

기능성 폴리이미드 단분자막의 광이성화 현상에 관한 연구

A Study on the Photoisomerization of Functional Polyimide Monolayers

박근호 · 강동완 · 김성일 · 박태곤

(Keun-Ho. Park, Dong-Wan. Kang, Sung-Il. Kim and Tea-Gone. Park)

Abstract

Maxwell displacement current(MDC) was generated when the area per molecule was about 140\AA^2 and 100\AA^2 . MDC were investigated in connection with 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.

The absorption spectra of polyamic acid containing *p*-methoxyazobenzene in a mixture of *N,N*-dimethylacetamide(DMAC) and benzene(1:1 by volume) solution was induced photoisomerization by UV and visible light irradiation. 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(중요용어) : Maxwell displacement current, azobenzene, LB film, photoisomerization.

polyimide, photoisomerization.

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 광이성화 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. 고분자의 LB막은 thin organic optical 제조와 일반적인 LB 박막[2]에 비해 안정하기 때문에 전기광학 소자 설계에 사용되어지고 있다. 그리고, azobenzene 작용기를 가진 polyamic acid의 변위 전류 등의 물성을 보면 Langmuir(L)막 상에서 *cis-trans*로의 구조 변환은 되지 않으나 열 등의 에너지를 가하는 경우는 구조 변화가 발생하므로 열자극 소자나 또는 다른 기능성 소자로의 이용 가능성이 제시되고 있다[2].

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 조사하였으

* 창원대학교 공업화학과
(경남 창원시 사림동 9번지 창원대학교)
Fax :0551-283-6465
E-mail : khopark@sarim.changwon.ac.kr

며, polyamic acid를 용액 상태에서의 광이성화 현상, 온도 변화에 따른 흡광도 변화 및 LB막의 광이성화 현상을 조사하여 그 물성을 검토하였다.

2. 실험 방법

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[3]. 또한 광조사에 사용한 기기는 Oriel Corporation(U.S.A)사의 아르 광원장치(Xe 500W, model 68811)로서 1993년에 제작된 것이며, 광조사에는 center wave length가 각각 360nm와 400nm인 필터를 사용하였다. LB막은 precursor method로 polyamic acid의 alkylamine salt를 만들어서 제작하였으며, 이것을 화학적 처리 또는 열적 처리를 하여 azobenzene을 갖는 polyimide LB막을 만들어 여러 가지 물성들을 측정하였다.

LB제작 장치로서 NIMA Technology사(영국)의 Langmuir-Blodgett trough 611을 사용하였다. LB제작 장치는 자동온도 조절장치, pH-meter 및 single barrier가 갖추어진 장치로 제작이 용이하며, surface pressure sensor가 부착된 트러프에 subphase로 초순수를 채운 후 기수 계면에 azobenzene을 함유한 polyamic acid의 alkylamine염을 전개시켰다. 10분간 방치하여 용매를 휘발시킨 후 barrier를 40mm/min의 속도로 2회 압축 및 확장을 통하여 target pressure를 결정한다. 본 제작 실험에서는 표면압력을 20mN/m로 일정하게 고정시키고, dipper의 속도를 8mm/min로 고정하였다.

2.2 LB 단층막의 제작

본 연구에서 사용한 수직누적 방법은 Langmuir와 Blodgett가 발전시킨 방법으로서 고체기판을 수직으로 상승 또는 하강을 시키게 되면 기판 위에 단분자층이 누적된다. 일정한 표면압력 하에서 상승과 하강을 반복하면 여러 층의 단분자막이 기판 위에 일정한 형태로 적층되어 배열된다. 고체기판이 친수성이면 단분자막의 위 아래로 움직일 때, 처음 누적 시에는 상승 시에만 단분자막의 친수성 부분이 고체기판에 누적되고 소수성 부분은 기판과 반대로 향하여 누적된다. 친수 처리된 기판을 사용할 경우 상하

운동을 반복하면 친수성 기와 소수성 기가 서로 마주보며 누적되는 Y-type의 LB 다층 막이 얻어진다.

LB막을 제작하기 위하여 친수 처리된 quartz plate를 시료를 전개하기 전에 subphase 속으로 침적 시켜둔다. 시료의 전개 후 용매가 모두 휘발되면 적정 표면압력 하에서 dipper를 상승시켜 단층 막을 제작한다. 이후 막의 건조를 위하여 공기 중에서 20분간 건조시킨다. 건조가 완료된 막은 dipper의 하강과 상승을 반복하여 다층 막의 제작이 가능하다. LB막은 precursor method로 polyamic acid의 alkylamine염을 만든 후 누적시킨 LB막과, 이 LB막의 온도 변화에 대한 흡광도 변화 그리고 열처리를 통하여 polyimide LB막을 제조한 후 광이성화 현상에 대한 물성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 압축 및 확장에 따른 변위 전류.

Azobenzene을 함유한 polyamic acid의 전개량 증가에 따른 영향을 검토하기 위하여 체적비를 변화시켜 p-cyanoazobenzene을 함유한 polyamic acid를 수면상에 전개시켰다. 그리고 베리어를 압축, 확장하였을 때 분자당 점유 면적에 대한 표면압, 변위 전류 및 전하량의 변화를 검토하였으며, 그 결과 Fig. 1(a)와 (b)는 polyamic acid 400 μ L와 체적비로 이것 보다 1.5배인 600 μ L를 트러프에 전개했을 때 압축 및 확장시의 변위 전류를 각각 나타낸 것이다. Fig. 1(a)의 압축과 확장의 경우를 보면, 분자의 점유 면적을 200 \AA^2 부터 38 \AA^2 부근 까지 압축하였다. 처음 압축이 시작되었을 때 변위 전류는 발생하지 않았으며, 약 140 \AA^2 부근에서 변위 전류가 발생하기 시작하여 95 \AA^2 에서 큰 피크가 발생하였다. 또한 표면압의 변화는 90 \AA^2 부근에서 볼 수 있었으며, 전하량 변화 역시 90 \AA^2 부근에서 변화가 나타났다. Fig. 1(b)의 경우는 전개량을 0.5배 정도 증가시켜 전개한 후 베리어를 압축, 확장하였을 때 변위 전류를 측정된 결과로서 분자당 점유 면적이 110 \AA^2 부근에서 변화를 볼 수 있고, 약 85 \AA^2 부근에서 큰 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이 후 변위 전류의 피크가 크게 감소되면서 표면압과 전하량의 변화가 나타난다. Fig. 1(a)와 (b)를 역시 비교하여 보면, 전개량을 증가시키면서 압축, 확장시 변위 전류의 경우 약 10 \AA^2 정도의 변위 전류의 피크 차가 발생하였으며, 전개량을 0.5배 증가시켜 압축할 경우에도 역시 10 \AA^2 정도의

점유 면적 차가 발생하였다. 또한 표면압의 변화는 차가 10mN/m 정도 발생됨을 알 수 있다. 그리고 전하량의 변화는 1차 및 2차 간의 압축 및 확장시 약 5pC 정도의 차가 발생함을 볼 수 있었다. 이러한 차는 *p*-nitroazobenzene 작용기를 가지고 있는 경우에서도 같은 현상이 나타남을 볼 수 있으며, 이것은 역시 H-aggregation에 의한 것으로 추정되어진다[4].

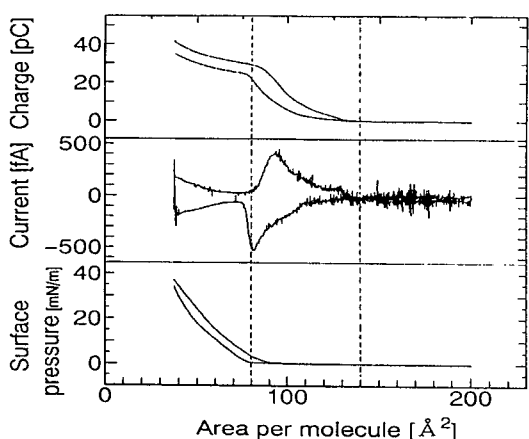


Fig. 1(a)

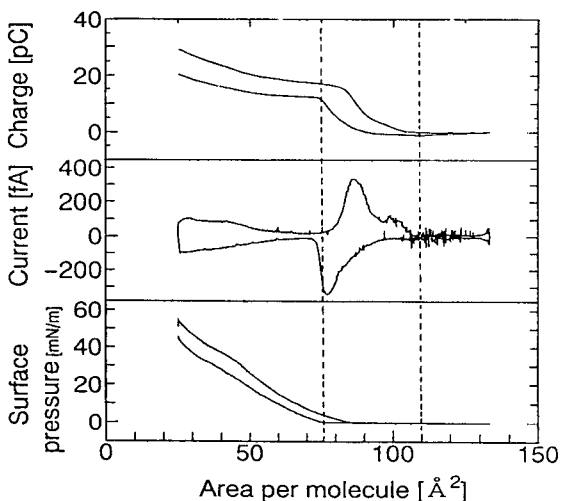


Fig. 1(b)

Fig. 1 Displacement current measurement for compression and expansion of polyamic acid monolayers on the water surface at volume (a) 400 μ L and (b) 600 μ L.

3.2 용액 상태에서의 광이성질화 현상.

Fig.2는 DMAC와 benzene(체적비 1:1)의 혼합용매에 *p*-methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid를 0.025mmol/L로 희석한 후 quartz cell에 밀봉하여 광조사 전,후의 광이성질화 현상을 살펴보았다. 먼저 아조화합물에 360nm와 400nm 필터를 사용하여 3분간씩 번갈아 가면서 광조사를 하여 용액상태에서의 광이성질화 현상을 측정된 결과, 광을 조사하기 전 용액의 흡광도는 0.5이며(curve A), 여기에 360nm의 광을 3분간 조사하였을 때 0.1의 흡광도가 감소 하였다(curve B). 여기에 다시 400nm의 광을 조사하였을 때(curve C) 피크가 좌측으로 shift되면서 약 360nm 부근에서 0.13의 흡광도를 나타내었으며, 우측 450nm 부근에는 새로운 피크가 나타남을 볼 수 있다. 용액상태에서 이와 같은 피크가 나타나는 것은 아조화합물이 전형적으로 나타내는 *trans*-에서 *cis*-type으로의 구조변화를 의미하는 광이성질화 현상이 나타나는 것을 알 수 있다 [5].

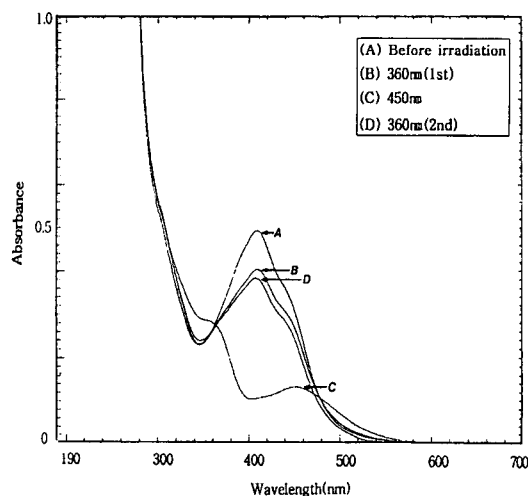


Fig. 2 UV/Vis spectra change of the polyamic acid by light irradiation for 3 minutes in solution of DMAc and benzene(1:1 by volume).

3.3 *p*-Methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid LB막의 광이성질화 현상.

Fig3은 precursor method로 제작한 *p*-methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid LB 단분자막을 120 $^{\circ}$ C 진공상태에서 30분간 열처리하여

alkylamine을 제거한 다음, 이 LB막에 광조사를 하여 흡광도 변화를 관찰하였다. Fig.3에서 보는 바와 같이 광조사를 하지 않았을 경우 410nm 부근에서 크게 나타나는 피크의 흡광도는 약 0.0145(curve A)이며, 여기에 360nm의 필터를 사용하여 광을 조사한 결과(curve B) 흡광도는 curve A에서 나타는 것 보다 1.5×10^{-3} 정도 감소하였다. 재현성을 조사해 보기 위하여 curve B로 나타낸 이 LB 단분자막에 400nm의 필터를 사용하여 광을 조사하였으며, 그 결과 curve C를 얻었다. 410nm 부근의 큰 피크는 크게 감소하여 흡광도는 약 1.05×10^{-2} 로 떨어져서 curve B의 흡광도 보다 2.5×10^{-3} 정도로 감소하였다. 또한 360nm 부근에서는 작은 새로운 피크가 생성됨을 볼 수 있으며, *trans*-에서 *cis*-type으로 변화가 일어남을 추정할 수가 있다. 이 curve C 상태에서 다시 360nm의 필터를 사용하여 광조사를 실시한 결과 curve D를 얻었으며, 용액상태에서와 같이 410nm 부근에서 큰 피크가 생겨나서 curve B의 상태로 되돌아가는, 그 흡광도의 크기가 거의 유사함을 나타내는 광 재현성을 볼 수 있다.

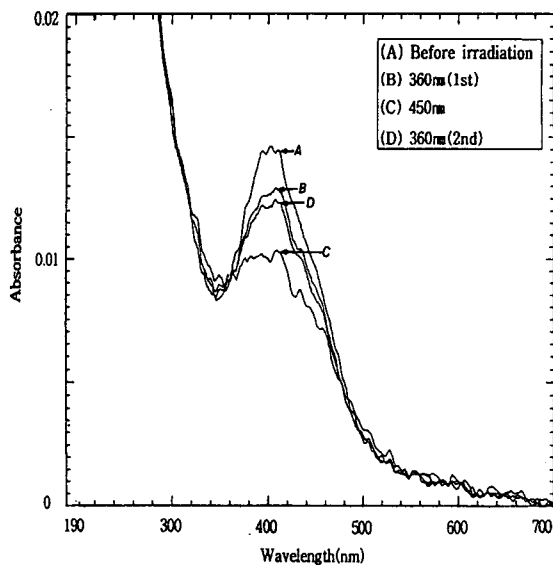


Fig. 3 UV/Vis spectra change of the polyimide by light irradiation for 3 minutes in LB monolayer on a quartz plate after heat treatment for 30minutes at 120°C.

4. 결론

Azobenzene을 함유한 polyamic acid를 수면 상에서 전개시킨 L막의 Maxwell 변위 전류, polyamic acid의 용액상태에서의 광이성화 현상, 온도 변화에 따른 흡광도 변화, LB막을 누적시켜 열처리 및 광조사에 따른 물성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 변위 전류의 최대치는 1차 압축과 2차 압축시 모두 표면압이 상승되기 직전의 분자 점유 면적에서 나타남을 알 수 있다.
2. 1차 및 2차 압축, 확장시 1차에 비해 2차의 경우 변위 전류, 전하량 및 표면압의 분자당 점유 면적이 감소하는 것은 H-aggregation에 의한 것으로 생각된다.
3. *p*-Methoxyazobenzene을 함유한 polyamic acid 용액에 대한 광조사 결과, 광이성화 현상에 대한 가역적인 변화가 나타났다.
4. Polyamic acid의 LB단분자막을 열처리 한 후 광조사를 통한 흡광도의 변화를 측정된 결과, 높은 흡광도의 재현성을 관찰할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며(과제번호1997-001-E00214), 지원해 주신 한국학술재단에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] H. Rau, *Photochromism, Molecules and Systems*; H. Durr, H. Bouas Laurent, Eds.; Elsevier: New York, 1990; p165.
- [2] A. Ulmann, *An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic press: San Diego, CA, 1991.
- [3] K. H. Park and T. G. Park, *Transactions of the Institute of Industry and Technology*, Changwon National University, 11, 305 (1997).
- [4] K. H. Park and M. Iwamoto, *J. Coll. Inter.*, 193, 71 (1997).
- [5] K. H. Park, *J. of Korean oil Chemists' Soc.*, 11(1), 53(1994).