

이차원 구조를 갖는 Polystyrene의 합성

신재섭

충북대학교 자연과학대학 화학과

(1998년 11월 24일 접수)

Synthesis of Two Dimensional Polystyrene Network

Jae Sup Shin

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

e-mail : jsshin@trut.chungbuk.ac.kr

(Received November 24, 1998)

요약: 콜레스테롤을 갖는 계면활성제를 styrene 및 divinylbenzene과 함께 물 속에서 ultrasonic processor를 이용하여 분산시켜 vesicle 용액을 형성한 다음, 이 용액 내의 물을 증발시켜, 분자들이 규칙적으로 배열된 분자 다층 구조를 갖는 막을 합성하였다. 이 막에 들어 있는 styrene과 divinylbenzene을 광중합하여, crosslinked polystyrene이 계면활성제로 이루어진 소수성 층에 들어 있는 분자 다층 구조를 합성하였다. 중합이 끝난 후 유기 용매를 사용하여 계면활성제를 추출하여 이차원적인 구조를 갖는 얇은 박막 층으로 이루어진 polystyrene 막을 합성하였다. 형성된 이차원 구조를 갖는 polystyrene 막의 인장강도와 신장률 등을 측정하였다.

ABSTRACT: Cholesterol-containing surfactant was ultrasonicated with styrene and divinylbenzene in water to form a vesicle solution. This vesicle solution was dried to construct a membrane which had a molecular multilayer structure. The styrene and the divinylbenzene which stayed in this membrane were polymerized with photoinitiation, and then surfactant was extracted by organic solvent. Tensile strength and elongation of the two dimensional polymer network were measured.

Keywords: multilayer, cholesterol, vesicle.

서론

Vesicle은 이분자 층으로 이루어진 구형의 막 내부에 물이 들어 있는 구형의 공간을 가진 구조를 하고 있다. 이러한 vesicle에 관한 연구는 처음에는 단순히 생체 막의 model system으로 출발하였으나^{1,2} vesicle이 가지고 있는 독특한 구조, 즉 내부에 막으로 격리된 물로 채워진 공간을 갖는 구조 때문에 광범위한 분야에 응용되기 시작했다. 예를 들어 drug carrier system,¹ photochemical solar energy conversion system,^{3,4} reactivity control system,⁵⁻⁷ controlled release system⁸⁻¹⁰ 등 매우 많은 분야에 응용이 시도되었다.

Cho 등은 콜레스테롤을 함유하는 계면활성제를 합

성하여 vesicle을 형성시켰다.¹¹ 이러한 콜레스테롤을 함유하는 vesicle을 형성하게 된 동기는 자연의 생체 막들이 콜레스테롤을 많이 함유하고 있다는 사실로부터이다. 이렇게 형성된 vesicle들은 매우 안정함이 밝혀졌다.¹² 그리고 이 콜레스테롤을 갖는 계면활성제들 중에는 물에 분산되었을 때 giant helical superstructure를 갖는 것이 있음이 보여졌다.¹³ 이러한 구조는 전자 현미경이 아닌 일반 현미경으로도 관찰이 가능하다.

Cho 등은 콜레스테롤을 함유하는 여러 가지 종류의 vesicle들을 합성하여 콜레스테롤을 추출하는데 이용하려는 시도를 하였다.¹⁴⁻¹⁶ 콜레스테롤은 인간의 핏줄 속에 축적되어 고혈압과 같은 성인병의 주요 원

인이 되고 있으므로, 이러한 vesicle들이 고혈압과 같은 병의 치료제를 개발하는데 좋은 model system이 될 수 있을 것이다.

우리는 콜레스테롤을 갖는 계면활성제들을 이용하여 분자 다층 구조를 형성시켰다.¹⁷⁻¹⁹ 이러한 균일한 분자 다층 구조를 합성하는 기술은 여러 방면에 응용이 가능하다.²⁰⁻²²

본 연구에서는 콜레스테롤 기를 갖는 계면활성제를 ultrasonic processor를 이용하여 물 속에 분산시켜 vesicle 용액을 형성시킨 후, 이것을 건조시켜 분자 다층 구조를 갖는 막을 합성하였다. 이 과정을 진행하기 전에 styrene과 divinylbenzene을 함께 넣어 분자 다층 구조를 갖는 막을 형성시키면 물 층 사이 사이의 소수성 층에 단량체들이 자리하게 된다. 이 상태에서 중합을 시키면 매우 얇은 층으로 이루어진 고분자 박막들이 형성되게 된다. 고분자가 형성된 후에 계면활성제들을 유기 용매로 추출해내면 이차원적 구조를 갖는 박막들이 무수히 겹쳐있는 막이 형성된다. 형성된 막의 물성을 살펴보았는데 인장강도, 신장률 등을 측정하였다.

실 험

시약 및 기기. 본 실험에 사용된 콜레스테롤, 6-bromohexanoic acid, 11-bromoundecanoic acid, *N,N*-dimethylethanolamine는 Aldrich 제품을 사용하였다. Infrared spectrophotometer는 Perkin-Elmer X 98을, nuclear magnetic resonance spectrometer는 Varian EM 360 L을, X-ray diffractometer는 Scitag XDS-2000을, ultrasonic processor는 Cole-Parmer 4710 250 W를 사용하였다.

[{(Cholesteryl)oxy}carbonyl)methyl][2-hydroxyethyl]dimethylammonium chloride (CHODAHE)의 합성. 이미 보고된 방법을 이용하여 cholesteryl chloroacetate와 *N,N*-dimethylethanolamine으로부터 합성하였다 (yield 62%, mp 137-139 °C).¹⁹

NMR (CDCl₃) δ 0.8-2.4 (m, 41 H), 3.6 (s, 6 H, N-CH₃), 3.4-3.8 (m, 4 H, CH₂-O, CH-O, O-H), 4.2-4.3 (m, 2 H, N-CH₂), 5.0 (s, 2 H, N-CH₂-CO), 5.4 (m, 1 H, CH=C).

[5-{(Cholesteryl)oxy}carbonyl)pentyl][2-hydroxy-

ethyl]dimethylammonium bromide(CHODAHE-5)의 합성. 이미 보고된 방법을 이용하여, 콜레스테롤과 6-bromohexanoic acid를 반응시켜 cholesteryl 6-bromohexanoate (CHOBHE)을 합성한 다음, 합성한 CHOBHE와 *N,N*-dimethylethanolamine을 반응시켜 CHODAHE-5를 합성하였다 (yield 53%, mp 141-143 °C).¹⁹

NMR (CDCl₃) δ 0.8-2.4 (m, 49 H), 3.6 (s, 6 H, N-CH₃), 3.4-3.8 (m, 4 H, CH₂-O, CH-O, O-H), 4.2-4.3 (m, 4 H, N-CH₂), 5.4 (m, 1 H, CH=C).

[10-{(Cholesteryl)oxy}carbonyl)decyl][2-hydroxyethyl]dimethylammonium bromide (CHODAHE-10)의 합성. 이미 보고된 방법을 이용하여 cholesteryl 11-bromoundecanoate와 *N,N*-dimethylethanolamine으로부터 합성하였다 (yield 53%, mp 146-148 °C).¹⁸

NMR (CDCl₃) δ 0.8-2.4 (m, 59 H), 3.6 (s, 6 H, N-CH₃), 3.4-3.8 (m, 4 H, CH₂-O, CH-O, O-H), 4.2-4.3 (m, 4 H, N-CH₂), 5.4 (m, 1 H, CH=C).

Cast Film을 이용한 분자 다층 구조의 형성. 합성한 CHODAHE-10 70.0 mg (9.68×10^{-5} mole)과 styrene 20.0 mg (1.92×10^{-4} mole)과 divinylbenzene 2.5 mg (1.92×10^{-5} mole)을 1.5 mL의 증류수에 넣고 ultrasonic processor를 이용하여 분산시켜 vesicle 용액을 형성하였다. 이 용액을 수평으로 놓인 유리판 위에서 물을 증발시켜 막을 형성시켰다. 증발시키기 위한 장치는 다음과 같이 하였다. 먼저 폴리에스테르 필름을 가로 세로 2 cm 되게 정사각형 모양으로 자르고 안쪽 부분도 역시 정사각형 모양으로 잘라내어 용액을 떨어뜨렸을 때 이 용액이 옆으로 흐르지 않게 하는 장애물 역할을 하게 하였다. 그런 다음 이 폴리에스테르 필름의 밑에 fluorocarbon으로 이루어진 막 (Fluoro pore Fp-010 : Sumitomo Electric 사)을 깔아 vesicle 용액을 증발시킨 후에 형성된 막을 쉽게 떼어 낼 수 있게 하였다. Vesicle 용액의 건조는 상온에서 48시간 동안 먼지가 들어가지 않게 공기와의 직접 접촉을 최대한 피하면서 실시하였다.

인장강도나 신장율을 측정하기 위한 시료는 가로 5 cm, 세로 1 cm로 하여 형성시켰다.

CHODAHE-5나 CHODAHE의 경우에도

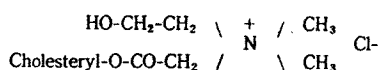
CHODAHE-10의 경우와 같은 방법으로 분자 다중 구조를 형성하였다. 이 때 사용한 계면활성제 (CHODAHE-5, CHODAHE)의 몰수와 단량체 (TDEGDA)의 몰수는 항상 같은 비로 사용하였다.

중합 반응. 앞에서 형성된 막을 상온의 질소 기체 하에서 200 W mercury lamp를 이용해 4시간 동안 중합 반응을 실시하였다.

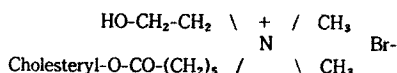
이차원적 구조를 갖는 고분자 막의 합성. 앞에서 형성된 고분자 막에서 이 막의 형성에 지지체로 사용되었던 계면활성제들을 메탄올을 이용하여 추출해 내었다. 과량의 메탄올에 형성된 cast film을 넣고 나서 3시간정도 놓아 둔 후에 새로운 메탄올로 교환해주는 과정을 7번 반복하였다.

삼차원 구조를 갖는 고분자 막의 합성. 두 개의 quartz판 사이에 styrene과 divinylbenzene만을 넣은 후 UV를 이용해 중합하였다.

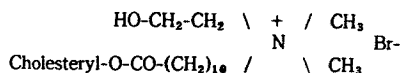
이차원 구조를 갖는 고분자 막의 물성 측정. 인장 강도와 신장율은 Hounsfield H5000M을 이용하여 측정하였다. 시편은 5×40 mm의 크기로 만들었으며, 두께는 이차원 구조를 갖는 고분자 막의 경우 30-40 μm 이었으며 삼차원 구조를 갖는 고분자 막의 경우 100-150 μm 이었다. 인장강도와 신장율을 측정하기 위하여 잡아당기는 속도는 5 mm/min이었다.



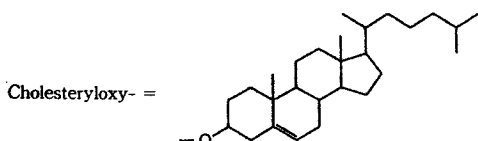
**[((Cholesteryloxy)carbonyl)methyl][2-hydroxyethyl]
dimethylammonium chloride (CHODAHE)**



[5-((Cholesteryloxy)carbonyl)pentyl][2-hydroxyethyl] dimethylammonium bromide (CHODAHE-5)



[10-((Cholesteryloxy)carbonyl)decyl][2-hydroxyethyl] dimethylammonium bromide (CHODAHE-10)



결과 및 고찰

계면활성제를 물 속에서 ultrasonic processor를 이용하여 분산시켜 vesicle 용액을 형성시킨 후, 이것을 건조시키면 계면활성제들이 일정한 층을 이루며 배열되어 있는 cast film을 합성할 수 있다.¹⁷ 이러한 구조는 분자 다층 구조를 하고 있으므로 이렇게 분자들이 규칙적으로 배열된 구조는 우리에게 이차원적인 공간을 제공한다. 본 실험에서는 콜레스테롤을 갖는 계면활성제를 이용하여 cast film을 형성시켰으며 이 막의 각 층 부분을 이차원적인 중합 공간으로 사용하여 얇은 박막이 층층이 쌓여 있는 고분자 막을 합성하였다. 이러한 막을 합성하기 위해서는 cast film을 형성시키기 전에 styrene과 divinylbenzene을 계면활성제와 함께 넣어 cast film을 형성시켰다. 이렇게 하면 계면활성제들로 이루어진 각 층의 소수성 부분에 단량체들이 자리하게 되며 이 단량체들을 UV를 이용하여 중합시키면 이차원적인 구조를 갖는 고분자 막이 형성된다. 중합이 끝난 후에 계면활성제들을 유기 용매로 추출해내면 이차원적인 구조를 갖는 얇은 박막들이 무수히 겹쳐있는 막이 형성된다. 본 실험에서는 계면활성제로는 CHODAHE, CHODAHE-5, CHODAHE-10을 합성하여 사용하였으며, 단량체로는 styrene과 가교 결합이 가능한 divinylbenzene을 사용하였다. 고분자 얇은 박막의 합성과정을 Fig. 1에 나타내었다.

본 실험에서 형성된 cast film들은 필름 내의 분자들이 단순한 분자간의 힘만으로 지탱되고 있음에도 불구하고 손으로 구부려 보면 약간의 유연성과 장력을 갖고 있다. 형성된 cast film의 내부에 분자들의 배열된 상태를 X-ray diffractometer를 이용하여 살펴해보았더니 매우 규칙적인 분자 다층 구조를 하고 있음을 알 수 있었다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2의 결과를 살펴보면 CHODAHE-10을 사용했을 경우가 다른 두 가지 계면활성제를 사용했을 때보다 훨씬 더 잘 배열된 분자 다층 구조를 형성함을 알 수 있었다. X-ray diffractometer의 결과로부터 Bragg law인 $n\lambda = 2d \sin \theta$ 를 이용하여 λ 는 1.54060 Å 이므로 cast film 내의 각 층의 간격을 구해보았다. 그 결과가 Table 1에 나타나 있다.

Fig. 2와 Table 1의 결과로부터 cast film 내의 각

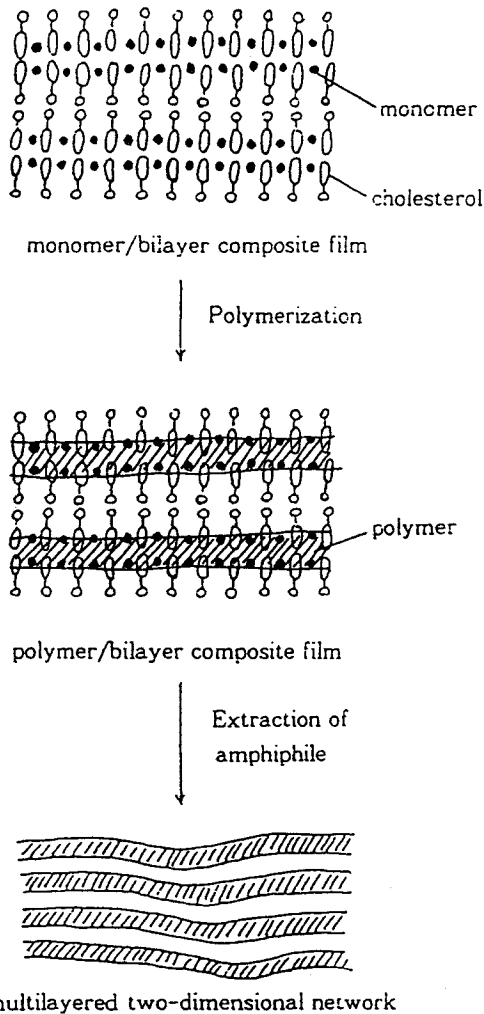


Figure 1. Schematic illustration of template synthesis of a multilayered two-dimensional polymer network.

층의 간격은 spacer로 사용된 methylene 기의 탄소수에 따라 변함을 알 수 있었다. 즉 탄소수가 5개 감소함에 따라 각 층간의 간격은 대략 3 Å 정도가 감소되었다. 또한 중합 전과 중합 후의 각 층 사이 간격의 차이는 거의 없었으며 규칙성에도 거의 차이가 없었다. 이 결과로부터 cast film 내의 계면활성제로 이루어진 층 사이에 있는 단량체의 중합 반응이 cast film의 분자 배열이나 배열 간격에 별 영향이 없음을 알 수 있었다.

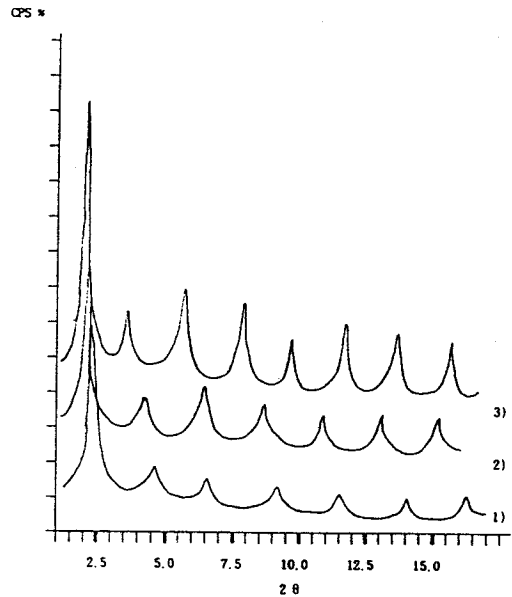


Figure 2. X-ray reflectivity scans of multilayer after polymerization. 1) CHODAHE + polystyrene, 2) CHODAHE-5 + polystyrene, 3) CHODAHE-10 + polystyrene.

Table 1. The Long Spacing of the Cast Film

surfactant	long spacing (Å)	
	before polymerization	after polymerization
CHODAHE	38.1	37.6
CHODAHE-5	41.5	40.9
CHODAHE-10	44.3	44.0

형성된 cast film을 가지고 중합 반응을 한 후, 중합 반응이 잘 일어났는가를 확인하기 위하여 IR 스펙트럼을 찍어 보았다. IR 스펙트럼에서 1630 cm^{-1} 에서의 비닐 기에 의한 흡수가 중합 반응 후에 거의 사라졌다.

유기 용매로 계면활성제를 추출해내고 나서 남은 고분자 막의 크기는 두께의 경우에 43% 감소하였으며 표면의 면적은 15% 감소하였다. 유기 용매로 계면활성제를 추출해내고 나서 남은 고분자 막의 IR 스펙트럼은 styrene과 divinylbenzene으로부터 직접 합성한 삼차원 구조를 갖는 고분자의 IR 스펙트럼과 일치하였다. 또한 원소 분석을 해본 결과 C: 92.0, H: 7.93, N: 0.03이었다. 이 값은 이론치인 C: 92.3,

Table 2. Mechanical Properties of Two- and Three-dimensional Polymers

polymer	surfactant	tensile strength (kg/mm ²)	ultimate elongation (%)
2D	CHODAHE	4.4	2.4
	CHODAHE-5	5.0	3.3
	CHODAHE-10	5.3	3.6
3D		3.1	2.0

H:7.74 와 비교해 볼 때 거의 잘 맞는다고 할 수 있으며 질소가 거의 측정되지 않았다는 것은 유기 용매에 의한 계면활성제의 추출이 거의 완전하게 이루어졌음을 말해준다.

본 실험에서 형성된 이차원 구조를 갖는 고분자 막을 가지고 인장강도와 신장율을 측정한 결과가 Table 2에 나타나 있다. 이 결과를 삼차원 구조를 갖는 고분자와 비교하기 위하여 삼차원 구조를 갖는 고분자 막을 가지고 측정한 결과도 함께 Table 2에 나타내었다.

Table 2의 결과를 살펴보면, 인장강도의 경우 이차원 구조를 갖는 고분자 막이 삼차원 구조를 갖는 고분자 막에 비해 50-70% 정도 더 컸으며, 신장율의 경우에는 이차원 구조를 갖는 고분자 막이 삼차원 구조를 갖는 고분자 막에 비해 20-80% 정도 더 컸다. 이 결과는 이차원 구조를 갖는 고분자 막의 경우에 고분자의 분자 배열이 막과 평행하게 배열되어 있기 때문으로 생각된다. 이러한 현상은 실을 만드는 과정 중의 연신 과정 후 실의 내부에서 일어나는 분자 배열 변화와 비슷하며 연신 후에 실의 인장강도는 커진다.

사용된 세 가지 계면활성제들의 경우에 형성된 고분자 막들의 인장강도를 비교해 보면 CHODAHE-10을 사용했을 경우가 가장 우수한 인장 강도를 나타내었다. 이것은 CHODAHE-10의 경우가 다른 두 가지 계면활성제를 사용했을 때보다 훨씬 더 잘 배열된 분자 다층 구조를 형성하기 때문이다. X-ray diffractometer를 이용해 규칙성을 측정해 본 결과도 CHODAHE-10의 경우가 가장 잘 규칙적으로 배열된 결과를 보여주었다. 이것은 탄소수 10개의 methylene 기가 spacer로 작용해서 콜레스테롤기의 배열을 잘 도와주는 것으로 판단된다.

결론

콜레스테롤을 갖는 계면활성제인 CHODAHE, CHODAHE-5, CHODAHE-10을 합성하고, 이 계면활성제를 styrene 및 divinylbenzene과 함께 ultrasonic processor를 이용하여 물 속에 분산시켜 vesicle 용액을 형성한 다음, 이 용액을 건조하여 분자들이 규칙적으로 배열된 분자 다층 구조를 갖는 막을 합성하였다. 이 막에 들어 있는 단량체들을 UV를 이용하여 증합하여 고분자가 각각의 층 안에 들어 있는 분자 다층 구조를 합성하였다. 증합이 끝난 후 유기 용매를 사용하여 계면활성제를 추출하여 이차원적인 구조를 갖는 얇은 박막 층으로 이루어진 고분자 막을 합성하였다. 이렇게 형성된 이차원적인 구조를 갖는 고분자 막의 인장강도는 삼차원적인 구조를 갖는 고분자 막보다 50-70% 정도 더 컸다.

감사의 글: 이 논문은 과학재단의 '기능성 고분자 신소재 연구센터'에 대한 연구비(97k3-0307-02-08-3) 지원에 의하여 연구된 결과입니다. 또한 실험에 많은 도움을 주신 Kyushu 대학의 Kunitake 교수에게 감사드립니다.

참고문헌

1. J. H. Fendler, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 7 (1980).
2. J. H. Fendler, "Membrane Mimetic Chemistry", p. 160-168, John Wiley & Sons, New York, 1982.
3. M. S. Tunuli and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2507 (1981).
4. Y. M. Tricot and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7359 (1984).
5. R. A. Moss and J. S. Shin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1027 (1983).
6. R. A. Moss, S. Bhattacharya, P. Scrimin, and S. Swarup, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5740 (1987).
7. R. A. Moss and Y. Okumura, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1750 (1992).
8. I. Cho and J. S. Shin, *Polymer(Korea)*, **15**, 170 (1991).
9. J. S. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **2**, 64 (1991).
10. D. H. Bae, K. S. Kim, and J. S. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 335 (1992).
11. I. Cho and K. C. Chung, *Macromolecules*, **17**, 2935

- (1984).
12. I. Cho and K. C. Chung, *Macromolecules*, **21**, 565 (1988).
 13. I. Cho and J. G. Park, *Chem. Lett.*, 977 (1987).
 14. I. Cho and Y. W. Kim, *Polymer Bulletin*, **24**, 545 (1990).
 15. I. Cho, S. H. Kim, and J. S. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 273 (1992).
 16. I. Cho, S. J. Jeong, and J. S. Shin, *Polymer (Korea)*, **18**, 23 (1994).
 17. J. S. Shin, *Polymer (Korea)*, **19**, 379 (1995).
 18. J. S. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 1142 (1996).
 19. J. S. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **9**, 763 (1998).
 20. H. Lee, *Chemworld*, **33**, 814 (1993).
 21. J. W. Park, *Chemworld*, **34**, 111 (1994).
 22. H. Lee, *Polymer Sci. Tech.*, **5**, 471 (1994).