

기액 계면에서 2,4-Hexadecadienoic Acid의 단분자 막 거동에 대한 pH와 염의 영향

김 승 렬 · 이 규 종 · 김 길 호 · 김 종 득

한국과학기술원 화학공학과

(1992년 3월 6일 접수)

The pH and Salt Effects on the Monolayer Behaviors of 2,4-Hexadecadienoic Acid at the Air/Water Interface

Seung-Ryeol Kim, Kyu-Jong Lee, Kil-Ho Kim and Jong-Duk Kim

Dept. of Chemical Engineering, KAIST, Taejeon, 305-701, Korea

(Received March 6, 1992)

요 약 : 기액 계면상에서 2,4-Hexadecadienoic acid(HDDA) 단분자막의 거동에 대한 pH와 염의 영향을 살펴 보았다. HDDA는 이중결합을 지니므로 π -A 등온선(surface pressure-surface area isotherm)에서 보여지는 계면거동이 palmitic acid와는 다르다. HDDA 단분자막은 diene기의 영향으로 팽창상만을 나타내며 큰 분자당 면적을 갖는다. 단분자막의 pH에 따른 π -A 등온선, 반복 효과, 일정 표면압하의 면적변화 등의 실험으로부터 막손실의 주 원인이 막붕괴보다는 액상으로의 용해에 기인됨을 알 수 있었다. 염을 사용한 실험에서 Al^{3+} 은 안정한 표면구조를 형성함에 따라 단분자막의 안정성을 증가시켰다. π -A 등온선에서 보이는 상전이는 diene기가 수면상에서 일어서 소수기로 작용하기 때문이다. 이에 비하여 Ba^{2+} 는 안정성에 영향이 없는 반면, Cd^{2+} 는 액상으로의 용해를 가속화시켰다. 따라서 보상효과를 갖는 용해와 막붕괴에 의한 단분자막의 손실에는 최적 pH가 존재하며, 적절한 염을 사용하여 안정한 단분자막을 형성시킬 수 있었다.

Abstract : The surface behavior of 2,4-hexadecadienoic acid(HDDA) on the air/water interface has been investigated on the effects of pH and salts. Since HDDA has a conjugated double bond, its π -A isotherm differs from that of palmitic acid. The HDDA monolayer exhibited only the expanded phase and large limiting area because of the orientation caused by the diene group. The π -A isotherms, repetition effects and area change at constant π with pH indicated that the main factor of film loss was the dissolution rather than the film collapse of HDDA. Considering salt effects, Al^{3+} ion improved the monolayer stability by forming a stable surface structure of the film. Also the phase transition of film was observed. Perhaps it is because that diene group works as hydrophobic group by lifting a conjugated double bond from the water surface. However, Ba^{2+} did not show any effects, and Cd^{2+} accelerated the dissolution of monolayer into the subphase. In summary, the film loss by the dissolution and collapse could be reduced under the conditions of optimum pH, and the stability of monolayer was increased by the use of good salts.

서 론

단분자막은 계면에서의 여러 현상을 이해함에 있어서 가장 단순화, 이상화된 모델로서 매우 유용한 연구수단을 제공한다. 또한 기관의 연속적인 상하운동에 의해 제조되는 다층구조의 LB막(Langmuir-Blodgett Film)은 막의 두께가 매우 얇고(nm scale) 균일하며, 방향성, 배열상태, 구조 등을 분자단위로 조절할 수 있기 때문에 다양한 응용 잠재력을 지니고 있다.^{1,2} LB막의 응용에 있어서 주된 한계는 안정성으로, 막의 표면을 이루는 분자들이 공기 중에 노출되었을 때 쉽게 재배열함으로써 표면상태를 변화시킬 수 있다. 따라서 단분자막의 안정성을 증가시키는 하나의 방법으로 butadiene과 같은 중합가능한 기를 지닌 물질을 사용하여 UV light에 의해 분자의 배열상태를 변화시키지 않고 중합시키는 방법이 검토되고 있다.^{3,4} 응용적인 면에서 diene계열의 물질들은 생체막 모델 연구와 더불어 초미세 가공용 레지스트(nanolithographic resist)로서의 응용이 가능하다.⁵ LB막의 안정성이 직접적인 응용을 위해 필요한 조건이라면, 또한나 고려되어야 할 것은 좋은 LB막을 형성하기 위한 기액 계면상에서의 단분자막 상태이다. 양질의 LB막을 얻기 위해서는 상당히 압축된 상태(높은 표면압)에서 막을 기판위로 이전해야 하고, 이때 계면상의 단분자층은 2차원막의 붕괴(collapse)나 액상으로의 용해와 같은 손실이 없어야 한다.

본 연구에서는 butadiene 계열의 2,4-hexadecadienoic acid(HDDA)를 합성하여 계면에서의 분자 거동을 관찰하였다. HDDA는 공액 이중결합(conjugated double bond)을 지니므로 중합에 의해 막의 안정성을 증진시킬 수 있으며 diacetylene 계열과는 달리 유연성이 있기 때문에 LB막의 제조시 막 표면의 균열을 상대적으로 줄일 수 있다. 본 연구에서는 이러한 응용성에 앞서 계면상에서 pH를 중심으로한 액상변화에 대한 HDDA 단분자막의 안정성을 검토해 보았다.

실 험

실험장치

실험 장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 PTFE(polytetrafluoroethylene)로 표면처리한 수조(trough)를 사용하였다. 단분자막의 압축을 위해서는 댐(dam) 형태의 압축 장치(moving barrier)를 사용할 때 생길 수 있는 막의 누출을 막기 위해 PTFE로 코팅된 유리섬유 벨트(길이 : 140 cm)를 사용하였다. 압축과 이완에 의한 단분자막이 존재하는 최대, 최소 면적은 각각 889.64 cm²와 228.56 cm²로 유지되었다. 실험 장치는 아크릴 케이스로 보호되어 외부로부터의 영향을 최소화했으며, 물의 증발로 인한 오차를 줄이기 위해 가습기를 사용하여 80% 이상의 상대 습도를 유지하였다. 표면압은 Nippon Laser의 표면압 센서 NL-004-PS(Wilhelmy plate technique)를 사용하여 측정하였다.

시료 및 실험 방법

HDDA의 합성은 Dorn⁶에 의한 합성 경로를 따랐으며(Fig. 2), 반응 생성물을 ¹H NMR, IR, Mass spectrum, ¹³C NMR으로 확인하였다. 사용된 계면활성물질은 탄소수 16개의 포화 지방산, Palmitic acid(CH₃(CH₂)₁₄CO₂H)와 앞에서 합성한 불포화 지방산, HDDA(CH₃(CH₂)₁₀CH=CH-CH=CHCO₂H)이고, 용매로 CHCl₃를 사용하여 22mg/50ml의 용액을 제조하였다. pH는 0.1N HCl과 NaOH용액으로 조절하였으며 염으로는 CdCl₂, BaCl₂, AlCl₃을

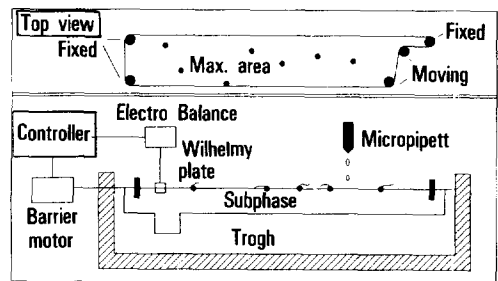


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system. Top view shows the constant perimeter barrier system of Langmuir trough.

기액 계면에서 2,4-Hexadecadienoic Acid의 단분자 막 거동에 대한 pH와 염의 영향

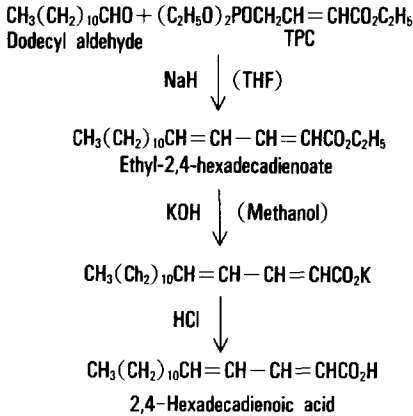


Fig. 2. The synthesis of 2,4-hexadecadienoic acid.

사용하였다. 이 때 액상으로는 Milli-Q® 시스템의 이온교환수지와 역삼투장치를 거친 18.2 MΩ·cm 이상의 전기저항값을 갖는 탈이온화된 물을 사용하였다.

실험은 21°C에서 이루어졌으며 각각의 실험에 있어서 편차는 ±0.5°C 이내로 유지되었다. 물의 표면장력에 대한 온도계수는 -0.5mN/m·K으로 기체상 단분자막에 있어서도 같은 정도의 크기를 갖는다. 온도에 민감한 상전이 부분과 표면밀도가 큰 응축막 상태에서는 온도증가에 따른 여분의 팽창이 일어나므로 π에 변화를 주게 된다.⁷ 따라서 온도조절은 중요한 인자로 작용하게 된다. 실험은 마이크로실린지를 사용하여 Palmitic acid의 경우에는 200μl, HDDA는 150μl를 수면상에 전개시키고 용매의 증발을 위해 30분 기다린 후 수행하였으며, 모든 실험에서 압축, 이완속도는 15.0 mm/min(=24.9 cm²/min)이었다. 일정 표면압하의 실험은 15mN/m까지 압축시킨 후, 되먹임 제어(feedback control)에 의하여 표면압을 유지하였다.

결과 및 고찰

이중 결합에 의한 영향

Fig. 3은 액상 pH가 2.6일 때의 palmitic acid와 HDDA의 π-A 등온선으로, 여기서 나타나는 등온선의 차이는 두 물질이 이중결합의 유무만이 다르므로

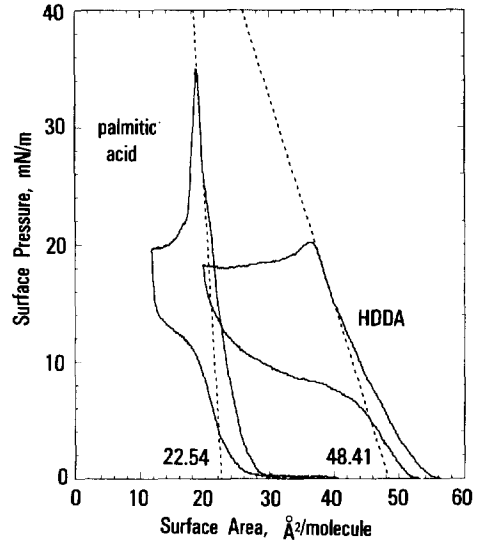


Fig. 3. π-A isotherms of HDDA and palmitic acid by the compression & release. The dashed line represents the tangent before the monolayer is collapsed.

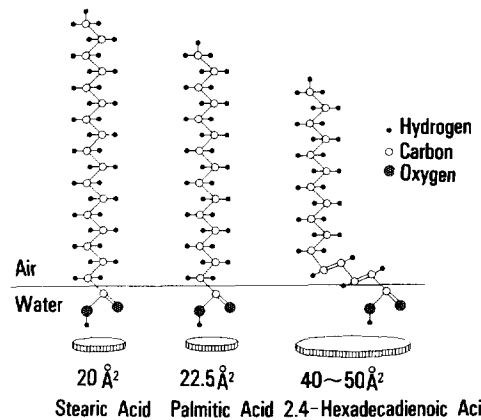


Fig. 4. Possible molecular structures of saturated fatty acid and HDDA at the air/water interface.

이에 의한 영향으로 볼 수 있다. 즉, COOH기 바로 윗부분에 존재하는 diene기가 극성에 의해 Fig. 4와 같이 친수기를 형성한다면 palmitic acid와 비교할 때 π-A 등온선에서 큰 분자당 면적을 갖는다. 이러한 분자구조하에서는 HDDA가 탄화수소사슬사이의 인력에 의한 분자들의 응집체를 형성하는 것이 palmitic acid보다 구조적으로 어려우므로 π-A 등온선이

완만하게 나타나는 현상을 설명할 수 있다. 이러한 가정은 분자당 표면적(limiting area)의 도입으로 명확해진다. 이 표면적은 π -A 등온선에서 붕괴이전의 가장 조밀한 막을 형성한 부분으로부터의 접선에서 $\pi=0$ 일 때의 면적 즉, 외력이 제거된 상태에서 분자가 수면에서 갖는 면적을 말한다. 따라서 계면에서의 분자구조 뿐만아니라 분자 크기에 대한 정보를 얻는 방법의 하나로 이용될 수 있다.⁸ 최소자승법을 사용한 결과가 Fig. 3에 접선으로 표시되어 있으며 palmitic acid와 HDDA의 경우 각각 22.54, 48.41 Å²/molecule의 값을 얻었다.

또 다른 방법으로, 기체상 단분자막의 상태에서 분자간의 응집력과 반발력이 존재하지 않는다면 3차원 계에서와 마찬가지로 이상기체 방정식, $\pi A = kT$ 가 성립하고 이에 비교되는 비이상성으로부터 단분자막의 특성을 유추할 수 있다. 즉, $\pi A/kT$ 를 π 의 함수로 표시하면 다음과 같다.

$$\pi A/kT = a + b\pi \quad (1)$$

Fig. 3의 자료를 이용하여 정리한 결과를 Table 1과 Fig. 5에 보였다. 3mN/m 이하의 자료에 최소자

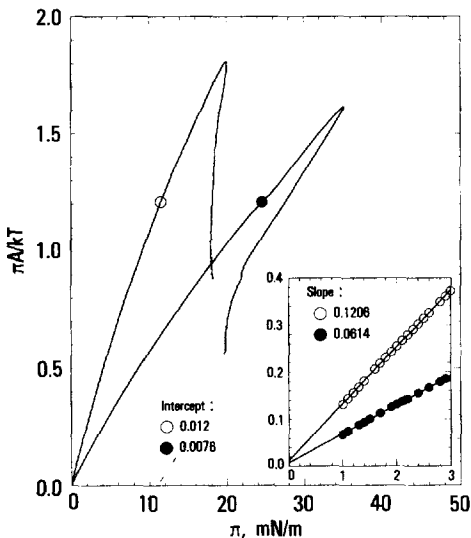


Fig. 5. Plots of $\pi A/kT$ as a function of π for HDDA (○) and palmitic acid (●) in the compression step. The inset represents the data near zero pressure.

승법을 사용하여 구한 절편 a는 3차원 압축률 인자의 2차원적인 표현이다. 의미를 해석해보면, πA 는 실험에서 얻은 분자당 갖는 에너지이고, kT 는 이론적인 값이다. 따라서 a는 이론과 실험값 간의 비이므로 분자량의 추정이나 분자들의 응집정도에 대한 척도로서 사용될 수 있다.⁹ 여기서 물질의 분자량을 알고 있으므로 기체상에서 단분자들의 응집정도(=1/a)를 추정해 보면 palmitic acid와 HDDA에 대해 각각 132, 83개 정도가 된다. 이 값은 여러 가정이 존재하므로 절대적인 수치는 아니지만, palmitic acid가 HDDA보다 탄화수소 사슬간의 응집력이 강하게 작용할 수 있는 분자구조를 지니며 실험적으로 확인된다. 또한 (1)식의 결과로부터 높은 표면압에서의 반발력에 대한 정보를 기울기 b에서 얻을 수 있다. 이상적인 경우라면 $\pi A/kT$ 는 π 에 관계없이 일정하고, b=0이어야 한다. 하지만 실험결과에서는 비이상성의 값 bkt [Å²/molecule]를 보이며, 이는 배제부피에 해당한다. Palmitic acid와 HDDA의 bkt 는 각각 25.09, 48.96 Å²/molecule로서 앞에서 구한 분자당 표면적과 유사함을 알 수 있다.

계면에서 표면의 밀집상태를 설명하기 위한 이론적인 접근방법으로 3차원에서의 등온압축률에 해당하는 2차원 압축률을 도입할 수 있다. 즉,

$$C_s = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial \pi} \right)_T = - \left(\frac{\partial \ln A}{\partial \pi} \right)_T \quad (2)$$

이 때 압축률, C_s 와 역수관계에 있는 표면 압축률 (surface compressional modulus, C_s^{-1})은 Table 2에서 보듯이 단분자막의 상태를 유추하는 하나의 척도로서 사용된다.¹⁰ Fig. 6은 palmitic acid와

Table 1. The Constants Obtained by Plotting $\pi A/kT$ vs. π

	a	akT	$\frac{1}{a}$	b	bkt
Palmitic acid	0.0076	3.106×10^{-16}	132	0.0614	25.09
HDDA	0.012	4.871×10^{-16}	83	0.1206	48.96

Unit : akT[erg/molecule]
bkt[Å²/molecule]

Table 2. Compressional Moduli of Monolayers

Monolayer	C_s^{-1} , mN/m
Clean surface	0
Ideal	π
Liquid expanded	12.5 to 50
Liquid condensed	100 to 250
Solid condensed	1000 to 2000

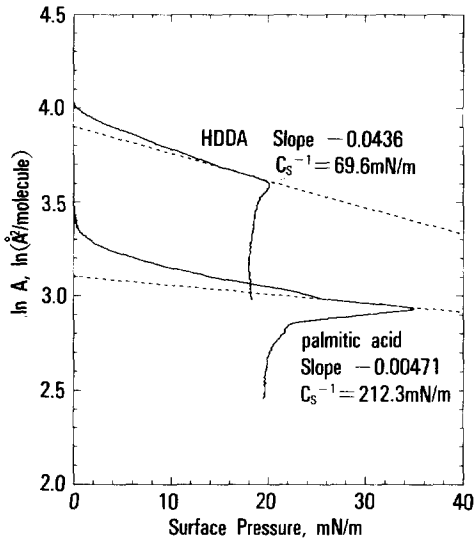


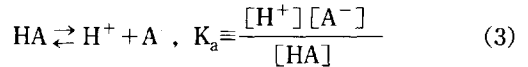
Fig. 6. Compressibilities of HDDDA and palmitic acid by the compression. The slope of the steepest tangent (dashed line) represents the compressibility of tightly packed monolayer.

HDDDA의 C_s^{-1} 를 최소자승법에 의해 구한 결과로 각각에 대해 212.3, 69.9mN/m를 얻었다. 즉, palmitic acid의 경우엔 응축막 상태에까지 도달하는데 비하여 HDDDA는 팽창막 상태에서 막의 붕괴가 일어났다. 또한 압축에 의한 상전이가 보이지 않으므로 diene기는 막붕괴가 일어날 때까지 친수기로서의 위치가 유지됨을 알 수 있다.

pH에 의한 영향

기액 계면상에 존재하는 단분자 막의 상태는 액상의 성질 변화에 따라 큰 영향을 받는다. 지방산의 경우에 pH의 증가는 acid의 이온화를 증가시키기 때문에 물과의 친화력이 증가되어 π_E 이상에서는 벌크 상으로의 막붕괴를 억제하는 효과가 있다.¹¹ 하지만

이러한 이온화의 증가는 분자의 극성증가와 이에 따른 높은 전기 포텐셜(electrical potential)을 갖는 표면으로부터 분자들을 액상으로 제거하여 자유에너지를 감소시키려는 경향이 커지기 때문에 용해를 가속화시킨다.¹² 따라서 LB막의 제조에는 최적의 pH가 존재한다. 이상의 pH에 따른 이온화 현상을 지방산의 경우에 대해 평형상수 K_a 를 도입하여 설명하면 다음과 같다.



여기서 H^+ 는 수소이온을, A^- 는 지방산이온을 의미하며 K_a 는 물질에 따라 정해지는 상수이다. 또한 $pK_a = -\log K_a$, $pH = -\log [H^+]$ 의 관계로부터 $pH = pK_a$ 인 경우에 이온과 산의 양이 동일하게 존재하게 된다. Stearic acid의 경우, 예측되는 pK_a 는 용액 중에서 4.8이고 물의 표면에서는 5.6으로 이동함이 알려져 있다.¹³ 그러므로 같은 지방산인 HDDDA 역시 pH 5부근에서 pK_a 값을 갖을 것임을 추측할 수 있으며, 이 경우 3, 4, 5, 6의 액상 pH에 대해 각각 1, 10, 50, 90% 정도가 이온화하게 된다. 따라서 단분자막 손실이 용해에 기인한다면 pH에 따른 용해 속도는 S자 형태가 될 것이다.

Fig. 7은 pH에 따른 HDDDA의 π -A 등온선으로, pH가 증가할수록 붕괴압이 증가하고 등온선이 좌측으로 이동했다. 이러한 결과는 이온화에 의한 막붕괴에 대한 저항성과 용해의 증가로 이해될 수 있다. 현상의 해석을 위해서 반복된 압축-이완의 결과에 분자당 표면적을 적용하였다(Fig. 8). 반복에 의한 면적감소는 단분자막의 비가역적인 손실을 의미하므로 pH 증가에 따른 면적감소율의 증가는 막의 손실이 친수기의 이온화에 의한 용해속도의 증가때문임을 논증해 준다. 낮은 pH(2.6, 3.6)에서는 큰 차이가 없는데 비하여 높은 pH(5.6, 6.2)에서는 작은 pH 변화에도 막의 손실이 크다는 사실은 위에서 언급한 pK_a 와 pH의 관계로 설명이 가능하다.

반복에 의해 증가되는 단분자막의 비가역적인 손실과 더불어 고려되어야 할 것은 표면에 존재하는

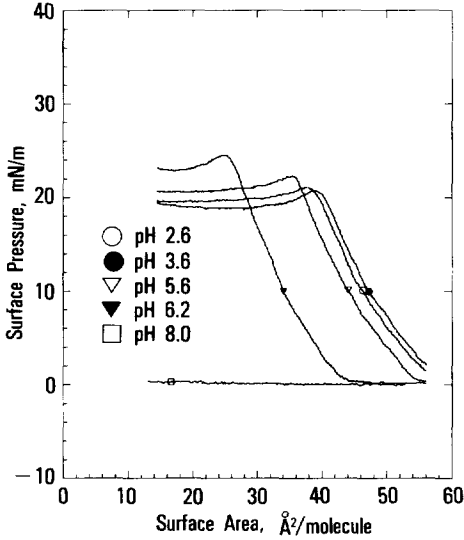


Fig. 7. pH effects on HDDA. As pH increases, the surface pressure apparently decreases.

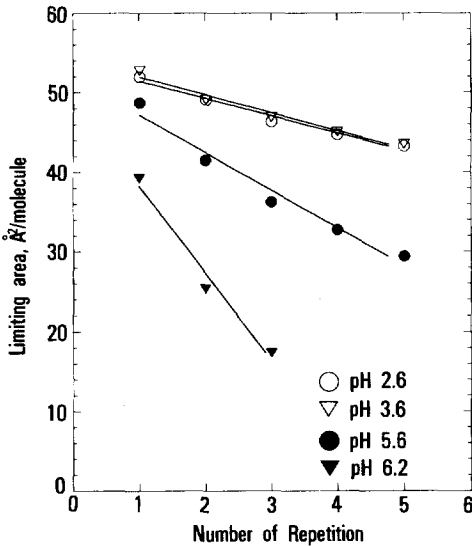


Fig. 8. The limiting area of π -A isotherms with number of repetition.

분자들의 상태이다. 간접적인 방법으로 C_s^{-1} 를 반복 실험에 적용하였다(Fig. 9). 낮은 pH에서 막의 견고성에 대한 반복효과는 미미하다. 하지만 pH 6.2에서는 상대적으로 반복에 의한 막의 표면상태 즉, 분자 배열상태가 좋아진다. 이것은 이온화에 의한

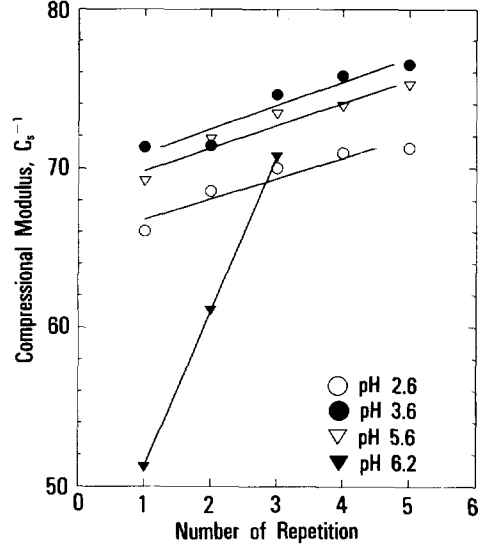


Fig. 9. The compressional modulus at limiting area with number of repetition.

물과의 친화력의 증가가 압축에 의한 막붕괴를 억제시키지 때문으로 Fig. 7에서 볼 수 있는 붕괴압의 pH에 따른 증가가 이를 뒷받침해 준다. 한편, 이 경우에 있어서 초기의 C_s^{-1} 이 다른 pH에 비하여 상대적으로 작은 것은 단분자 막의 비가역적인 손실에 의한 영향으로 생각된다. 왜냐하면 측정된 π -A 등온선 상의 분자당 면적에는 손실부분이 고려되지 않았기 때문에 측정값이 실제보다 작게 된다. 따라서 (2)식으로부터 구해지는 C_s^{-1} 도 실제보다 작게 된다. 이러한 결과는 pH 5.6인 경우에도 pH 2.6과 3.6의 관계와 비교하면 같은 맥락으로 해석될 수 있다.

이상의 비가역적 손실은 일정 표면압하(15mN/m)에서 시간에 따른 면적 변화 실험에 의해서 확인될 수 있으며, 각각의 pH에 대한 결과가 Fig. 10에 나타나 있다. 단분자막 손실의 주된 원인이 막의 붕괴에 의한 결과라면 손실속도는 어느정도까지는 시간에 따라 증가할 것이다. 왜냐하면 벌크상의 핵이 성장함에 비례하여 단분자와 접할 수 있는 부분이 커지기 때문이다. 하지만 액상으로의 용해가 그 원인이라면 시간에 따라 액상과 계면사이에 확산 장벽이 생겨 그 속도를 늦출 것이다. 이러한 가정에 결과를 해석해 보면, 액상으로의 용해가 단분자막의 손

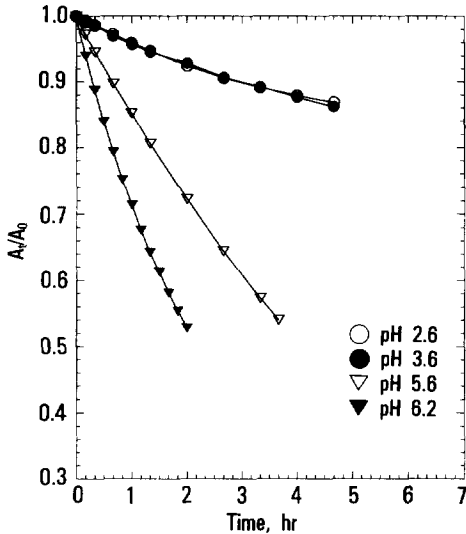


Fig.10. The change of surface area at a constant surface pressure(15mN/m) with respect to the lapse of time.

실에 크게 작용함을 알 수 있고, pH의 증가에 따라 그 속도가 증가함을 이를 반증해 준다. 단분자막의 손실에 대한 초기 40분간의 손실 속도를 pH의 함수로 Fig. 11에 보였다. 완전한 경향성을 보이지는 못했지만, 용해가 주원인임을 고려하면 S자 형태를 갖을 것이며, pH에 따른 이온화가 막의 안정성에 큰 영향을 줄을 알 수 있다.

염의 영향

염에 의한 영향은 이온가와 이온의 종류에 따라서 달라진다고 알려져 있다. 즉, 이온에 따라 단분자막이 수축되거나 팽창되는데, stearic acid에 대해서 Na^+ , K^+ 등의 1가 이온은 마이셀을 형성함에 의한 용해를 가속화시킨다. Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} 등의 2가 이온은 안정된 단분자막을 형성, LB막의 누적시 좋은 조건을 제공하고, Fe^{3+} , Al^{3+} 등의 3가 이온은 매우 낮은 압축률을 지닌 견고한 단분자 막을 형성하며, 3가 이상의 금속염을 사용하는 경우엔 LB막으로의 이전이 불가능한 것으로 알려져 있다.¹³ 하지만 염에 의한 단분자막의 상태변화에 대한 정확한 해석은 아직 내려져 있지 않다. 다만 이온화된 지방산과의 계면에서의 결합에 의해 막의 안정성 및 등

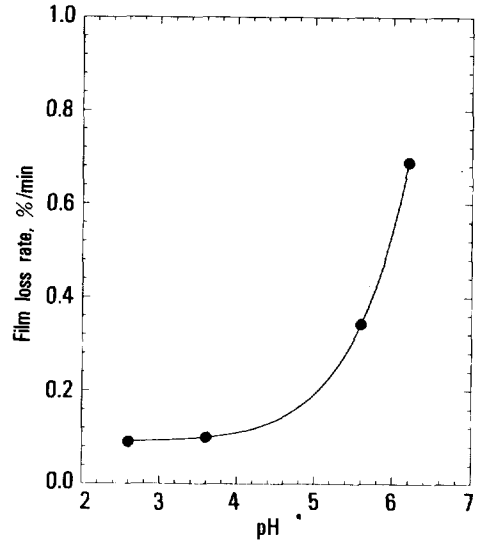


Fig.11. The effect of pH on film loss for initial 40 min.

온선의 형태에 영향을 주는 것으로 추측된다.

염이 작용하기 위해서는 계면활성물질의 이온화가 요구되므로 물질의 pK_a 와 액상의 pH가 중요하게 된다. 따라서 (3)식의 관계로부터 알 수 있듯이 pH가 pK_a 부근일 경우에는 pH의 작은 변화가 이온화에 크게 작용하지만, 두 값의 차이가 큰 영역에서는 pH 변화의 효과가 작다. 본 실험에서는 pH 2.6과 순수 액상에 대해 각각의 염농도를 10^{-5}M 로 유지하였다. Fig. 12는 pH 2.6에서의 염에 대한 실험결과로서 지방산의 이온화가 거의 없는 경우에 염의 영향이 없음을 보여준다. 이러한 결과는 반복실험에 의해서도 볼 수 있는데, Fig. 13에 보여진 분자당 표면적과 표면 압축률의 변화가 모든 경우에 큰 차이가 없다. 하지만 pH가 증가하여 지방산의 이온화가 증가하면 염에 의한 영향이 나타난다. Fig. 14는 염을 사용하지 않은 경우와 3가의 Al^{3+} 를 사용했을 때의 영향을 비교하여 나타내었다. Al^{3+} 를 사용한 경우에 첫번째 압축에서 상전이 영역이 나타났다. 이것은 분자들의 구조적인 변화 즉, HDDA와 Al^{3+} 와의 표면에서의 강한 인력으로 인해 외부의 힘에 의한 막붕괴나 용해가 일어나지 않고, 친수기를 형성하는 공액 이중 결합 부분이 일어섬으로써 palmitic acid와 같은 분자

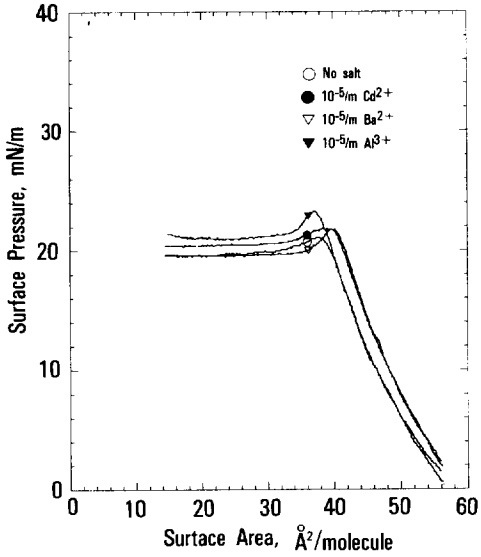


Fig.12. The effect of salt on HDDA monolayer at pH 2.6.

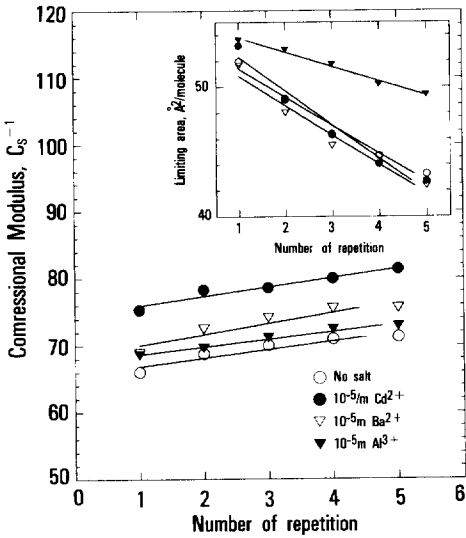


Fig.13. The effect of salt on the compressional modulus and limiting area(inset) with number of repetition at pH 2.6.

구조를 형성하는 것으로 여겨진다. 이러한 가정은 Al³⁺ 염을 사용한 경우에 있어서 장치적인 한계로 붕괴 압까지 압축하지는 못했지만, C_s⁻¹이 3번재의 반복에서 162mN/m(응축상)를 보임과 더불어 분자당 표면

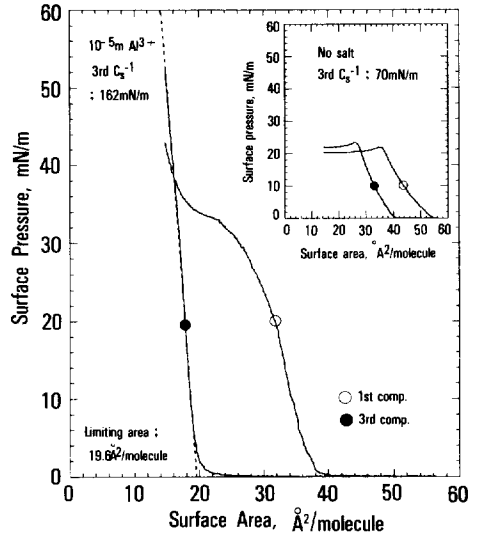


Fig.14. The effect of Al³⁺ ion on HDDA monolayer at pure water. The inset represents π -A isotherm in the case of no salt subphase.

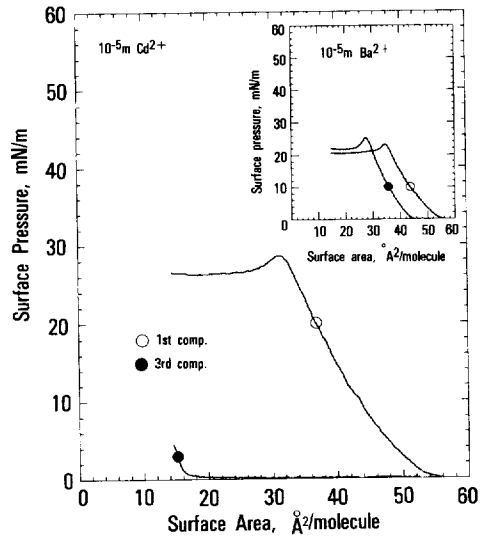


Fig.15. The effect of Cd²⁺ ion on HDDA monolayer at pure water, comparing Ba²⁺ ion(inset).

적이 19.6Å²/molecule을 나타내는 것으로부터 확인되어질 수 있다. 또한 등온선이 palmitic acid에서보다 안정한 형태를 보이는 것은 Neuman¹⁴이 제시한 표면 마이셀과 같은 안정한 표면구조를 형성함에 기인한 것으로 생각된다. 2가 염의 영향은 stearic

acid에서와는 달리 이온가만으로는 설명이 되지 않는다. Fig. 15는 2가 이온이 Cd^{2+} 와 Ba^{2+} 의 영향에 대한 결과이다. 여기서 Cd^{2+} 는 첫번의 압축에 의해서 단분자막의 안정성에 큰 영향이 나타나지 않았지만 반복에 의한 결과를 보면 용해를 가속화시켰으며, Ba^{2+} 의 경우에는 큰 영향이 없다. 즉 HDDA 단분자막에 대한 염의 영향은 이온가뿐만 아니라 염의 분자특성에 따라 변하므로 이 부분에 대한 많은 연구가 필요하다.

결 론

HDDA의 중합 및 다층의 LB막제조에 앞서 본 연구에서는 기액 계면상에서 단분자막의 안정성에 미치는 pH와 염의 영향을 검토하였다. π -A 등온선으로부터 HDDA의 단분자막 상태가 diene기가 수면과 접하고 있는 구조를 지님을 확인하였다. 이러한 결과는 palmitic acid와 비교할 때 분자당 표면적의 측정과 탄화수소 사슬 간의 인력에 의한 응집 정도의 이론적 해석으로부터 간접적으로 알 수 있다. 단분자막의 안정성에 있어서 막의 손실은 막봉괴보다는 친수기의 이온화에 의한 용해에 의해 크게 좌우되었다. 염을 사용한 경우에 Al^{3+} 는 계면에서 단분자막과 안정한 표면구조를 형성하였다. 이 때 π -A 등온선에서 보이는 상전이와 반복에 의한 재현성의 확인으로부터 diene기는 포화 탄화수소 사슬과 함께 소수기를 형성하는 구조를 갖는다. 또한 2가 염에 있어서 Ba^{2+} 는 안정성에 큰 영향이 없는 반면에, Cd^{2+} 는 단분자막의 용해를 가속화 시킴을 볼 수 있었다. 따라서 단분자막에 대한 염의 영향은 이온가와 더불어 염의 분자 특성에 따라 크게 달라짐을 알 수 있다. 이상의 결과는 HDDA의 응용을 위한 기초 연구로서 이를 바탕으로 한 양질의 LB막의 제조와 용

용가능성의 검토가 필요하다.

참 고 문 헌

1. S. T. Kowel, R. Selfridge, C. Eldering, and N. Matloff, *Thin Solid Films*, **152**, 377 (1987).
2. M. Sugi, *Thin Solid Films*, **152**, 305 (1987).
3. H. Ringsdorf and H. Schupp, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A15**, 1015 (1981).
4. A. Laschewsky and H. Ringsdorf, *Macromolecules*, **21**, 1936 (1988).
5. G. Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", pp. 73-76, Plenum Press, New York, 1990.
6. K. Dorn, R. T. Klingbiel, D. P. Specht, and P. N. Tyminski, and H. Ringsdorf, and D. P. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1627 (1984).
7. J. Mingins and N. F. Owens, *Thin Solid Films*, **152**, 9 (1987).
8. A. Müller, *Proc. Roy. Soc.*, **114**, 542 (1927).
9. T. S. Wiedmann and K. R. Fordan, *Langmuir*, **7**, 318 (1991).
10. J. T. Davies and E. K. Rideal, "Interfacial Phenomena", p. 265, 2nd Ed., Academic Press, New York, 1963.
11. S. Xu, K. Miyano and B. M. Abraham, *J. Colloid Interface Sci.*, **89**, 581 (1982).
12. G. L. Gaines, "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interface", pp. 193-199, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.
13. Reference 5. pp. 33-35.
14. R. D. Neuman, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 161 (1975).