

기능성 폴리이미드막 제작에 따른 수면상의 장쇄 알킬아민의 변위전류에 관한 연구

박 근호 · 김 덕술

창원대학교 공업화학과

A Study on the Displacement Current of Long Chain Alkylamines on the Water Surface
for Preparation of Functional Polyimide Films.

Park, Keun-Ho · Kim, Duck-Sool

Dept. of Chemical Technology, Chang-Won National University,
9 Sarim-dong, Changwon, Kyungnam 641-773, Korea

ABSTRACT

Displacement current measuring technique has been applied on the study of monolayers of functional polyimide containing azobenzene derivatives. 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 70\AA^2 and 100\AA^2 . Displacement currents were investigated in connection with monolayer of long chain alkylamines. It was found that the maximum of displacement current appeared at the molecular area just before the initial rise of surface pressure in compression cycles of polyamic acid and long chain alkylamines.

1. 서 론

최근에는 Langmuir films(L막)을 이용한 분자 거동에 관한 물성연구가 크게 진전되고 있으며, 광자극에 의한 분자 구조의 변화를 이용한 스윛칭 소자나 분자 기억소자에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다. 그리고 photomemory systems에서는 azobenzene unit¹⁾를 함유하고 있는 물질들은 쌍극자 모멘트와 광학 상수를 가지고 있으며, 그것은 가역적인 광이성화 현상에 기인한 구조 변화가 쉽기 때문에 기능성 소재로서 기대를 하고 있다. Langmuir-Bledgett(LB)법은 초박막의 합성에 대하여 그 분자 정렬이 수 nanometer 두께

²⁾로 정밀하게 조절할 수 있기 때문에 좋은 방법이다. 또한, 유기초박막 광학소자제조에서 고분자 LB막은 일반적인 LB막 제조에 비해 안정하기 때문에 전기광학 소자 설계³⁾에 사용되어 질 수 있다. 이와 같은 고분자 화합물은 수면상에서 Langmuir막을 형성하지 못하기 때문에 장쇄 alkylamine을 이용하여 L막을 형성시킨다. 이렇게 생성된 장쇄 alkylamine염은 L막상에서 polyamic acid의 변위전류를 측정하여 물성을 조사하거나 기능성 폴리이미드 LB박막을 제작할 때에 사용되고 있다.

본 연구에서는 광학 소자로서 연구에 사용되고 있는 절연체인 polyimide 측쇄에 작용기를 갖는

polyimide LB막 제조시 polyamic acid를 수면 상에 전개시켜 L막을 형성할 때 사용하고 있는 장쇄 알킬아민의 분자 거동을 알아보기 위하여 알킬 사슬의 길이 변화에 따른 변위 전류를 측정하여 그 물성을 검토하고자 하였다.

II. 실험 방법

1. 실험 장치

본 연구에 사용한 변위전류 측정장치는 Nippon Laser에서 제작한 NL-LB1000로서 Fig.1에 나타났다. 전극 1(상부 전극)은 면적이 46.5cm^2 인 원형 ITO 유리로서 스테인레스 강으로 쉴드(shield)하였으며, 트러프(trough)에 탈착이 용이하도록 하였으며, L막의 압축용 베리어는 트러프 양 끝에서 동시에 압축과 확장을 할 수 있는 2중베리어를 사용하였다. 전극 2(하부 전극)는 금선으로 수중에 설치하였다. 전극 1과 수면의 거리는 1mm로 하였고, azobenzene 작용기를 갖는 polyamic acid 단분자나 alkylamine을 수면 상에 전개시킨 다음 10분간 방치하여 용매를 휘발시킨 후 베리어(barrier)를 40mm/min의 속도로 압축 및 확장시켜 변위 전류를 측정하였다.

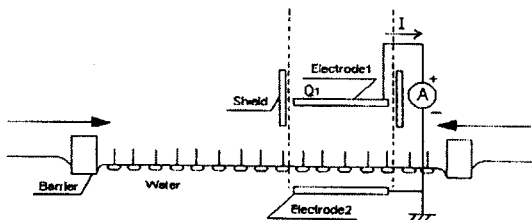


Fig. 1

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup used for the present study.

2. 전개액의 제조

본 연구에 사용한 전개용 alkylamines은 N-octadecylpyridinium(이하 ODP라고 칭한다), N-nonadecylpyridinium(이하 NDP라 칭한다),

N-eicosylpyridinium(이하 ESP라 칭한다)이며, alkyl chain의 길이만 다르게 제조하여 사용하였다. 그 중에서 ODP의 제조는 용매로 tetrahydrofuran(THF)을 사용하여 piperidine과 octadecanoyl chloride를 반응시키고, methylene chloride로 추출하여 N-octadecanoylpiperidine을 얻었고, 이로부터 수소화 리튬/알루미늄을 소량씩 고체 그대로 가하여 N-octadecylpyridinium을 제조하였으며, 다른 alkylamines도 유사한 방법으로 합성하여 사용하였다. 이것을 선정한 이유는 일반적으로 precursor method로 LB막을 제작할 때 가장 안정하고 적합한 알킬 탄소사슬이기 때문이다.

그리고 기능성 polyimide LB막은 precursor method로 polyamic acid의 alkylamine salt을 만들어서 제작하며, 이것을 화학적 처리 또는 열적 처리를 하여 azobenzene group을 갖는 polyimide LB막을 만든다. Alkylamine 전개액 용액은, 먼저 mass flask를 사용하여 정확히 농도 10mmol/L가 되도록 alkylamine-benzene을 희석하여 10mmol/L의 용액을 만든다. 그리고 사전에 mass flask에 이 모액을 일정량 넣고 benzene을 첨가하여 1mmol/L의 용액으로 하였다. 한편 최종적으로 트러프에 전개하는 polyamic acid의 염의 용액은 전개 직전에 polyamic acid의 0.2mmol/L의 용액과 alkylamine의 0.2mmol/L의 용액을 1:2로 혼합시켜 만든다.

III. 결과 및 고찰

1. 분자 점유 면적 변화에 따른 변위 전류

장쇄 알킬아민이나 polyamic acid를 사용하여 수면에 L막을 형성한 후 베리어를 압축, 팽창하면 다음 식 (1)로 표시되는 전하량 Q_1 가 상부 전극 1에 유기되고, 이 유기 전하량이 전류계를 통하여 검출된다.¹⁾

$$Q_1 = -\frac{N}{d} m_z - \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d} \phi_s \quad (1)$$

여기서

- ϵ_0 : 진공의 유전율
- ϵ : 공기의 비유전율
- d : 상부 전극과 수면과의 거리
- S : 상부 전극 면적
- ϕ_s : 수면의 전위
- N : alkylamine 단분자막의 분자 밀도
- m_z : 분자의 쌍극자 모멘트 수직 성분이다.

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

$$I = - \frac{dQ}{dt}$$

$$= \frac{m_z}{d} \frac{dN}{dt} + \frac{N}{d} \frac{dm_z}{dt} + \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d} \frac{d\phi_s}{dt}$$

(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.

장쇄 알킬아민을 수면에 전개시켜 베리어를 압축시켰을 때, 즉 장쇄 알킬아민의 탄소수가 각각 C₁₈, C₁₉ 및 C₂₀을 600 μ L전개했을 때 분자의 점유면적에 대한 표면압, 변위 전류 및 전하량의 변화 결과를 Fig. 2(a), (b), (c)에 나타내었다. ODP를 600 μ L 전개했을 때인 Fig. 2(a)를 보면 분자점유 면적을 137 \AA^2 부터 25 \AA^2 까지 압축시켰다. 1차 압축의 경우를 보면 압축이 처음 시작되었을 때 변위전류는 발생하지 않았으나 약 110 \AA^2 부근에서 변위 전류가 발생하기 시작하여 100 \AA^2

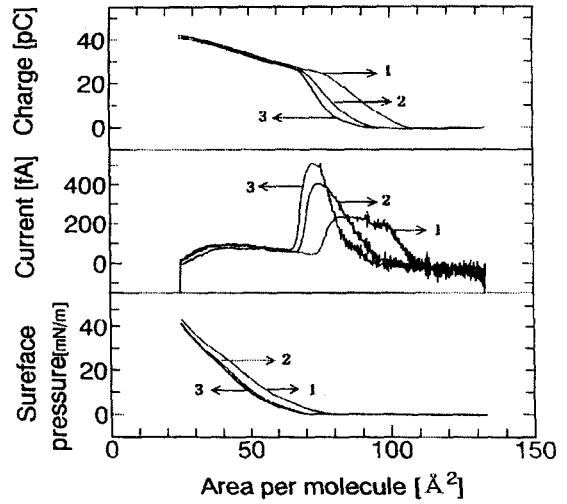


Fig. 2(a)

Fig.2 A typical example of the displacement current measurement for compression of alkylamine monolayers on the water surface.
(a) ODP

부터 80 \AA^2 부근에 이르기까지 폭 넓은 피크가 발생하였다. 또한 2차와 3차 압축의 경우를 보면 분자점유면적이 약90 \AA^2 지점부터 변위전류가 발생하였으며, 70 \AA^2 부근에서 큰 피크가 나타났다. 피크의 크기는 3차압축시 가장 큼을 볼 수 있으며, 변위전류 발생폭은 압축 차수가 거듭될수록 좁아져서 분자가 차지하는 점유면적이 적어짐을 알 수있다. 그리고 표면압의 변화는 1차 압축의 경우 80 \AA^2 , 2차와 3차 압축의 경우는 70 \AA^2 부근에서 볼 수 있다. 또한 전하량 변화 역시 1차 압축의 경우 110 \AA^2 , 2차, 3차 압축의 경우는 90 \AA^2 로서 표면압과 비슷한 경향의 변화가 나타났다.

따라서 1차 압축과는 달리 2차 압축과 3차 압축시 표면압 등의 변화를 보면 그 차가 적음을 볼 수 있으며, Fig. 2에서는 나타내지 않았지만 3차 압축 이후는 거의 변화가 없었다. 이와 같이 1차와 2차 및 3차 압축간의 변위전류, 표면압 및 전하량의 차가 발생하는 것은 압축시 전개된 알킬아민의 일부가 초기에 트러프 벽면에 미량이 부착되거나, 압축시 분자 자체가 소량 회합체를 형성한

후 확장되지 않거나, 기계적인 결합으로 압축시 베리어 반대방향으로 극 소량의 누출이 발생하여 점유면적당 분자수가 감소함에 기인되는 것으로 생각되어진다.

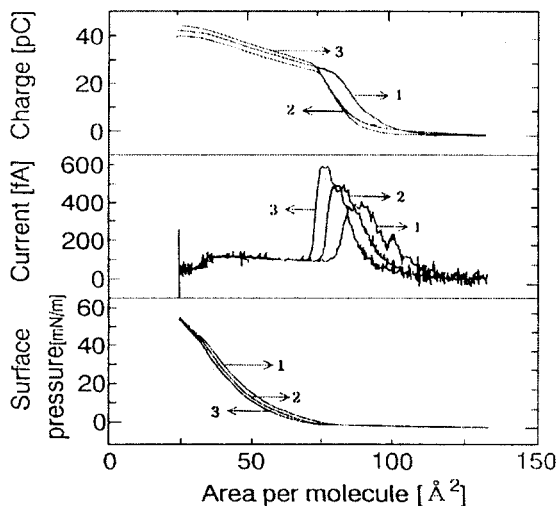


Fig. 2(b)

Fig.2 A typical example of the displacement current measurement for compression of alkylamine monolayers on the water surface. (b) NDP

Fig. 2(b)는 NDP의 경우로서 역시 Fig. 2(a)와 같이 600 μ L 전개했을 때 분자점유면적을 137 \AA^2 부터 25 \AA^2 까지 압축시켰다. 1차 압축의 경우를 보면 압축이 처음 시작되었을 때 변위 전류는 발생하지 않았으나 약 115 \AA^2 부근에서 변위 전류가 발생하기 시작하여 90 \AA^2 부터 80 \AA^2 부근에 이르기까지 큰 피크가 발생하였다. 또한 2차와 3차 압축의 경우를 보면 분자점유면적이 약 100 \AA^2 지점부터 변위전류가 발생하여 80 \AA^2 과 70 \AA^2 부근에서 큰 피크가 나타났다. 피크의 크기는 1차, 2차 및 3차 압축순으로 증가하였으며 3차 압축의 경우가 가장 큼을 볼 수 있으며, 변위전류 발생폭은 압축 차수에 관계없이 분자가 차지하는 점유면적이 거의 비슷함을 볼 수 있다. 그리고 표면압의 변화는 1차 압축의 경우 80 \AA^2 , 2차와 3차 압축의 경우는 70 \AA^2 부근에서 볼 수 있다. 또한 전하

량 변화 역시 1차 압축의 경우 100 \AA^2 , 2차, 3차 압축의 경우는 90 \AA^2 로서 표면압과 비슷한 경향의 변화가 나타났다. 따라서 1차 압축과는 달리 2차 압축과 3차 압축의 경우 표면압 등의 변화를 보면 그 차가 적음을 볼 수 있다. Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 1, 2, 3차 압축간의 변위전류의 크기가 증가함을 볼 수 있는데, 이것은 압축시 전개된 NDP의 일부가 초기에 트러프 벽면에 미량이 부착되는 등 극 소량의 누출이 발생하여 점유면적당 분자수가 감소함에 기인될 수도 있으나 3차 압축 이후 큰 변화가 없는 것으로 보아 분자간의 자유 공간 등이 완전히 채워진 것으로 생각되어진다.

Fig. 2(c)는 ESP의 경우로서 600 μ L 전개했을 때 역시 분자점유 면적을 137 \AA^2 부터 25 \AA^2 까지

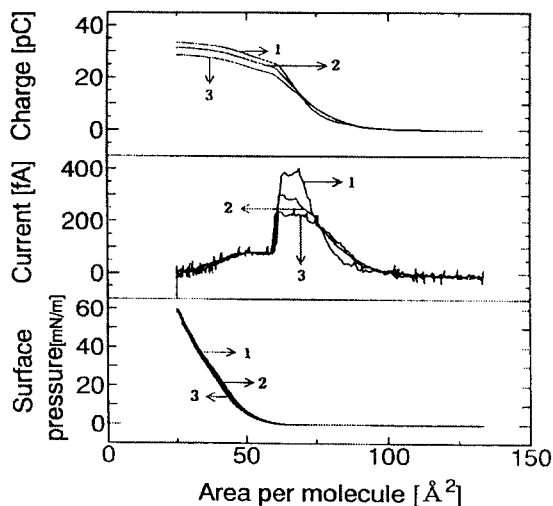


Fig. 2(c)

Fig.2 A typical example of the displacement current measurement for compression of alkylamine monolayers on the water surface. (c) ESP

압축시켰다. 1차, 2차 및 3차 압축의 경우를 보면 모두 압축이 처음 시작되었을 때 변위전류는 발생하지 않았으나 약 100 \AA^2 부근에서 변위 전류가 발생하기 시작하여 70 \AA^2 부근에 이르러서 큰 피크가 발생하였다. 다만 Fig. 2(a), (b)와는 달리 피크의 크기는 1차 압축시가 가장 큼을 볼 수 있으

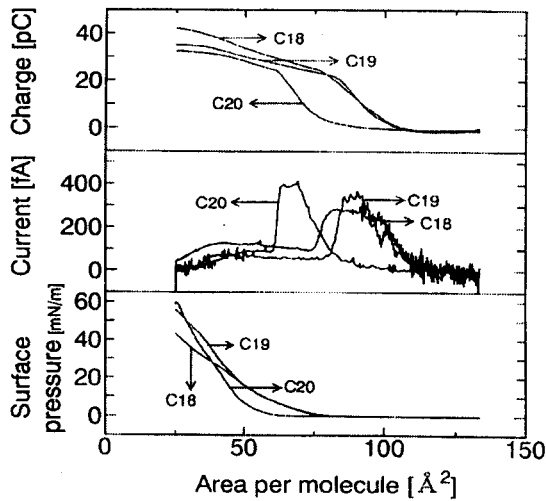


Fig. 3

Fig.3 Displacement current measurement for compression of alkylamine monolayers on the water surface.

며 차수가 거듭될수록 피크의 크기가 감소함을 알 수 있다. 그리고 표면압과 전하량 변화 역시 변위 전류와 비슷한 경향의 변화가 나타나서 1차 압축의 경우가 가장 크며, 2차 압축과 3차 압축시 표면압 등의 변화를 보면 그 차가 적음을 볼 수 있다. 이와 같이 1차와 2차 및 3차 압축간의 변위전류, 표면압 및 전하량의 변화가 ODP 및 NDP의 경우와는 완전히 반대의 경향으로 나뉘어 알 수 있으며, 이것은 압축시 일부 ESP 분자가 회합체를 이루는 것으로 생각되어진다.

따라서 이와 같은 현상을 보다 정확히 관찰하기 위하여 1차 압축시 각 분자들에 대하여 분자점유면적에 따른 변위전류, 표면압 및 전하량의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 표면압의 변화는 알킬 사슬 길이가 C19 및 C20에 비해 C18의 경우가 다소 불안정함을 알 수 있으며, 변위전류의 발생과 최대 피크치는 사슬길이가 가장 긴 C20이 C19 및 C20에 비해 다소 발생차이가 있음을 알 수 있으며, 전하량 역시 변위전류의 변화와 유사함을 볼 수 있다. 따라서 본 연구의 범위 내에서는 어느 것을 사용하여도 무방하나 탄소사슬길이 C19가 가장 적합한 것

으로 사료되어진다.

2. 압축-확장에 따른 변위 전류

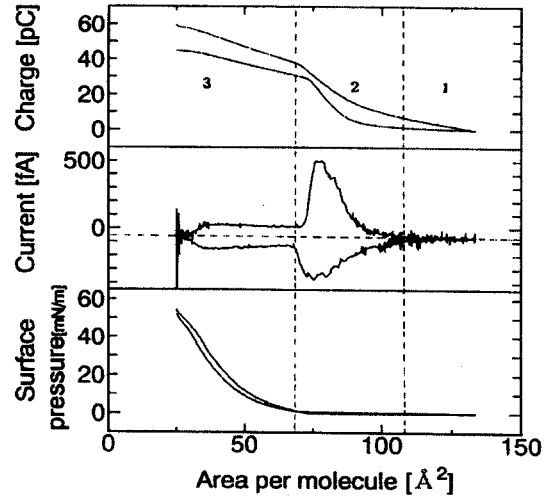


Fig. 4

Fig.4 A typical example of the displacement current measurement for compression and expansion of N-nonadecylpyridinium monolayer on the water surface.

Fig. 4는 알킬아민 중 NDP(C19)를 수면상에 600 μ L 전개시켜 베리어를 압축-확장시켰을 때 분자의 점유면적에 대한 표면압, 변위 전류 및 전하량의 변화 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 분자점유면적을 133.3 Å^2 부터 25 Å^2 까지 40mm/min의 속도로 압축시킨 다음 수분간 안정화시켰다가 서서히 확장시켰다. 기체상태인 영역 1에서 베리어를 압축하면 압축이 처음 시작되었을 때 변위 전류는 발생하지 않았으나 약 115 Å^2 부근에서 변위 전류가 발생하기 시작하여 75 Å^2 부근에서 큰 피크가 발생하였다. 또한 영역 2에서는 변위전류가 발생하고 최대의 피크가 나타나며, 변위전류가 급격히 감소하기 시작하면 전하량의 변화가 나타나고 분자점유면적 70 Å^2 부근에서 표면압이 상승하기 시작하여 액체상태의 영역에 진입하기 시작한다. 이후 3영역에서는 일반적인 경우와 마찬가지로 막의 파괴압력에 이르기까

지 변위전류와 전하량의 변화는 없다. 또한, 표면압을 보면 전형적인 고분자 L막의 거동과 유사하다. 한편 확장시 분자점유면적에 대한 표면압, 전하량 및 변위전류는 압축의 역순으로 발생하기 때문에 그림에서 보는바와 같이 이상적임을 알 수 있다.

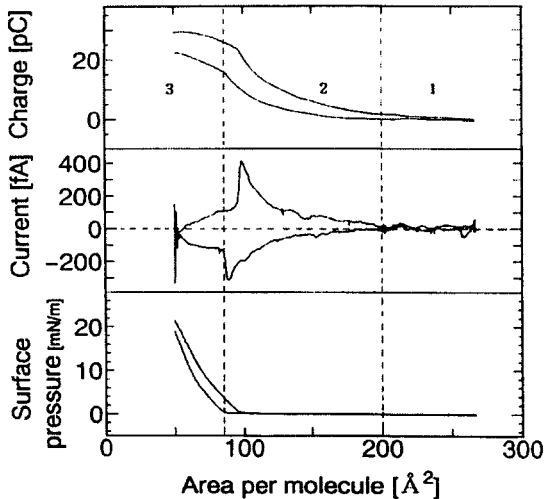


Fig. 5

Fig.5 A typical example of the displacement current measurement for compression and expansion of polyamic acid containing *p*-nitroazobenzene monolayer on the water surface.

Fig. 5는 *p*-cyanoazobenzene을 함유한 polyamic acid 0.2mmol/L의 용액과 alkylamine의 0.2mmol/L의 용액을 수면상에 전개시키기 직전에 1:2로 잘 혼합하여 300μL를 전개시켜 베리어를 압축-확장시켰을 때 분자의 점유면적에 대한 표면압, 변위 전류 및 전하량의 변화 결과를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 베리어를 40mm/min의 속도로 분자점유면적을 267Å²부터 50Å²까지 압축 및 확장시켰다. 기체상태인 영역 1에서 베리어를 압축하면 압축이 처음 시작되었을 때 변위 전류는 발생하지 않았으나 약 200Å² 부근에서 변위 전류가 발생하기 시작하여 100Å²부근에서 큰 피크가 발생하였다. 또한 영역 2는 변위전류가 발생하고 최대의 피크

가 나타나는 영역으로서 최대 피크가 발생한 후 변위전류는 급격히 감소하기 시작하면 전하량의 변화가 나타나고 분자점유면적 100Å²부터 표면압이 상승하기 시작하여 액체상태의 영역에 진입하기 시작한다. 이후 3영역에서는 일반적인 경우와 마찬가지로 막의 파괴압력에 이르기까지 변위전류와 전하량의 변화는 없다. 또한, 표면압을 보면 약 70Å²부터 고체막이 형성됨을 알 수 있고 전형적인 고분자 L막의 거동과 유사하다. LB막을 제작하기 위한 분자점유면적은 고체막이 형성된 약70Å²부터 50Å²까지가 적절할 것으로 사료되어진다. 한편 확장시 분자점유면적에 대한 표면압, 전하량 및 변위전류는 압축의 역순으로 발생하며, 그림에서 보는바와 같이 압축시 보다 분자점유면적이 10Å² 정도 차이가 발생함을 알 수 있다. 이러한 현상은 azobenzene을 함유한 polyamic acid의 분자가 상대적으로 크기 때문에 인지질과 같은 유연한 물질을 제외한 유연성이 결여된 일반적인 물질의 경향을 나타내고 있어 압축과 확장이 원만하지 않는 것으로 사료되어진다⁶⁾.

IV. 결 론

여러 가지 알킬아민을 수면 상에서 전개시킨 L막의 변위 전류, 표면압 및 전하량을 측정 한 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, 2차 및 3차 압축시 모두 표면압이 상승되기 직전에 분자 점유 면적에서 나타남을 알 수 있다.
3. 탄소사슬 길이에 따른 변위전류, 전하량 및 표면압의 변화를 상호 검토한 결과 C19가 적합한 것으로 사료되어진다.

감 사

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공동과제 연구비에 의하여 연구되었음(과제번호 1997-001-E00214).

문헌

- 1) Rau, H., *Photochromism, Molecules and Systems*; Durr, H., Bouas Laurent, H., Eds.; Elsevier: New York, 1990; p165.
- 2) Palto, S. P., Shtykov, N. M., Khavrichev, V. A. and Yudin, S. G., *Mol. Mater.* **1**, 3 (1992).
- 3) 岩本光正, 眞島豊, *應用物理*, **59**(10), 1346(1990).
- 4) Kato, S., Akiyama, M., Amemiya, Y. and Hatta, I., *Biochimica et Biophysica Acta.*, **1028**, 103 (1990).
- 5) Lee, K. S. and Iwamoto, M., *J. Coll. Inter.*, **177**, 414 (1996).
- 6) Park, K. H. and Iwamoto, M., *J. Coll. Inter.*, **193**, 71 (1997).