

Polyamic Acid의 치환기 변화에 따르는 Langmuir 막의 변위전류에 관한 연구

박근호[†] · 정아진

창원대학교 화공시스템공학과

A Study on the displacement currents of substituent changes in polyamic acid Langmuir Film

Keun-Ho Park[†] · A-Jin Jung

Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,

[†]e-mail : khopark@changwon.ac.kr

1. 서론

최근에는 Langmuir-Blodgett(LB)막을 이용한 연구가 냄새 센서, 이온 센서, 습도 센서, 가스 센서 등과 다분자막을 이용한 bio sensor의 영역으로 크게 진전되고 있으며, 전기 광학 소자와 광자극에 의한 분자 구조의 변화를 이용한 분자 기억 소자에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다. 또한 photomemory systems에서는 azobenzene unit[1]를 함유하고 있는 물질들은 쌍극자 모멘트와 광학 상수를 가지고 있으며, 그것은 가역적인 광 이성화 현상에 기인한 구조 변화가 쉽기 때문에 기능성 소재로서 기대를 가지고 있다. 그러나 대부분 실온에서 단지 몇 분 정도 지속되는 cis-isomer의 짧은 수명은 중요한 문제로 지적되고 있다. 그러나 LB법은 초박막의 합성에 대하여 그 분자 정렬이 수 nanometer 두께[2]로 정밀하게 조절할 수 있기 때문에 좋은 방법이다. 고분자의 LB막은 thin organic optical 제조와 일반적인 LB 박막[3]에 비해 안정하기 때문에 전기광학 소자 설계에 사용되어지고 있다.

본 연구에서는 광학 소자로서 이용 가능성을 가지고 있는 절연체인 polyimide 측쇄에 azobenzene 작용기를 갖는 polyimide LB막을 제조하기 위하여 polyamic acid를 수면상에 전개시킨 L막의 Maxwell 변위 전류(MDC)를 측정하여 그 물성을 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 실험 장치 및 기기

본 연구에서 물질의 합성과 반응 측정 및 분석에 사용한 기기는 Shimadzu사(일본)의 UV-2100, FT-IR 8100 series, NMR은 90MHz를 사용하였으며, 반응 생성물의 점도 측정에는 Oswald viscometer를 사용하였다.

Fig.1은 본 연구에 사용한 polyamic acid 유도체, L막의 분자 구조를 나타낸 것이다.

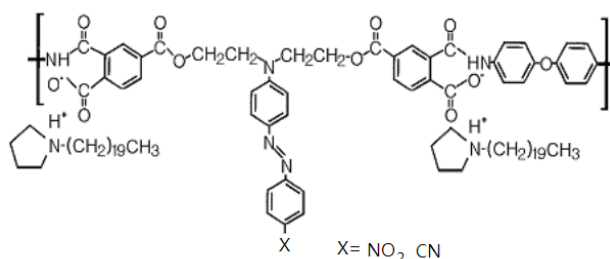


Fig.1 Molecules used in the present study.

MDC 측정 장치는 상부전극은 면적이 46.5cm^2 인 원형 ITO 유리로서 스테인레스 강으로 쉴드(shield)하였으며, 트러프(trough)에 탈착이 용이하도록 하였다. 하부전극은 금선으로 수중에 설치하였다. 상부전극과 수면의 거리는 1mm 로 하였고, polyamic acid 단분자를 수면 상에 전개시킨 다음 10분간 방치하여 용매를 휘발시킨 후 베리어(barrier)를 40mm/min 의 속도로 압축 및 확장시켜 변위 전류를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분자 점유 면적 변화에 따른 변위 전류

Polyamic acid를 사용하여 수면에 막을 형성한 후 베리어를 압축, 팽창하면 다음 식 (1)로 표시되는 전하량 Q_1 가 상부 전극 1에 유기되고, 이 유기 전하량이 전류계를 통하여 검출된다[4].

$$Q_1 = -\frac{N}{d} m_z - \frac{\epsilon \epsilon_o S}{d} \Phi_s \quad (1)$$

여기서

ϵ_o : 진공의 유전율, ϵ : 공기의 비유전율, d : 상부 전극과 수면과의 거리, S : 상부 전극 면적, Φ_s : 수면의 전위, N : polyamic acid 단분자막의 분자 밀도, m_z : 분자의 쌍극자 모멘트 수직 성분이다.

또한 polyamic acid 단분자막의 외부에서 압력을 가하면 막의 상태와 구조가 변하게 되므로 이 때, 상부 전극과 하부전극 간의 분자간 전속 밀도가 변화할 때 변위 전류는 크게 되며, 외부 회로를 통하여 흐르는 변위 전류 I 는 식 (2)와 같다[5].

$$I = -\frac{dQ}{dt} = -\frac{m_z}{d} \frac{dN}{dt} + \frac{N}{d} \frac{dm_z}{dt} + \frac{\epsilon \epsilon_o S}{d} \frac{d\Phi_s}{dt} \quad (2)$$

여기에서 제 1 항은 분자의 배향 상태가 변화하여, 쌍극자의 수직 방향 성분 m_z 가 변화할 때 흐르는 전류이고, 제 2 항은 전극 밑에 존재하는 분자수가 변화할 때 흐르는 전류이며, 제 3 항은 수면의 계면 전위가 변화할 때 흐르는 전류로서 변위 전류를 구분할 수 있다. 식(2)에서 보면, 베리어 압력에 의한 계면 전위의 변화는 무시할 수 있는 양이므로 결국 변위 전류의 크기는 N 와 m_z 의 시간에 따른 변화에 좌우됨을 알 수 있다.

Polyamic acid를 수면에 전개시켜 베리어를 압축시켰을 때 분자의 점유 면적에 대한 표면압, 변위 전류 및 전하량의 변화 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 $300\mu\text{L}$ 를 전개했을 때 1차 및 2차 압축과 확장을 했을 경우의 분자 점유 면적을 나타낸 것이다. Fig. 2(a)를 보면, 1차로 분자의 점유 면적을 (a)영역인 260\AA^2 부터 (c)영역인 50\AA^2 부근까지 압축시켰다. 압축이 처음 시작되었을 때 변위 전류는 발생하지 않았으며, 약 150\AA^2 부근에서 변위 전류가 발생하기 시작하여(b)영역에 진입되는 100\AA^2 에서 큰 피크가 발생하였다. 또한 표면압의 변화는 (b)영역인 100\AA^2 부근에서 볼 수 있었으며, 전하량 변화 역시 비슷한 위치에서 변화가 나타났다. Fig. 2(b) 2차 압축의 경우는 분자당 점유 면적이 적어지므로 변위 전류는 (b)영역인 약 105\AA^2 부근에 변화를 볼 수 있고, 확장할 경우에는 약 93\AA^2 부근에서 큰 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이 후 계속 압축할 경우 변위 전류의 피크가 사라지는 지점인 90\AA^2 부근에서 표면압과 전하량의 변화가 나타난다. Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)를 비교하면 1차 및 2차압축시 변위 전류 및 표면압의 경우를 비교해 보면 1차압축시 변위 전류의 최대 피크는 100\AA^2 부근에서 나타나고, 표면압의 발생은 비슷하게 발생한다. 이에 비해 2차압축의 경우 변위 전류의 최대 피크는 90\AA^2 부근에서 나타나고, 표면압의 발생도 유사하다. 따라서 charge, 변위전류 및 표면압변화의 상당한 차가 발생함을 볼 수 있으며, 이것은 압축시 분자간의 H-aggregation에 의한 것으로 추정되어진다.

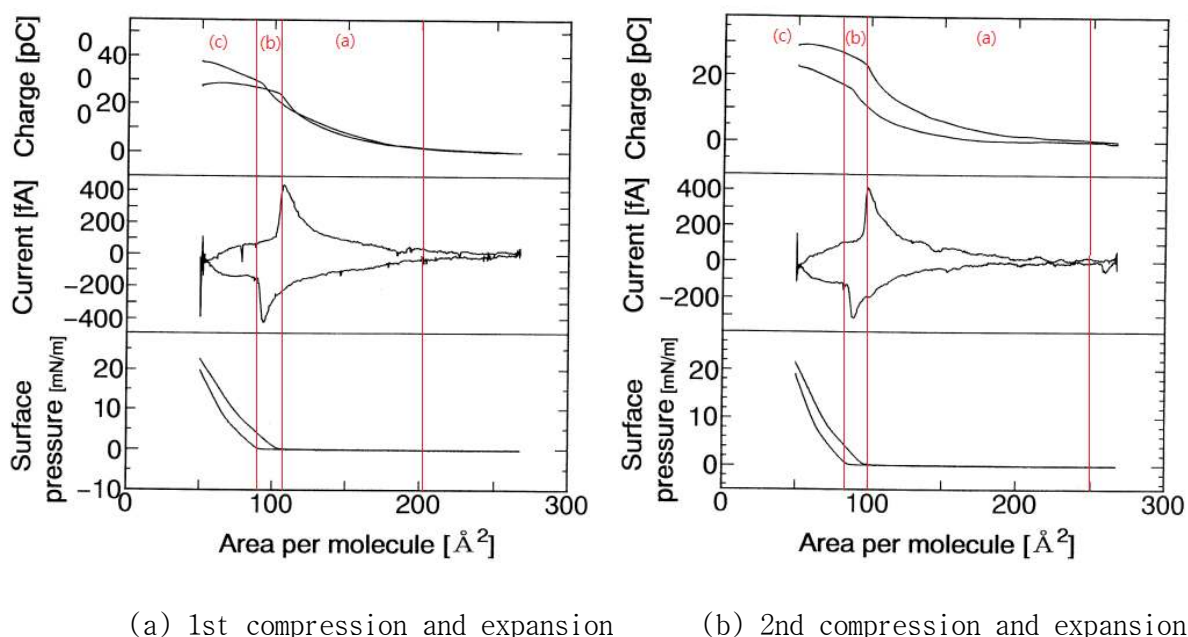


Fig. 2. A typical example of the displacement current measurement for polyamic acid monolayer of 300 μL solution deposition on the water surface.

3-2 Azobenze 치환기에 따른 변위 전류

Polyamic acid의 azobenzene functional group에 NO_2 가 치환된 *p*-nitroazobenzene group(AZ- NO_2)과 Azobenzene에 CN group이 치환된 *p*-cyanoazobenzene group(AZ-CN)의 치환기 변화에 따른 변위전류와 π -A의 영향을 알아보기 위하여 poly amic acid를 수면 상에 전개시켰다. 그리고 베리어를 압축, 확장하였을 때 분자당 점유 면적에 대한 표면압, 변위 전류 및 전하량을 측정하였으며, 그 결과 Fig. 3(a)와 (b)에 poly amic acid 600 μL 를 트러프에 전개했을 때, 1차 압축 및 확장시의 변위 전류를 각각 나타낸 것이다.

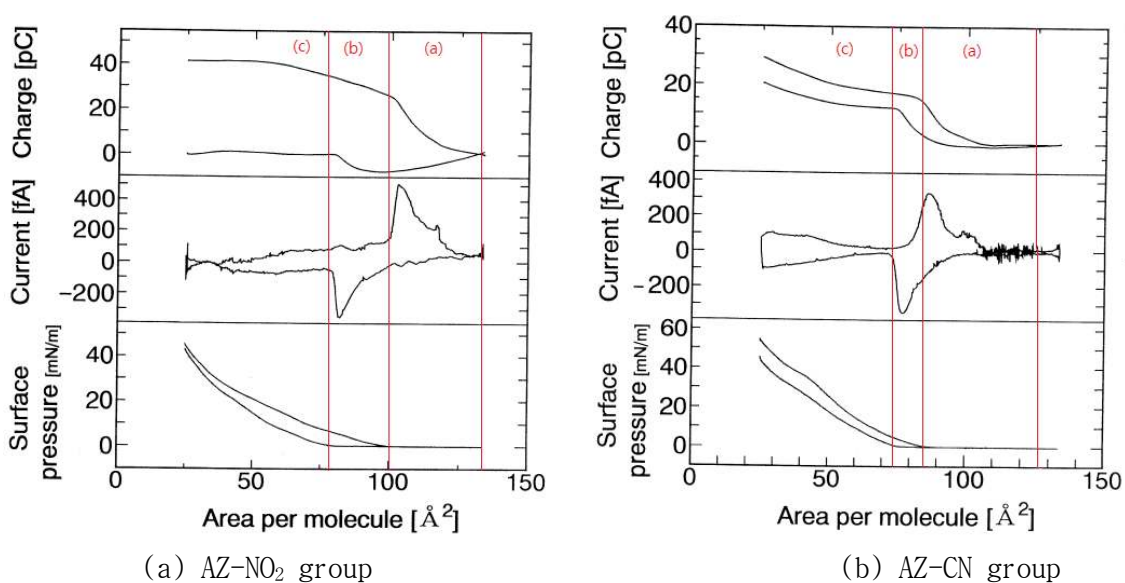


Fig. 3. Displacement current measurement for compression and expansion of polyamic acid monolayer of (a) AZ- NO_2 and (b) AZ-CN 600 μL solution deposition on the water surface.

Fig. 3(a)의 AZ-NO₂ group 의 경우를 보면, 분자의 점유 면적을 130Å²부터 25Å²부근 까지 압축하였다. 처음 압축이 시작되었을 때 변위 전류는 발생하지 않았으며, 약 120Å² 부근에서 변위 전류가 발생하기 시작하여 105Å²에서 큰 피크가 발생하였다. 또한 표면압의 변화는 95Å² 부근에서 볼 수 있었으며, 전하량 변화 역시 105Å² 부근에서 변화가 나타났다. Fig. 3(b)의 AZ-CN group인 경우에도 전개량을 600 uL을 전개한 후 베리어를 1차 압축, 확장하였을 때 변위 전류를 측정된 결과로서 분자당 점유 면적이 105Å² 부근에서 변화를 볼 수 있고, 약 90Å² 부근에서 큰 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이 후 변위 전류의 피크가 크게 감소되면서 표면압과 전하량의 변화가 나타난다. Fig. 3(a)와 (b)를 비교하면 치환기를 변화시켜 압축, 확장시 변위 전류의 경우 약 15Å² 정도의 변위 전류의 피크 차가 발생하였으며, 확장할 경우에는 80Å² 부근에서 큰 피크가 발생하였다. 또한 표면압의 변화는 차가 10 mN/m 정도 발생됨을 알 수 있다. 그리고 전하량의 변화는 1차 및 2차 간의 압축 및 확장시 약 12pC 정도의 상당한 차가 발생함을 볼 수 있었다. 이러한 차는 H-aggregation에 의한 것으로 추정되어진다.

이러한 현상은 polyamic acid 유도체의 분자가 크기 때문에 인지질과 같은 유연한 물질을 제외한 유연성이 결여된 일반적인 물질의 경향을 나타내고 있어 압축과 확장이 원만하지 않는 것으로 사료되어진다[5,6].

4. 결론

Polyamic acid를 수면 상에서 전개시킨 L막의 변위 전류, 표면압 및 전하량을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분자 점유 면적당 변화되는 표면압, 변위 전류 및 전하량의 변이 형태가 잘 일치함을 알 수 있다.
2. 변위 전류의 최대치는 1차 압축과 2차 압축시 모두 표면압이 상승되기 직전에 분자 점유 면적에서 나타남을 알 수 있다.
3. 1차 및 2차 압축, 확장시 1차에 비해 2차의 경우 변위 전류, 전하량 및 표면압의 분자당 점유 면적이 감소하는 것은 H-aggregation에 의한 것으로 추정되어진다.

참고문헌

1. Rau, H., *Photochromism, Molecules and Systems*; H. Durr, Bouas Laurent, H., Eds.; Elsevier: New York, p165(1990).
2. Min., C.H., Son, T.C., and Pa가, K.H., "Electrochemical Properties of Ultrathin Film Prepared Functional Polyimide by Langmuir-Blodgett Method" *J. kor.Oil Chem. Soc.*, **26(4)**, 400-406(2009).
3. Ulmann, A.U., *An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic press: San Diego, CA(1991).
4. Park, K.H., "A Study on the Langmuir-Blodgett Films of Polyamic Acid Monolayer Containing *p*-Nitroazobenzene", *J. kor.Oil Chem. Soc.*, **28(2)**, 213-218(2011).
5. Park, K.H. and Iwamoto, M., "Maxwell Displacement Current across Langmuir Phospholipid Monolayers Mixed with Azobenzene by Photoisomerization", *J. Coll. Inter.Sci*, **193**, 71-76(1997).
6. Park, K.H., DO, Y.J. and Lee, J.H., *Pro.KOCS Inter. Symp.*, "Measurement of Maxwell Displacement Current and Properties of Polyimide Langmuir-Blodgett Films", Seoul National University of Technology, Seoul, Korea, 151-156(2008).