm의 간격을 유지하도록 설치하였다. 그리고 상부 전극은 전기적으로 차폐되어 있어 외부의 영향을 받지 않도록 장치되어 있다. 또한 측정기기는 모든 전자파등이 차단되는 특수

한 차폐상자로 덮여져 외부로부터 차단되어 있다.

### 2.3 실험방법

시료의 채취는 각 지방산을 2mmol/L의 농도로 100mL 메스 플라스크 에 정밀히 취하여 chloroform으로 희석하고, 이를 전개 용액으로 하여 냉장 보관을 하면서 실험 시에 사용하였다.

실험 순서는 먼저 기기 주변을 청결히 한 다음 트러프(trough)를 깨끗이 닦아 낸 다음 다시 알코올, 아세톤 및 초순수로 세척을 하고 세척수와 먼지를 제거 한 다음 트러프에 초순수를 채워 넣었다. 트러프에 초순수를 상부전극과 수면과의 거리는 약 1.50 mm 정도로 조절하고, 초순수 상태에서 베리어 속도를 70 mm/min로 하였다.

시료를 전개하지 않은 상태에서 압축 및 확장을 시켜, 순수 상에서의 표면압과 변위전류 값이 안정되는 것을 확인한 후에, 각각의 지방산 전개 액을 최대 용량이 100  $\mu$ L인 microsyringe를 사용하여, 100  $\mu$ L를 취하여 수면상에 조심스럽게 조금씩 골고루 적하시켰다. 시료를 전개시킨 후 약 15분 정도 방치하여 용매를 휘발시킨 후 베리어 속도를 70 mm/min의 속도로 하여, 3~4회 압축확장을 반복을 하면서 표면압과 변위전류 값을 측정하였다. 이때 수면의 온도는 약 19°C에서 22°C를 유지하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 포화지방산 용액의 $\pi$ -A 등온선

포화지방산의 Langmuir막을 압축할 때 지방산들의 분자 길이와 그 구조적인 특징에 따르는 물성을 조사하기 위하여, 탄소 길이가 각각 C16, C18 및 C20인 지방산을 선정하여 표면압-면적( $\pi$ -A) 특성을 측정하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

먼저 Fig. 1(a)는 지방산용액인 myristic acid(C14)을 수면상에 10~50  $\mu$ L를 10  $\mu$ L 간격으로 증가시켜 전개시킨  $\pi$ -A곡선을 나타낸 것이다. 곡선 10  $\mu$ L를 전개한  $\pi$ -A곡선에서 보면 160  $\text{\AA}^2$ 에서 압축하기 시작하면 45  $\text{\AA}^2$  부근까지 1 영역에서는 수면상에 막분자가 드문드문 배치되어 있는 기체막임을 알 수 있다.

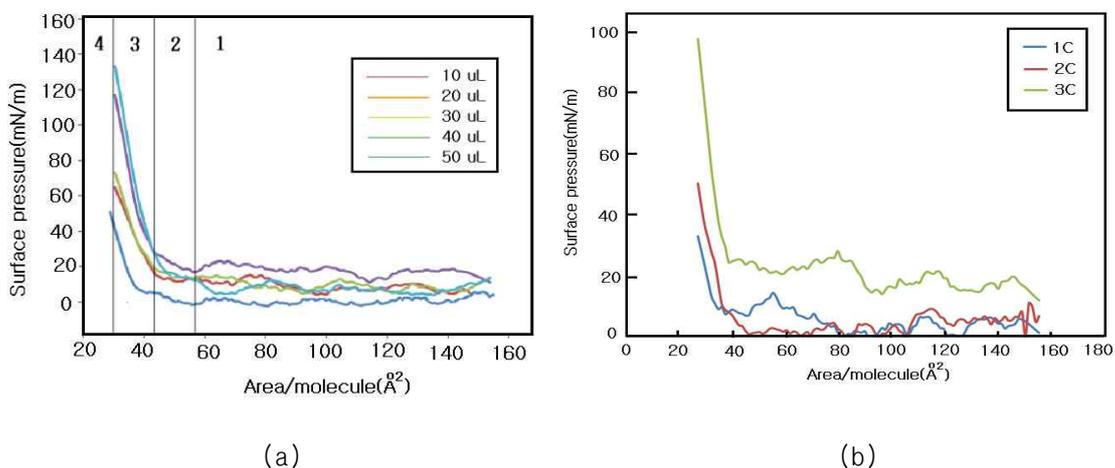


Fig. 1.  $\pi$ -A curves of myristic acid.

45  $\text{\AA}^2$ 부터 30  $\text{\AA}^2$ 부근까지는 분자당 점유 면적이 줄어들면서 압력이 상승하기 시작하는 액

체 팽창막을 이루고 있음을 알 수 있다. 압축이 계속되면서 점유 면적이  $30 \text{ \AA}^2$ 부터  $25 \text{ \AA}^2$ 까지 고체막을 이루고 있다.  $25 \text{ \AA}^2$ 이후로는 고체막을 더욱 압축시켜 파괴압에 이르면 막은 파괴된다. 곡선 20  $\mu\text{L}$ 를 전개한  $\pi$ -A곡선에서 보면  $160 \text{ \AA}^2$ 에서 압축하기 시작하면  $45 \text{ \AA}^2$  부근까지는 수면상에 막분자가 드문드문 배치되어 있는 기체막임을 알 수 있다.  $45 \text{ \AA}^2$ 부터  $38 \text{ \AA}^2$ 부근까지는 분자당 점유 면적이 줄어들면서 압력이 상승하기 시작하는 액체 팽창막을 이루고 있음을 알 수 있다. 압축이 계속되면서 점유 면적이  $38 \text{ \AA}^2$ 부터  $30 \text{ \AA}^2$ 까지 고체막을 이루고 있었다.  $30 \text{ \AA}^2$ 이후로는 고체막을 더욱 압축시켜 파괴압에 이르면 막은 파괴된다.

그리고 전개량을 10  $\mu\text{L}$ 씩 증가시킨 곡선 30, 40, 50  $\mu\text{L}$ 을 보면  $160 \text{ \AA}^2$ 에서 압축하기 시작하면 각각 1영역인  $60 \text{ \AA}^2$  부근까지는 수면상에 막분자가 드문드문 배치되어 있는 기체막임을 알 수 있다. 이 후 부터는 2영역에 해당하는 분자당 점유 면적이 줄어들면서 압력이 상승하기 시작하는 액체 팽창막을 이루고, 압축이 계속되면서 3영역인 고체막을 이루다가  $30 \text{ \AA}^2$ 이후로 고체막을 더욱 압축시켜 파괴압에 이르면 막은 파괴된다. 따라서 전개량이 너무 많아도 제막하기에 부적절함을 볼 수 있다.

Fig. 1(b)의 경우에는 myristic acid를 30  $\mu\text{L}$ 를 deposition할 경우 1~3차 압축곡선을 나타낸 것이다. 일반적인 경우에는 곡선 1C의 1차 압축곡선의 경우와는 달리 곡선 2C의 2차, 곡선 3C의 3차 압축의 경우 분자당 점유면적이 적어지므로 압력이 상승하여 곡선이 오른쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이러한 현상은 물리적인 힘에 의하여 압축 및 팽창을 반복함에 따라 분자의 배열이 정확하게 정렬됨에 기인한 것이다. 따라서 LB막을 제막할 경우에는 3회 압축 및 팽창한 후에 막을 뜬다.

Palmitic acid(C16)을 수면상에 10~50  $\mu\text{L}$ 까지 전개량을 10  $\mu\text{L}$ 씩 증가시키면  $160 \text{ \AA}^2$ 에서 압축하기 시작하면 각각 1영역인  $48 \text{ \AA}^2$  부근까지는 수면상에 막분자가 드문드문 배치되어 있는 기체막임을 알 수 있다. 이 후 부터는 2영역에 해당하는 분자당 점유 면적이 줄어들면서 압력이 상승하기 시작하는 액체 팽창막을 이루고, 압축이 계속되면서 3영역인 고체막을 이루다가  $30 \text{ \AA}^2$ 이후로 고체막을 더욱 압축시켜 파괴압에 이르러 막은 파괴되었다.

Stearic acid의  $\pi$ -A를 보면 분자당 점유면적 약  $42 \text{ \AA}^2$ 에서는 곡선의 기울기가 가파른 상승세를 보이는 고체막 영역을 나타내고, 분자당 점유면적 약  $28 \text{ \AA}^2$ 에서는 최대표면압이 100 mN/m 정도로 나타나고 있다. Stearic acid의 경우에는 베리어를 최대로 압축시키면, 분자당 점유면적 약  $28 \text{ \AA}^2$ 에서 단분자막의 붕괴압이 나타나는 것을 볼 수 있으며, 여기서 단분자막이 붕괴가 되는 것을 알 수 있다. 전체적으로 보면 palmitic acid에서 보다 더 압축이 진행된 분자당 점유면적이 약  $30 \text{ \AA}^2$ 에서 표면압이 상승세가 나타나고 있다. 분자당 점유면적이 약  $28 \text{ \AA}^2$ 의 경우에도, palmitic acid, stearic acid에서 나타난 것과 마찬가지로 막 붕괴가 나타나는 것을 알 수 있다.

### 3.2 AFM의 측정

AFM은 곡률반경이 적은 팁(tip)을 가진 탄성 캔틸레버(spring cantilever)의 진동을 측정하는 것으로, tip-시료간의 표면에 작용하는 이 국소적인 힘( $-10^{-10}$  N)을 검출하고, 시료 표면의 힘을 이용하여 2차원적인 정보를 이미지화 한 것이다. IT0와 대기하의 실내온도( $20^\circ\text{C}$ )에서 제막된 유기초박막의 표면배향 및 morphology의 측정은 non-contact mode로 기록하였다[4].

Fig. 2는 친수 처리한 유리 기판에 세 가지의 시료들을 각각 전개하여 유기초박막으로 제

막한 LB막의 표면을 AFM으로 관찰한 것인데 Fig.2의 (a), (b), (c)의 같은 위치의 제막된 유기초박막의 표면을 보면 수직거리는 각각 10, 15 및 4 nm 정도로 탄소 사슬의 길이에 비례하지 않음을 볼 수 있다. 일반적으로 탄소 길이가 짧을수록 제막을 하기 위해 전개되어지는 시료의 양이 많아지기 때문에 막의 응집이 더 많이 나타난 것으로 추정된다. 이것은 시료의 제막 압력을 구하기 위해 isotherm을 시행하며 확인한 표면압-면적 곡선에서 나타난 것으로 확인할 수 있다.

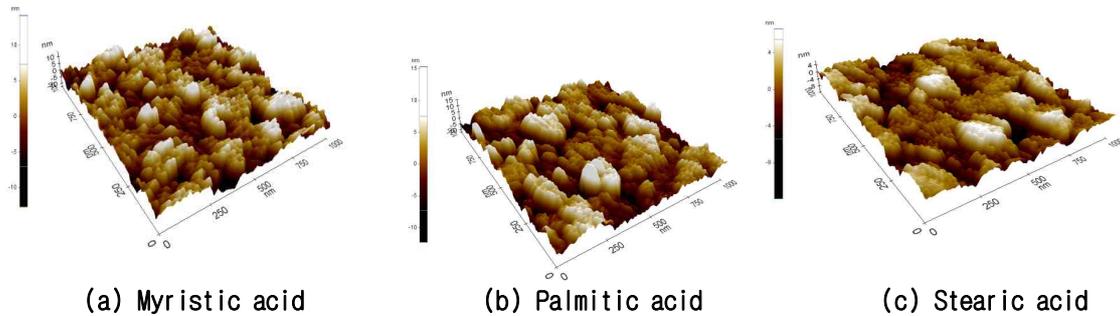


Fig. 8. AFM image of fatty acid LB films ( $5 \times 5 \mu\text{m}$ ).

#### 4. 결론

본 연구에서는 포화지방산화합물의 탄소사슬의 길이가 다른 각각의 세 물질들을 선정하여 수면상에서 표면압을 측정하고 유기초박막의 표면 상태의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수면상에서 C18 압축 과정에서 안정하게 제막을 할 수 있는 압력이 8~20 mN/m을 알 수 있었다.
2. 표면압의 변화는 알킬 사슬 길이 C18에 비해 C14 및 C16의 경우가 다소 불안정함을 알 수 있으며, 탄소사슬 길이가 가장 긴 C18이 안정하여 실제 제막하는데 있어서는 가장 적합한 것으로 나타났다.
3. 각 시료들을 AFM으로 관찰한 결과 탄소화합물의 탄소사슬의 길이가 길고 수면상에서 안정할수록 제막이 용이하며, 막이 응집되는 현상도 감소하는 것을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

- [1] M. H. Bae, K. H. Song, T. G. Park, and K. H. Park, Dynamic behaviors of externally  $\gamma$ -stimulated monolayers on the water surface, *J. KIEEME*, **13(4)**, 318, 2000.
- [2] K. H. Park and M. Iwamoto, Maxwell Displacement Current across Langmuir Phospholipid Monolayers mixed with Azobenzene by Photoisomerization. *J. Collo. Inter. Sci.*, **193**, 71 (1997).
- [3] 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).
- [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).