J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 32, No. 4. December, 2015. 789~794
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2015.32.4.789

스테아르산과 인지질 혼합물의 농도변화에 대한 유기초박막의 안정성에 관한 연구

박근호†

창원대학교 화공시스템공학과

(2015년 11월 13일 접수; 2015년 12월 28일 수정; 2015년 12월 30일 채택)

A Study on the Stability of Ultra-Thin Film Mixed with Stearic Acid and Phospholipid

Keun-Ho Park†

†*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University*

(Received November 13, 2015; Revised December 28, 2015; Accepted December 30, 2015)

요 약 : 스테아르산과 인지질혼합물의 농도변화에 띠르는 유기초박막에 대한 안정성을 조사하였다. 스테아르산과 인지질 혼합물 유기초박막은 ITO glass에 LB법을 사용하여 제막하였다. 전기화학적 특성은 $NaClO_4$ 용액에서 3 전극 시스템으로 순환전압전류법을 사용하여 초기 1650 mV에서 최종 퍼텐셜 -1350 mV 까지 측정하였다. 그 결과 스테아르산과 인지질의 혼합물 유기초막은 순환전압전류도표로부터 산화전류로 인한 비가역공정으로 나타났다. 스테아르산과 인지질혼합물 LB막(몰비 1:1, 1:2, 1:3)에서 확산계수(*D*)는 0.01 N $NaClO_4$에서 각각 $1.4x10^{-3}$, $1.7x10^{-3}$ 및 $1.6x10^{-3}$ (cm^2/s)로 산출되었다.

주제어 : 스테아르산-인지질(DMPC) 혼합막, LB법, 산화전류, 순환전압전류법, 확산계수

Abstract : In this study, we investigated the stability with respect to the Langmuir-Blodgett (LB) monolayer films of stearic acid and phospholipid(L-α-dimyristoylphosphatidyl choline, DMPC) mixture. LB films of stearic acid and DMPC monolayer were deposited by the LB method on the indium tin oxide(ITO) glass. The electrochemical properties measured by cyclic voltammetry with three-electrode system in 0.05 N $NaClO_4$ solution, -0.3 V initial, 1650 mV switching potential and -1350 mV final potential. As a result, monolayer LB films of stearic acid and phospholipid mixture was appeared on irreversible process caused by the oxidation current from the cyclic voltammogram. Diffusion coefficient (*D*) of stearic acid and DMPC mixture(molar ratio 1:1, 1:2, 1:3) was calculated $1.4x10^{-3}$, $1.7x10^{-3}$ and $1.6x10^{-3}$ (cm^2/s) in 0.05 N $NaClO_4$ solution, respectively.

Keywords : stearic acid-phospholipid mixture, Langmuir-Blodgett(LB) film, oxidation current, cyclic voltammetry, Diffusion coefficient

†Corresponding author
(E-mail: khopark@changwon.ac.kr

1. 서 론

유기 초박막은 광학소재, 전자소자 및 바이오 센서로의 운용 가능성 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.[1-4] 기능성 유기소재들은 구성분자들의 화학적 구조를 설계하고 합성함으로써 다양한 기능을 부여하거나 조절하는 것이 가능하고, 신소재로서 무한한 가능성을 지니고 있다[5,6].

본 연구에서는 포화지방산 중의 하나로서 윤활제, 결착제, 소포제, 착향료, 피막제, 광택제 등에 사용되는 스테아르산은 소수기들 간에 회합체를 형성하기 쉬우므로 인지질을 삽입시켜 소수기의 회합체 형성을 억제시키고자 하였다[7-10]. LB막을 제조하기 위하여 스테아르산과 인지질인 DMPC를 혼합하여 수면상에 전개시켜 제막하였으며, 분자상호간 회합의 방지 효과를 알아보기 위하여 LB 초막박의 전기화학적 특성을 순환전류전압법으로 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. LB 혼합 단분자막의 제조

본 연구에 사용한 스테아르산, 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 스테아르산-DMPC 혼합액을 수면 상에 전개시킨다. 20분간 방치하여 용매를 완전히 휘발 시킨 후 베리어의 표면 압력을 40 mN/m로 일정하게 고정시키고, 디퍼(dipper)의 속도를 5 mm/min로 Y-type의 단분자막을 제막하였다. 스테아르산과 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 초기 1650 mV에서 최종 퍼텐셜 -1350 mV 까지 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 0.01 N과 0.05 N $NaClO_4$에 대하여 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 스테아르산과 인지질(DMPC)혼합 LB막의 전기화학적 특성

Fig. 1은 전해질 0.05 N $NaClO_4$ 용액에서 ITO 유리기판에 스테아르산과 인지질(DMPC) 몰비 1:1에서 단분자 LB막의 주사속도에 따른 순환전류전압 곡선의 산화반응을 주사속도의 변화에 대한 것을 나타내었다.

스테아르산과 인지질혼합 LB막을 초기전압 -300 mV에서 시작하여 1650 mV까지 산화 시켰다가 -1350 mV까지 환원시켜 다시 초기전압으로 산화시켜 측정하였다.

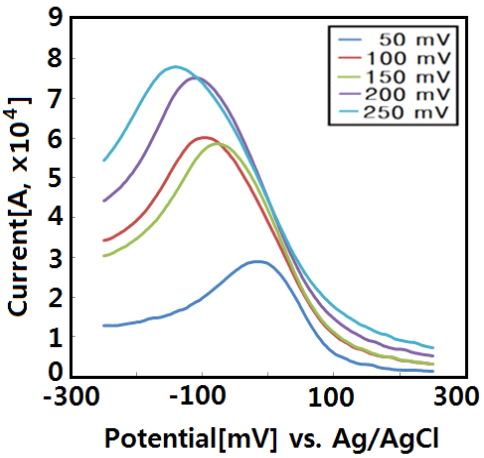


Fig. 1. Cyclic voltammogram for monolayer stearic acid-DMPC mixture (molar ratio 1:1) LB films on an ITO electrode in 0.05 N $NaClO_4$ solution.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 주사속도가 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s의 증가에 따라 임계 산화 전류가 각각 $2.925\text{x}10^{-4}$ A, $5.85\text{x}10^{-4}$ A, $6.03\text{x}10^{-4}$ A, $7.515\text{x}10^{-4}$ A, $7.785\text{x}10^{-4}$ A로

전류값이 나타났다.

Fig. 2는 전해질 0.05 N 농도의 $NaClO_4$ 용액에 주사속도 50, 100, 150, 200, 250 mV/s에서의 스테아르산과 인지질 DMPC의 혼합비 1:2 단분자막의 순환전류전압곡선을 나타내었다. 주사속도를 50, 100, 150, 200, 250 mV/s로 증가함에 따라 임계 산화 전류가 각각 $5.23x10^{-4}$ A, $7.87x10^{-4}$ A, $8.75x10^{-4}$ A, $9.16x10^{-4}$ A, $9.17x10^{-4}$로 전류값이 증가하는 것을 볼 수 있다.

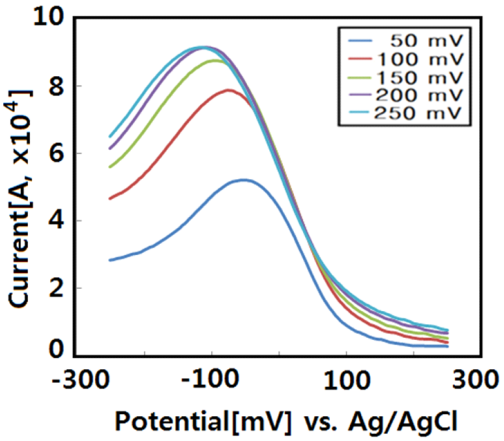


Fig. 2. Cyclic voltammogram for monolayer S.A.-DMPC mixture (molar ratio 1:2) LB films on an ITO electrode in 0.05 N $NaClO_4$ solution.

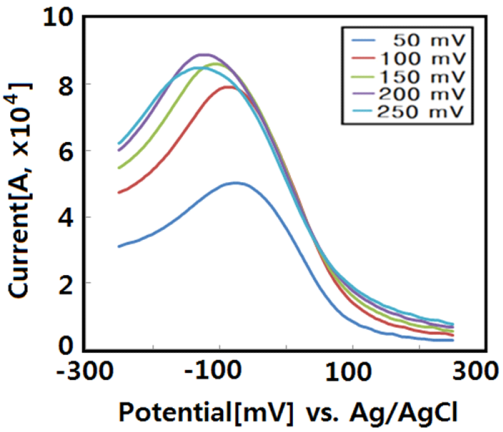


Fig. 3. Cyclic voltammogram for monolayer S.A.-DMPC mixture (molar ratio 1:3) LB films on an ITO electrode in 0.05 N $NaClO_4$ solution.

Fig. 3은 동일 농도의 $NaClO_4$ 전해질용액에 동일 주사속도에서의 스테아르산과 인지질 DMPC의 혼합 몰비 1:3 단분자막의 순환전류전압곡선을 나타내었다. 주사속도를 50, 100, 150, 200, 250 mV/s로 증가함에 따라 임계 산화 전류가 각각 $5.03x10^{-4}$ A, $7.92x10^{-4}$ A, $8.60x10^{-4}$ A, $8.89x10^{-4}$ A, $8.50x10^{-4}$로 전류값이 대체적으로 증가하는 것을 볼 수 있다.

따라서 스테아르산과 DMPC 혼합 LB 단분자막에 대한 전기화학적 특성은 비가역적인 산화반응으로 나타났다. 비가역적인 반응으로 전류 i는 식(1)에 의해 표시된다. 그리고 곡선의 극대 값을 가지는 X_{irrev}=0.4958 이라고 가정하면 피크전류는

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

여기서 αn_a는 (2)식에 의해서 구할 수가 있다 [11,12].

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

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

확산계수(D)는 i_p를 주사속도 $\upsilon^{1/2}$에 대해 도시하여 그 기울기 값으로부터 구하였다. 그리고 전자 1개가 LB막 물질에 분자 하나에 전달하여 n=1이라고 가정하여 계산하였고[13,14], 위 식을 이용하여 계산한 확산계수는 전해질의 농도에 대하여 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다.

Table 1, Table 2에서 보는 바와 같이 몰비가 1:1일 경우가 1:2나 1:3일 때보다도 확산계수가 더 작음을 알 수 있으며, 이는 인지질의 도입으로 회합체 형성이 차단되는 것으로 생각된다. 그러나 본 연구의 범위 내에서는 인지질의 도입량이 너무 많은 것 보다 적적량의 인지질의 도입이 적합한 것을 알 수 있다. S.A.-DMPC의 몰비가 전해질의 변화와 관계없이 1:1의 경우가 가장 좋음을 알 수 있다.

Table 1. Diffusion coefficient (D) for the LB Film of Stearic Acid(S.A.) and DMPC Mixture in 0.01 N $NaClO_4$ Solution

S.A. : DMPC (molar ratio)	Average $\alpha n_a \times 10^6$	D [$cm^2s^{-1} \times 10^3$]
1 : 1	2.1	8.6
1 : 2	2.3	9.4
1 : 3	2.9	12.0

Table 2. Diffusion coefficient (D) for the LB Film of Stearic Acid(S.A.) and DMPC Mixture in 0.05 N $NaClO_4$ Solution

S.A. : DMPC (molar ratio)	Average $\alpha n_a \times 10^6$	D [$cm^2s^{-1} \times 10^3$]
1 : 1	8.5	1.4
1 : 2	10.3	1.7
1 : 3	9.7	1.6

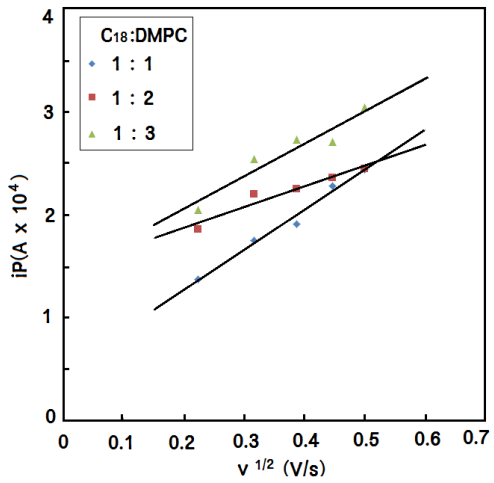


Fig. 4. Plot of i_p vs $\nu^{1/2}$ of S.A.-DMPC mixture LB films(0.01 N $NaClO_4$).

Fig. 4와 Fig. 5는 스테아르산-DMPC 혼합 LB 막의 i_p를 주사속도 $v^{1/2}$에 대한 그래프를 나타낸 것이다. 혼합물 LB 막에 대하여 각각 0.01 N과 0.05 N $NaClO_4$ 전해질에서 주사속도 50~250 mV/s에 대한 최대값을 그래프로 그린 것으로 그래프의 기울기는 점점 증가하는 것을 알 수 있었다.

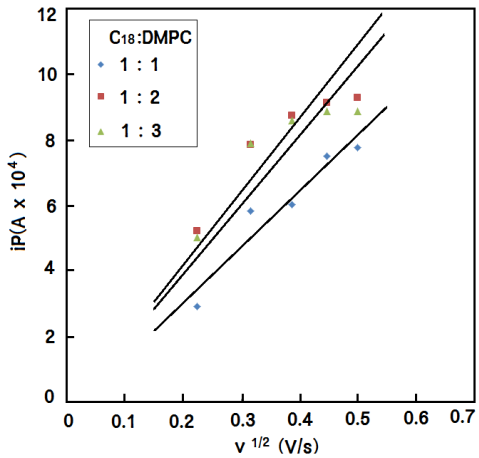


Fig. 5. Plot of i_p vs $\nu^{1/2}$ of S.A.-DMPC mixture LB films(0.05 N $NaClO_4$).

3.2. AFM의 측정

Fig. 6은 ITO유리 기판에 스테아르산-DMPC의 시료들을 각각 전개하여 유기초박막으로 제막한 LB막의 표면을 AFM으로 관찰한 것인데 제막된 유기초박막의 표면을 보면 수직거리는 모두 10 nm정도로 스테아르산의 농도에 비례함을 볼 수 있다[15,16].

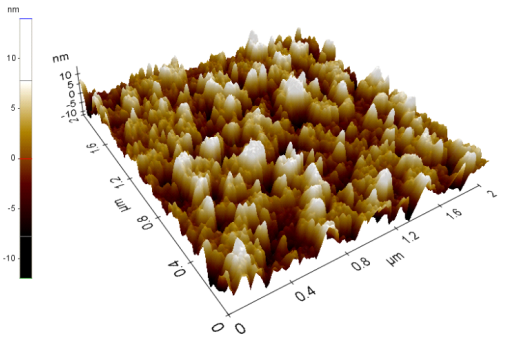
일반적으로 스테아르산의 농도가 적정 수준이라야 제막하기가 용이하며, 이를 위해 전개되어지는 인지질의 양이 많아지면 막의 응집이 더 적게 나타난 것으로 생각된다.

4. 결 론

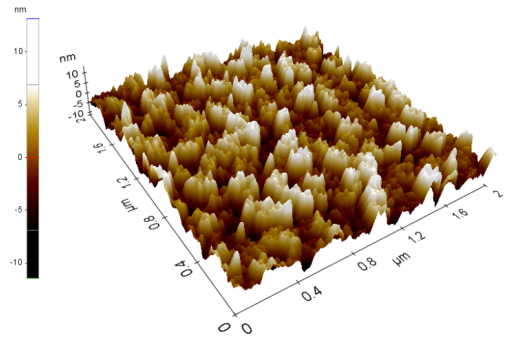
수면상에 스테아르산-DMPC 혼합물을 사용하여 LB막을 제막하여 유기초박막의 안정성과 표면의 거칠기를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 스테아르산-인지질 LB 혼합 단분자막은 비가역적 공정인 산화반응으로 나타났다.
2. 본 연구의 범위 내에서 유기초박막은 스테아르산-인지질의 몰비가 적으면, 확산계수(D)는 감소하므로 단분자층 유기초박막의 안정성은 증가함을 알 수 있다.
3. 스테아르산 LB막의 확산계수(D)를 산출한 결

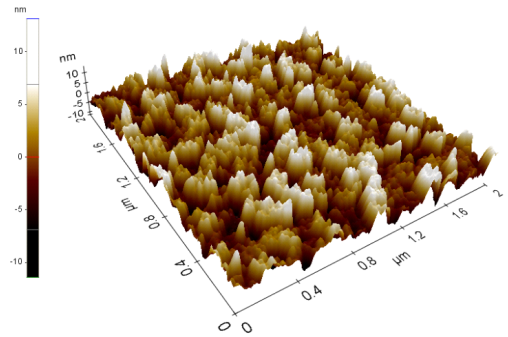
과 전해질 0.01 N에서 몰비 1:1, 1:2 및 1:3 순으로 각각 $8.6x10^{-3}$, $9.4x10^{-3}$ 및 $12.0x10^{-3}$ (cm^2/s)을 얻었으며, 전해질 0.05 N에서는 몰비 1:1, 1:2 및 1:3 순으로 $1.4x10^{-3}$, $1.7x10^{-3}$ 및 $1.6x10^{-3}$ (cm^2/s)을 각각 얻었다.



(a) 1:1



(b) 1:2



(c) 1:3

Fig. 6. AFM image of S.A.-DMPC LB films.

감사의 글

"이 논문은 2015~2016년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임"

References

1. J. M. Ouyang, Z. M. Zhang, C. X. Huang, X. Q. Yao, H, Y, Liu, and X. M. Hu, Properties of mixed monolayer and LB films of chiral amino acid porphyrin, *Colloids and Surfaces,* **175,** 99 (2000).
2. David J. Lestage, Min Yu, and Marek W. Urban, Stimuli-Responsive Surfactant/Phospholipid Stabilized Colloidal Dispersions and Their Film Formation, *Biomacromolecules*, **6**, 1561 (2005).
3. S. Garcia-Manyes, G. Oncins, and F. Sanz, Effect of Ion-Binding and Chemical Phospholipid Structure on the Nanomechanics of Lipid Bilayers Studied by Force Spectroscopy, *Biophysical Journal*, **89**, 1812 (2005).
4. A. Mangiarotti, B. Caruso, and N. Wilke, Phase coexistence in films composed of DLPC and DPPC: A comparison between different model membrane systems, *Biochimica et Biophysica Acta*, **1838,** 1823 (2014).
5. Rakesh K. Pandey, K. A. Suresh, and V. Lakshminarayanan, Electron transfer studies on cholesterol LB films assembled on thiophenol and 2-naphthalenethiol self-assembled monolayers, *J. Coll. Inter. Sci.* **315,** 528 (2007).
6. 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).
7. 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).

8. Y. H. Chung and W. S. Lee, The Capacitance Properties of DLPC Liquid Membrance Fabricated by LB Method, *J. KIEEME*, **11(8)**, 628 (1998).
9. 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).
10. S. H. Choi, T. C. Son, J. Y. Song, and K. H. Park, Electrochemical Properties of Organic Ultra Thin Films of Fatty Acid and Phospholipid Mixture, *J. Kor. Oil Chem. Soc.,* **23(2)**, 137 (2006).
11. J. M. Ko and H. C. Park, Principles and Applications of Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tech.*, **10** 519 (1999).
12. D. S. Park, Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tech.*, **14,** 356 (2003).
13. 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).
14. 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).
15. 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).
16. S. Garcia-Manyes, G. Oncins, and F. Sanz, Effect of pH and ionic strength on phospholipid nanomechanics and on deposition process onto hydrophilic surfaces measured by AFM, *Electrochimica Acta*, **51**, 5029 (2006).