

논문 15-8-7

지방산과 폴리아미드산 혼합물의 광이성질화 현상에 관한 연구

A Study on the Photoisomerization of Fatty Acid and Polyamic Acid Mixture

박근호*, 박태곤**

(Keun-Ho Park* and Tea-Gone Park**)

Abstract

Maxwell displacement current (MDC) measuring technique has been applied on the study of monolayers of fatty acid and polyamic acid mixture. The displacement current was generated from monolayers on the water surface by monolayer compression and expansion. Displacement current was generated when the area per molecule was about 132\AA^2 and 115\AA^2 just before the initial rise of the surface pressure during the 1st and 2nd mixed monolayer compressions cycle, respectively. Maxwell displacement currents were investigated in connection with mixed monolayer compression cycles. It was found that the maximum of MDC appeared at the molecular area just before the initial rise of surface pressure in compression cycles. Ultra thin film of fatty acid and polyamic acid mixture was prepared on the hydrophilic quartz plate by Langmuir-Blodgett (LB) method. The precursor LB film was heated in a vacuum dry oven at 120°C in order to convert it into the LB film of polyimide. The absorption spectra of LB films were also induced photoisomerization by UV and visible light irradiation.

Key Words : Maxwell displacement current, Fatty acid, LB film, Polyamic acid, Photoisomerization.

1. 서 론

최근 전기광학소자와 광자극에 의한 분자 구조의 변화를 이용한 여러 가지 소자에 관한 연구로서 Langmuir-Blodgett (이하 LB 라 칭한다) 막을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 광학소자 시스템에서 아조벤젠 단위[1-3]를 함유하고 있는 물질들은 쌍극자 모멘트와 광학 상수를 가지고

있으며, 그것은 가역적인 광이성질화 현상에 기인하여 구조 변화가 쉽게 되기 때문에 기능성 소재로서 기대를 가지고 있지만, 대부분은 실온에서 단지 몇 분 정도 지속되는 *cis-isomer*의 짧은 수명은 중요한 문제로 지적되고 있다. LB 법은 초박막의 합성에 대하여 그 분자 정렬이 수 nanometer 두께 [4]로 정밀하게 조절할 수 있어 유기초박막 제조에 있어서 좋은 방법으로 생각된다. 고분자의 LB 막은 광학 유기초박막 제조와 일반적인 LB 박막[5,6]에 비해 안정하기 때문에 전기광학소자 설계에 사용되어지고 있다. 그리고 아조벤젠에 전자흡인성 작용기를 가진 polyamic acid의 변위전류 등의 물성은 Langmuir 막(이하 L 막이라 칭한다) 상에서 광 조사에 의한 *cis-trans*로의 화학적 구조 변환은

* : 창원대학교 화공시스템공학과
경남 창원시 사림동 9
Fax : 055-283-6465
E-mail : khopark@sarim.changwon.ac.kr

** : 창원대학교 전기공학과
2002년 3월 6일 접수, 2002년 4월 9일 1차심사완료
2002년 4월 30일 2차 심사완료

사용하였다[7]. 또한 광조사에 사용한 기기는 Oriol Corporation (U. S. A)의 아크 광원장치(Xe 500 W, model 68811)로서 1993년에 제작된 것이며, 광조사에는 center wave length가 각각 360 nm와 400 nm인 필터를 사용하였다. 그림 2는 MDC 측정 장치(Nippon Laser NL-LB 1000)를 나타낸 것이다. 전극 1(상부 전극)은 면적이 46.5 cm²인 원형 ITO 유리로서 스테인리스 강으로 shield 하였으며, trough에 탈착이 용이하도록 하였다. 전극 2(하부 전극)는 금선으로 수중에 설치하였다. 전극 1과 수면의 거리는 1 mm로 하였고, 아조벤젠을 함유한 polyamic acid와 지방산의 혼합물을 수면에 전개시킨 다음 10분간 방치하여 용매를 휘발시킨 후 barrier를 40 mm/min의 속도로 압축 및 확장시켜 변위전류를 측정하였다. 그리고 LB 제막 장치는 NIMA Technology사의 Langmuir-Blodgett trough 611을 사용하였다. LB 제막은 barrier의 속도 40 mm/min, 표면압력 20 mN/m, dipper의 속도를 8 mm/min로 고정하였다. 친수 처리한 quartz plate를 시료를 전개하기 전에 subphase에 침적시키고, 시료 전개 후 용매가 모두 휘발되면 dipper를 상승시켜 단층막 또는 다층막을 제작한다. LB 막은 precursor method로 polyamic acid의 알킬염을 만든 후 누적시킨 LB 막을 제막하였으며, 이 LB 막의 온도 변화에 대한 흡광도 변화 그리고 열처리를 통하여 폴리이미드 LB 막을 제조한 후 광이성질화 현상에 대한 물성 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 몰비 변화에 따른 변위전류

Polyamic acid와 지방산을 사용하여 수면에 혼합 L막을 형성시킨 후 barrier를 압축, 팽창하면 다음 식 (1)로 표시되는 전하량 Q1이 상부 전극 1에 유기되고, 이 유기 전하량이 전류계를 통하여 검출된다[9,10].

$$Q1 = -\frac{N}{d} m_z - \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d} \Phi_s \quad (1)$$

여기서

ϵ_0 : 진공의 유전율

ϵ : 공기의 비유전율

d : 상부 전극과 수면과의 거리

S : 상부 전극 면적

Φ_s : 수면의 전위

N : polyamic acid와 지방산 혼합막의 분자 밀도

m_z : 분자의 쌍극자 모멘트 수직 성분이다.

또한 polyamic acid 혼합막의 외부에서 압력을 가하면 막의 상태와 구조가 변하게 되므로 이 때, 상부 전극과 하부 전극간의 분자간 전속 밀도가 변화할 때 변위전류는 흐르게 되며, 외부 회로를 통하여 흐르는 변위전류 I 는 식 (2)와 같다[11,12].

$$I = -\frac{dQ}{dt} = -\frac{m_z}{d} \frac{dN}{dt} + \frac{N}{d} \frac{d m_z}{dt} + \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d} \frac{d \Phi_s}{dt} \quad (2)$$

여기에서 제 1 항은 분자의 배향 상태가 변화하여 쌍극자의 수직 방향 성분 m_z 이 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 변위전류를 구분할 수 있다.

식(2)에서 보면 barrier 압력에 의한 계면 전위의 변화는 무시할 수 있는 양이므로 결국 변위전류의 크기는 N 과 m_z 의 시간에 따른 변화에 좌우됨을 알 수 있다.

Polyamic acid에 지방산의 전개량 증가에 따른 영향을 검토하기 위하여 몰비를 각각 1:1과 1:2로 변화시켜 수면에 전개시켰다. 그리고 barrier를 40 mm/min으로 압축하였을 때 분자당 점유 면적에 대한 표면압 및 변위전류의 변화를 검토하였으며, 그 결과 그림 3에 600 μ L를 trough에 전개했을 때 압축시의 변위전류를 각각 나타낸 것이다.

그림 3의 경우를 보면, 분자의 점유 면적을 160 \AA^2 부터 25 \AA^2 부근까지 40mm/min의 속도로 압축하였다. 처음 압축이 시작되었을 때 polyamic acid와 8A5H 혼합 단분자 층에서 변위전류는 발생하지 않았으나 표면압이 상승되기 직전의 분자면적 범위에서는 변위전류가 발생하였다. 즉, 곡선 A에서는 분자면적이 약 80 \AA^2 부근에서, 곡선 B에서는 분자면적이 약 130 \AA^2 부근에서 하나의 MDC 피크가 나타남을 볼 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 8A5H의 농도가 증가하면 MDC 피크는

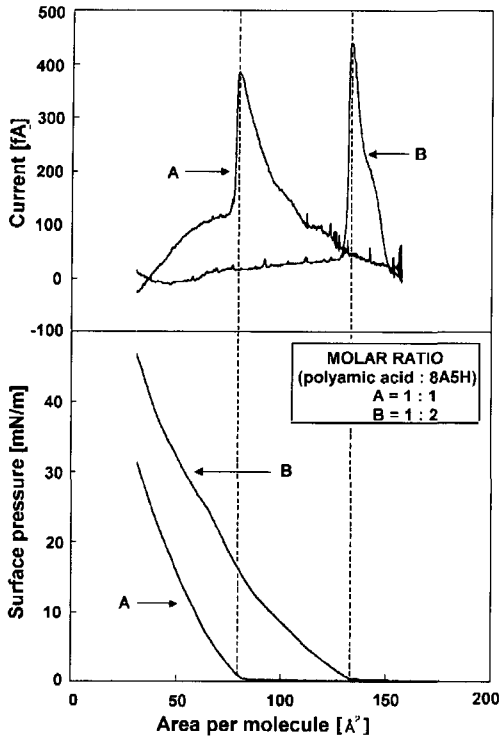


그림 3. 폴리아미드산과 8A5H의 혼합 단분자막의 몰비가 1:1과 1:2일 때 1차 압축시의 변위 전류와 표면압-면적 곡선.

Fig. 3. Displacement current and surface pressure-area curves of polyamic acid-8A5H mixed monolayers composed of the molar ratios of 1:1 and 1:2 at first compression.

우측으로 전위되는 것을 알 수 있다.

그림 4는 polyamic acid와 8A5H (몰비 1:2)를 수면상에 600 μL 전개시켜 barrier를 1차 및 2차 압축시켰을 때 분자의 점유면적에 대한 표면압 및 변위전류의 변화 결과를 나타낸 것이다. 그림 4에서 1-2차 압축의 경우를 보면, 분자의 점유 면적을 167 \AA^2 부터 25 \AA^2 부근까지 압축하였다. 1차 압축이 시작되었을 때 8A5H의 농도가 상대적으로 polyamic acid의 농도에 비해 아주 고농도이기 때문에 압축 즉시 변위전류가 발생하였으며, 약 140 \AA^2 부근에서 큰 피크가 발생하였다. 또한 표면압의 변화는 132 \AA^2 부근에서 변화가 나타났다. 그리고, 제2차 압축시 측정된 결과로서 변위전류는 역시 약 140 \AA^2 부근에서부터 변화를 볼 수 있고,

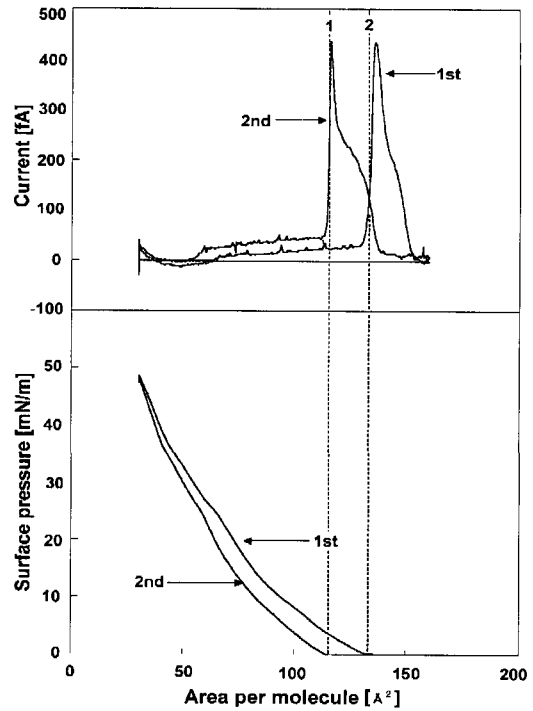


그림 4. 트랜스형의 폴리아미드산과 8A5H의 혼합 단분자막의 몰비가 1:2일 때 1차 및 2차 압축에 따른 변위전류.

Fig. 4. Displacement current across polyamic acid-8A5H mixed monolayers of the trans type with a molar ratio of 1:2 for the first and the second compression.

약 123 \AA^2 부근에서 큰 피크가 나타남을 알 수 있다. 이 후 변위전류의 피크가 사라지는 지점인 116 \AA^2 부근에서 표면압이 상승하는 것을 알 수가 있다. 1차 및 2차 압축을 비교하면 변위전류는 약 17 \AA^2 정도의 최대 피크의 분자면적 차가 발생하였다.

이러한 현상은 8A5H 자체의 H-aggregation[13]에 의한 것과 polyamic acid 유도체의 분자가 크기 때문에 8A5H와 같은 유연성이 결여된 일반적인 물질의 경향을 나타내고 있어 압축과 확장이 원만하지 않는 것으로 사료되어진다[14]. 한편 여기서는 나타내지 않았지만 제 3차의 압축 및 확장시 표면압 및 변위전류의 변화는 제 2차 압축 및 확장시와 거의 변화가 없었다.

3.2 용액상태에서의 광이성질화와 온도 변화에 따른 흡광도 측정

그림 5는 DMAc와 벤젠(체적비 1:1)의 혼합용매에 polyamic acid를 0.025 mmol/L로 희석한 후 quartz cell에 밀봉하여 광 조사 전, 후의 광이성질화 현상을 살펴본 결과이다. 먼저 아조화합물에 360 nm와 400 nm 필터를 사용하여 5분간씩 번갈아가면서 광 조사를 하여 용액상태에서의 광이성질화 현상을 측정된 결과, 곡선 A는 광을 조사하기 전의 wavelength 360nm 부근에서 용액의 흡광도는 1.25×10^{-2} 이며, 여기에 필터를 사용하여 360 nm의 광을 3분간 조사하였을 경우 곡선 B로 1.15×10^{-2} 의 흡광도가 감소하였다. 여기에 다시 필터를 사용하여 400 nm의 광을 조사하였을 때 피크는 곡선 C로 약 360 nm 부근에서 9.0×10^{-3} 의 흡광도를 나타내었다. 여기에 다시 360nm 필터를 사용하여 광조사한 것이 곡선 E로 450 nm 부근에는 피크가 흡광도 0.019로 크게 나타남을 볼 수 있으며, 이를 다시 450nm 필터를 사용하여 나타낸 것이 곡선 E로 360nm 부근의 흡광도가 1.2×10^{-2} 로 다시 증가함을 볼 수 있다. 용액상태에서 이와 같이 광재현성이 두드러지게 나타나는 것은 전형적으로 아조화합물의 화학적구조가 *trans*-type에서

cis-type으로의 구조변화를 의미하는 광이성질화 현상에 기인되는 것이다[9,11].

이와 같이 광이성질화 현상의 가역성을 확인하기 위하여 본 그림에는 나타내지 않았으나 이후 반복하여 광 조사를 하여도 같은 광이성화 현상을 확인 할 수 있었다. 따라서 광이성질화 현상이 확인된 polyamic acid와 지방산 혼합물을 사용하여 LB 단분자막으로 제작하여 그 기능성을 조사하였다.

3.3 지방산과 Polyimide 혼합 LB 막의 물성

LB 제작을 위하여 사용된 알킬아민은 제작 시에는 불용성 화합물을 만들어 수면상에 띄우기 위하여 필요하지만, 제작한 후에는 오히려 폴리이미드의 기능성을 방해하므로 불필요하다. 일반적으로 단층막의 경우는 알킬아민의 제거 방법으로서 대부분 화학적 처리법이 사용되어 지고 있으나, 본 연구의 경우에 있어서는 혼합 단층막의 보다 정확한 분자 거동을 관찰하기 위해서, 화학적 방법으로 처리할 경우 알킬아민 제거용 시약으로 인하여 생겨날지도 모를 경미한 막의 손상을 피하기 위해 열처리방식을 택하였으며, 폴리이미드 단분자막이 안정한 120°C의 진공상태에서 열처리를 하여 알킬

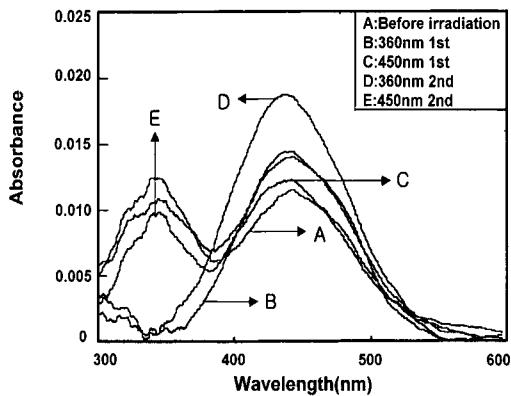


그림 5. 클로로포름 용액에서 5분 동안 광조사한 폴리이미드산과 지방산 혼합물(몰비 1:1)의 자외-가시광선 스펙트럼 변화.

Fig. 5. UV/Vis spectral change of the polyamic acid and fatty acid mixture by light irradiation for 5 minutes in chloroform solution(1:1 by molar ratio).

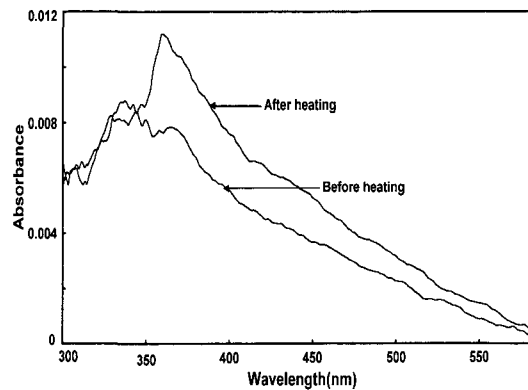


그림 6. 120°C에서 30분 동안 열처리하기 전의 폴리이미드산 혼합물과 열처리한 후의 폴리이미드 혼합 LB막의 자외-가시광선 스펙트럼 변화.

Fig. 6. UV/Vis spectral change of the polyamic acid mixture and polyimide LB film on a quartz plate before and after heat treatment for 30 minutes at 120°C .

아민을 제거하였다[15].

그림 6은 precursor method로 제작한 지방산과 polyamic acid 혼합 LB 단분자막을 열처리하지 않은 것의 흡광도와 120°C의 진공상태에서 30분간 열처리를 하여 알킬아민을 제거한 폴리이미드와 지방산의 흡광도 변화를 나타낸 것이다. 광 조사에 의한 *cis-trans* type의 광이성질화가 일어날 때 불필요한 아민 알킬 사슬을 제거하는 방법으로는 화학적 처리법과 열처리법의 두 가지 방법이 있으나 본 연구에서는 화학적 처리 보다 LB 단분자 막의 손상이 적은 열처리 방법을 택하였으며, 그림 6에서 보면 열처리를 한 후 긴 사슬알킬이 제거되어 흡광도가 상승하였음을 알 수 있다. 이러한 현상은 *p*-methoxyazobenzene이나 *p*-cyanoazobenzene을 함유한 polyamic acid 등과 같은 기능성 polyamic acid의 단분자막에서 나타나는 흡광도와 잘 일치함을 볼 수 있다[15,16].

그림 7은 precursor method로 제작한 지방산과 polyamic acid 혼합 LB 단분자막을 120°C 진공상태에서 30분간 열처리하여 알킬아민을 제거한 다음, 이 LB 막에 광 조사를 하여 흡광도 변화를 관찰하였다. 그림 7에서 보는 바와 같이 광 조사를 하지 않았을 경우 360 nm 부근에서 크게 나타나

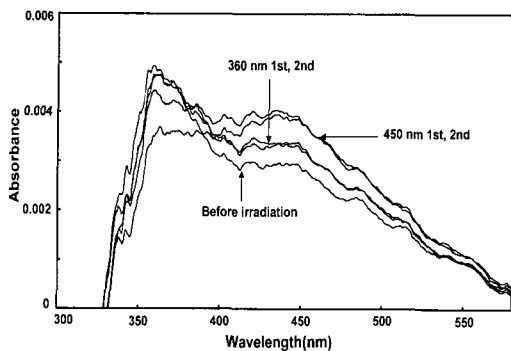


그림 7. 120°C에서 30분 동안 열처리한 후의 석영 기판 상의 혼합 단분자 LB막을 3분 동안 광조사한 폴리이미드와 지방산 혼합물의 자외-가시광선 스펙트럼 변화.

Fig. 7. UV/Vis spectra change of the polyimide and fatty acid mixture by light irradiation for 3 minutes in LB mixed monolayer on a quartz plate after heat treatment for 30 minutes at 120°C.

는 피크의 흡광도는 약 0.005이며, 여기에 360 nm의 필터를 사용하여 광을 조사한 결과 흡광도는 3.5×10^{-3} 으로 초기 피크에서 나타나는 것 보다 흡광도가 1.5×10^{-3} 정도 감소하였다. 따라서 광이성질화 현상의 재현성을 조사해 보기 위하여 이 혼합 LB 단분자막에 400 nm의 필터를 사용하여 광을 조사하였으며, 그 결과 흡광도가 4.8×10^{-3} 으로 초기 치와 거의 같은 곡선을 얻었다. 한편, 450 nm 부근의 큰 피크는 크게 감소하여 흡광도가 3.9×10^{-3} 에서 3.6×10^{-3} 으로 떨어져서 약 3.05×10^{-4} 정도로 감소하였다. 따라서 분자구조가 *cis*-type에서 *trans*-type으로 변화가 일어남을 추정할 수가 있다.

한편, 이 상태에서 다시 360 nm의 필터를 사용하여 광 조사를 실시한 결과 흡광도가 4.8×10^{-3} 에서 4.3×10^{-3} 으로 초기 치와 유사한 흡광도를 얻었다. 이 때, 450 nm 부근의 피크는 증가하여 흡광도가 3.6×10^{-3} 에서 3.9×10^{-3} 으로 상승하여서 처음의 상태로 증가하였다. 따라서 분자구조가 *trans*-type에서 *cis*-type으로 변화가 일어나는 광이성질화 현상을 알 수가 있으며, 그 흡광도의 크기도 거의 유사하게 나타나는 광재현성을 볼 수 있다[15,16]. 또한, 그림 7에서는 나타내지 않았지만, 이 후 광 조사에 따르는 높은 흡광도의 재현성을 관찰할 수 있어 *cis-trans* 광이성질화 현상이 나타남을 볼 수 있었다. 광 조사에 의한 가역적인 *cis-trans* 광이성질화 현상을 이용하여 여러 가지 광학소자의 응용이 가능할 것으로 생각되나, 이를 위해서는 보다 다양한 광재현성에 관한 연구가 수반되어야 가능할 것으로 사료된다.

4. 결론

아조벤젠을 함유한 지방산과 polyamic acid를 수면상에서 전개시킨 혼합 L 막의 변위전류와 혼합 LB 단분자막의 열처리 및 광 조사에 따른 광이성질화 현상과 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 변위전류의 최대치는 1차 압축과 2차 압축시 모두 표면압이 상승되기 직전에 분자 점유 면적에서 나타남을 알 수 있다.
2. 1차 및 2차 압축시 1차에 비해 2차의 경우 변위전류 및 표면압의 분자당 점유 면적이 감소하는 것은 분자간의 유연성이 결여와 8A5H의

- H-aggregation에 의한 것으로 추정된다.
3. Polyamic acid와 지방산의 혼합 LB 단분자막의 열처리 영향을 조사한 결과 열처리를 하기 전 보다 열처리한 후 흡광도가 상승하는 경향을 나타내었다.
 4. 폴리아미드산과 지방산 혼합용액의 광 조사와 열처리하여 생성한 polyimide와 지방산 혼합 LB 막을 광조사한 결과, 각각 높은 흡광도의 재현성을 관찰할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] M. Iwamoto and Y. Majima, "Generation of Maxwell displacement current across an azobenzene monolayer by photoisomerization", *Nature*, Vol. 353, No. 6345, p. 645, 1991.
- [2] K. H. Park and T. G. Park, "A study on the functional polyimide monolayers containing azobenzene" *J. of Kor. Ind. Eng.*, Vol. 11, No. 1, p. 87, 2000.
- [3] D. W. Kang and K. H. Park, "Photoisomerization LB monolayer films mixed with fatty acid and phospholipid at difference mixture ratio", *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, Vol. 17, No. 3, p. 178, 2000.
- [4] S. P. Palto, N. M. Shtykov, V. A. Khavrichiev, and S. G. Yudin, "Photoinduced optical anisotropy in Langmuir-Blodgett films", *Mol. Mater.*, Vol. 1, p. 3, 1992.
- [5] A. Ulmann, "An Introduction to Alteration Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", Academic press, p. 394, 1991.
- [6] Y. H. Chung and W. S. Lee, "The capacitance properties of DLPC liquid membrane fabricated by LB method", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 11, No. 8, p. 628, 1998.
- [7] S. I. Kim and K. H. Park, "A study on the synthesis and photoisomerization of the Alkyloxyazobenzene derivatives", *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, Vol. 17, No. 3, p. 183, 2000.
- [8] M. Iwamoto, C. X. Wu, and W. Y. Kim, "Phase transition due to molecular orientational disordering and Maxwell displacement current with thermal stimulation", *Phys. Rev. B*, 54, p. 8191, 1996.
- [9] S. Matuoka, S. Kato, M. Akiyama, Y. Amemiya, and I. Hatta, "Temperature dependence of the ripple structure in dimyristoylphosphatidylcholine studied by synchrotron X-ray small-angle diffraction", *Biochimica et Biophysica Acta.*, Vol. 1028, p. 103, 1990.
- [10] K. S. Lee and Y. S. Kwon, "A study on the electrical properties of liquid monolayers by displacement current method", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 9, No. 5, p. 450, 1996.
- [11] K. S. Lee and M. Iwamoto, "Maxwell displacement current across phospholipid monolayers at the air/water interface", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 177, p. 414, 1996.
- [12] M. H. Bae, K. H. Song, T. G. Park, and K. H. Park, "Dynamic behaviors of externally-stimulated monolayers on the water surface", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 13, No. 4, p. 318, 2000.
- [13] Y. Majima, Y. Kanai, and M. Iwamoto, "Maxwell displacement-current generation due to *trans-cis* photoisomerization in monolayer Langmuir-Blodgett film", *J. Appl. Phys.*, Vol. 72, No. 4, p. 1637, 1992.
- [14] K. H. Park and M. Iwamoto, "Maxwell displacement current across Langmuir phospholipid monolayers mixed with azobenzene by photoisomerization", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 193, p. 71, 1997.
- [15] S. Yokoyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, "New memory systems constructed with polyimide LB films having azobenzene pendant groups: behavior of in-plane anisotropic photoisomerization, photoinduced optical anisotropy, and anisotropic photo-fading", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 227, p. 295, 1993.
- [16] K. H. Park and S. R. Lee, "A study on the properties of Langmuir-Blodgett films of polyamic acid containing *p*-methoxyazobenzene", *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, Vol. 15, No. 1, p. 55, 1998.