

p-Cyanoazobenzene을 함유한 Polyamic Acid의 수면상의 Maxwell 변위 전류 측정

朴根浩* · 孫秉淸**

*昌原大學校 工業化學科

**弘益大學校 化學工學科

Measurement of Maxwell Displacement Current of Polyamic Acid Containing *p*-Cyanoazobenzene on the Water Surface

Park, Keun-Ho* · Shon, Byung-Chung**

*Dept. of Chemical Technology, Chang-Won National University

**Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University

(Received Oct., 20, 1997)

ABSTRACT

Maxwell displacement current(MDC) measuring technique has been applied on the study of monolayers of polyamic acid containing *p*-cyanoazobenzene. 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 140\AA^2 and 100\AA^2 . Maxwell displacement currents 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.

I. 서 론

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 Photo-memory 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 가지고 있다. 그러나 대부분 실온에서 단지 몇분 정도 지속되는 cis-isomer의 짧은 수명은 중요한 문제로 지적되고 있다. 그러나 LB법은 초박막의 합성에 대하여 그 분자 정렬이 수 nanometer 두께²⁾로 정밀하게 조절할 수 있기 때문에 좋은 방법이다. 고분자의 LB막은 thin organic optical 제조와 일반적인 LB 박막³⁾에 비해 안정하기 때문에 전기광학 소자 설계에 사용되어지고 있다. 그리고, *p*-nitroazobenzene 작용기를 가진 polyamic acid의 변위 전류 등의 물성을 보면 Langmuir(L)막 상에서 cis-trans로의 구조 변환은 되지 않으나 열 등의 에너

지를 가하는 경우는 구조 변화가 발생하므로 열자극 소자나 또는 다른 기능성 소자로의 이용 가능성이 제시되고 있다⁴⁾.

본 연구에서는 광학 소자로서 이용 가능성을 가지고 있는 절연체인 polyimide 측쇄에 *p*-cyanoazobenzene 작용기를 갖는 polyimide LB막을 제조하기 위하여 polyamic acid를 수면상에 전개시킨 L막의 Maxwell 변위 전류(MDC)를 측정하여 그 물성

을 검토하고자 하였다.

II. 실험 방법

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 사용하였으

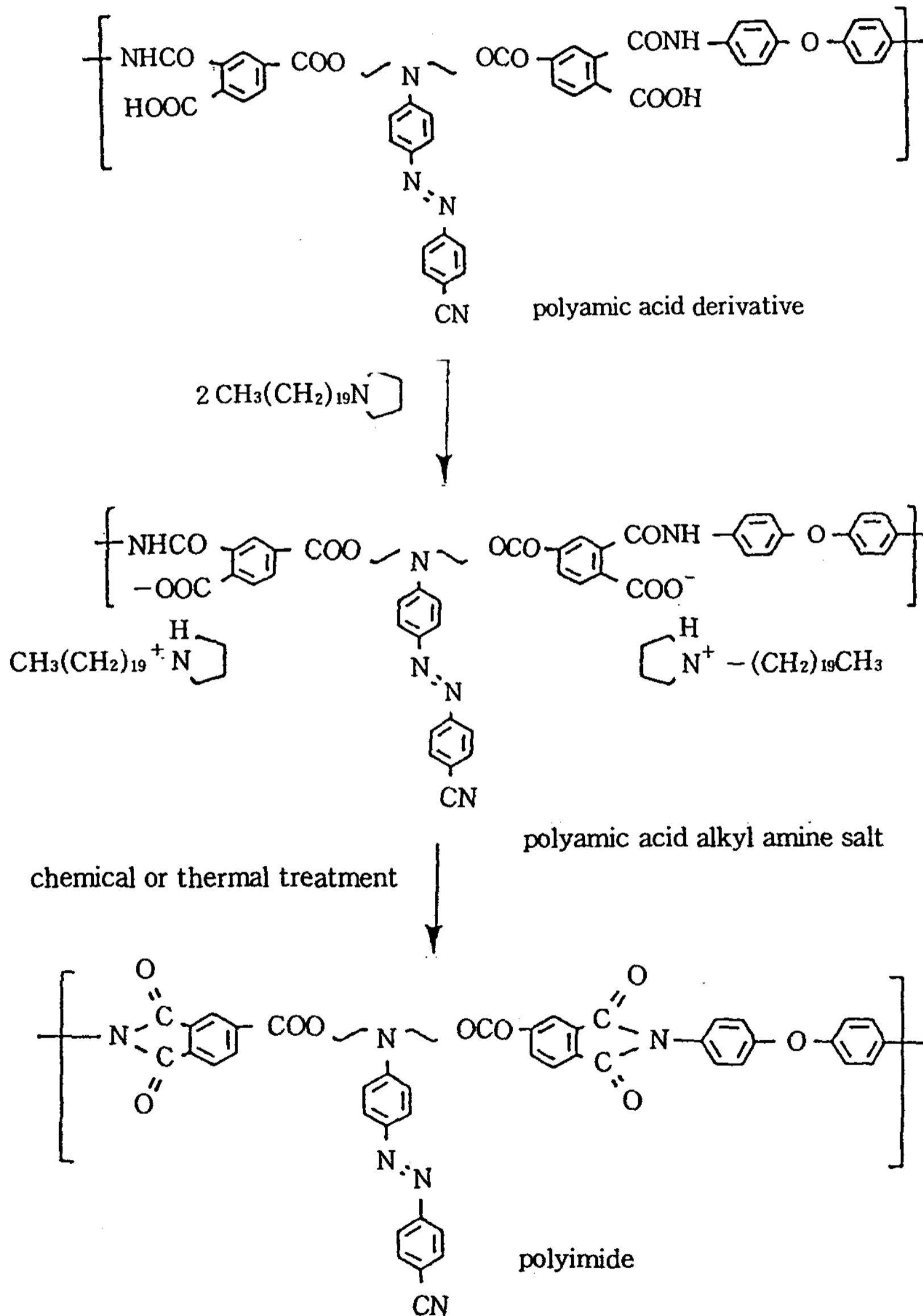


Fig. 1. Molecules used in the present study.

며, 반응 생성물의 점도 측정에는 Oswald viscometer를 사용하였다⁴⁾.

Fig. 1은 본 연구에 사용한 polyamic acid 유도체, L막 및 LB막의 분자 구조를 나타낸 것이다. LB막은 precursor method로 polyamic acid의 alkylamine salt을 만들어서 제작하였으며, 이것을 화학적 처리 또는 열적 처리를 하여 *p*-cyanoazobenzene을 갖는 polyimide LB막을 만들어 여러 가지 물성들을 측정하였다. Fig. 2는 MDC 측정 장치를 나타낸 것이다(Nippon Laser NL-LB1000). 전극 1(상부 전극)은 면적이 46.5cm^2 인 원형 ITO 유리로서 스테인레스 강으로 쉴드(shield) 하였으며, 트러프(trough)에 탈착이 용이하도록 하였다. 전극 2(하부 전극)는 금선으로 수중에 설치하였다. 전극 1과 수면의 거리는 1mm로 하였고, *p*-cyanoazobenzene을 함유한 polyamic acid 단분자를 수면 상에 전개시킨 다음 10분간 방치하여 용매를 휘발시킨 후 배리어(barrier)를 40mm/min의 속도로 압축 및 확장시켜 변위 전류를 측정하였다.

2. 전개액의 제조

Polyamic acid의 전개용 용액은 다음과 같이 제조하였다. 먼저 중합 용액(사용한 용매는 N, N-dimethylacetamide(DMAC)이다)을 mass flask를 사용하여 정확히 농도 10mmol/L가 되도록 희석하고, 이것을 A액으로 한다. 다음에 100mL의 전

개액을 만들 때, 100mL의 mass flask에 사전에 40mL(용량의 2/5)의 DMAC를 계량하여 넣고, 여기에 A용액을 10mL(용량의 1/10)을 가하여 균일할 때까지 교반한다. 여기에 benzene을 가하여 100mL로 하고, polyamic acid의 DMAC-benzene 1:1 혼합용매 중, 1mmol/L의 용액으로 하였다. 이 같은 수순을 사용한 이유는 특히 polyamic acid 자신의 결정성이 높은 경우, 한 번 중합 용액에서 고분자를 단리(isolation)해 버리면 재용해가 어렵기 때문이다.

3급 alkylamine 전개액용 용액은, 먼저 alkylamine-benzene 중 10mmol/L의 용액을 만들고, 이것을 polyamic acid의 경우와 같은 수순에 따라서 희석하여 만든다. 즉 이 경우에는 사전에 mass flask에 benzene을 그 용량의 2/5 넣고, 최후로 DMAC를 첨가하여 소정의 농도로 하였다. 이 용액도 DMAC-benzene 1:1 혼합용매 중, 1mmol/L의 용액으로 한다. 최종적으로 트러프에 전개하는 polyamic acid의 alkylamine염의 용액은 전개 직전에 polyamic acid의 1mmol/L의 용액과 3급 alkylamine의 1mmol/L의 용액을 1:2로 혼합시켜 만든다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 분자 점유 면적 변화에 따른 변위 전류

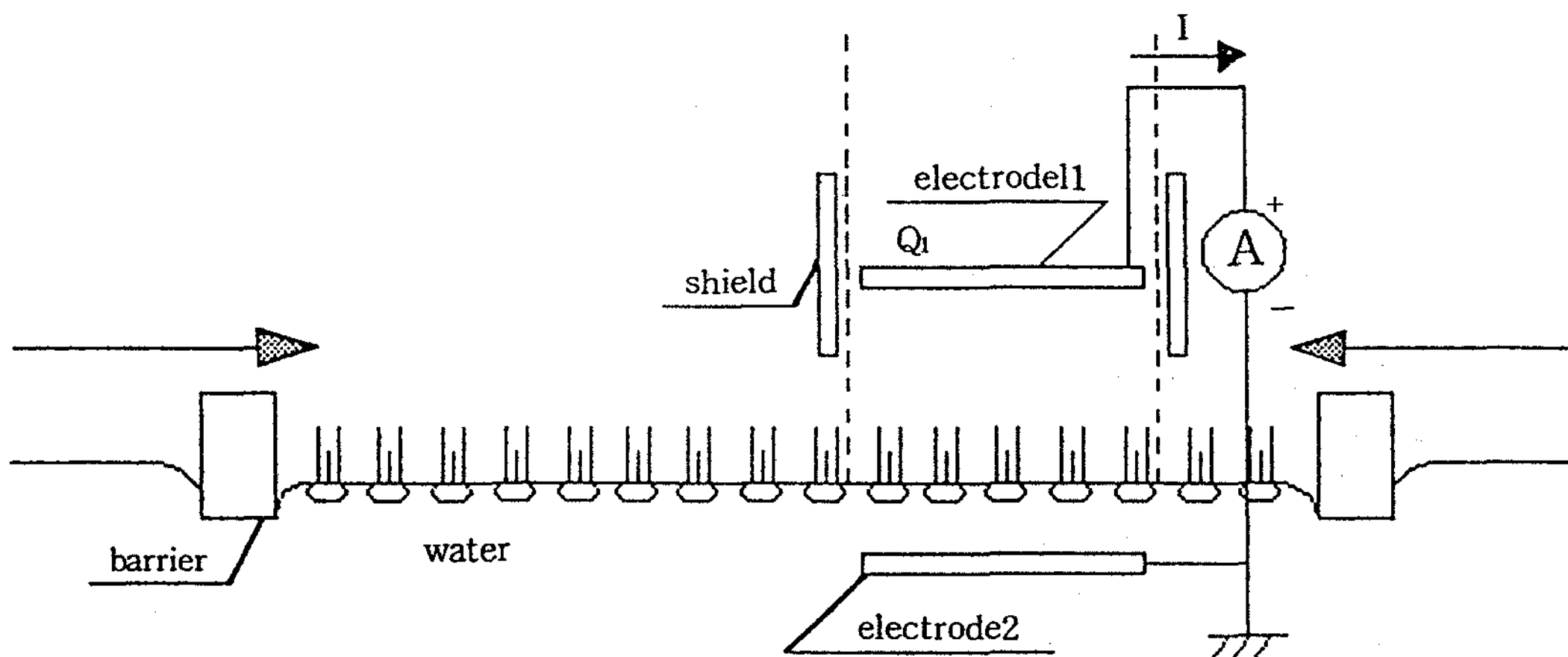


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental setup used for the present study.

Polyamic acid를 사용하여 수면에 L막을 형성한 후 베리어를 압축, 팽창하면 다음 식(1)로 표시되는 전하량 Q1가 상부 전극 1에 유기되고, 이 유기 전하량이 전류계를 통하여 검출된다⁵⁾.

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

여기서

ϵ_0 : 진공의 유전율

ϵ : 공기의 비유전율

d : 상부 전극과 수면과의 거리

S : 상부 전극 면적

Φ_s : 수면의 전위

N : polyamic 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 흐르게 되며, 외부 회로를 통하여 흐르는 변위 전류 I 는 식(2)와 같다⁶⁾.

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

여기에서 제1항은 분자의 배향 상태가 변화하여, 쌍극자의 수직 방향 성분 m_z 가 변화할 때 흐르는 전류이고, 제2항은 전극 밑에 존재하는 분자수가 변화할 때 흐르는 전류이며, 제3항은 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. 3에 나타내었다. Fig. 3(a), (b)는 전개했을 때 분자 점유 면적이 클 경우와 적을 경우를 나타낸 것이다. *p*-cyanoazobenzene을 함유한 polyamic acid의 전개시 700 μ L 보다 분자 점유 면적이 상대적으로 큰 200 μ L를 전개했을 경우인 Fig. 3(a)를 보면, 분자의 점유 면

적을 400 \AA^2 부터 75 \AA^2 부근까지 압축시켰다. 압축이 처음 시작되었을 때 변위 전류는 발생하지 않았으

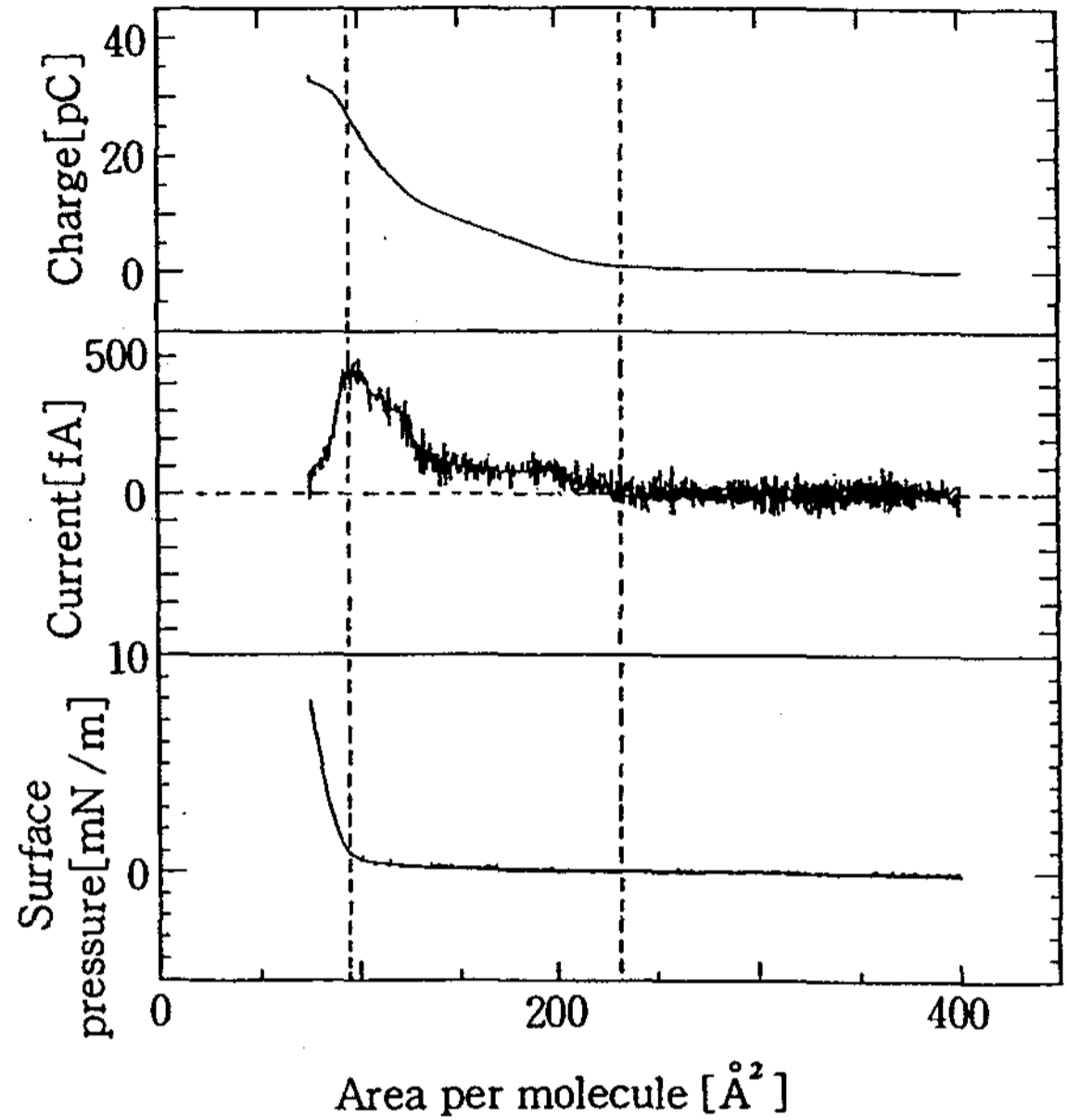


Fig. 3. A typical example of the displacement current measurement for polyamic acid monolayers on the water surface. (a) 200 μ L deposition, (b) 700 μ L deposition.

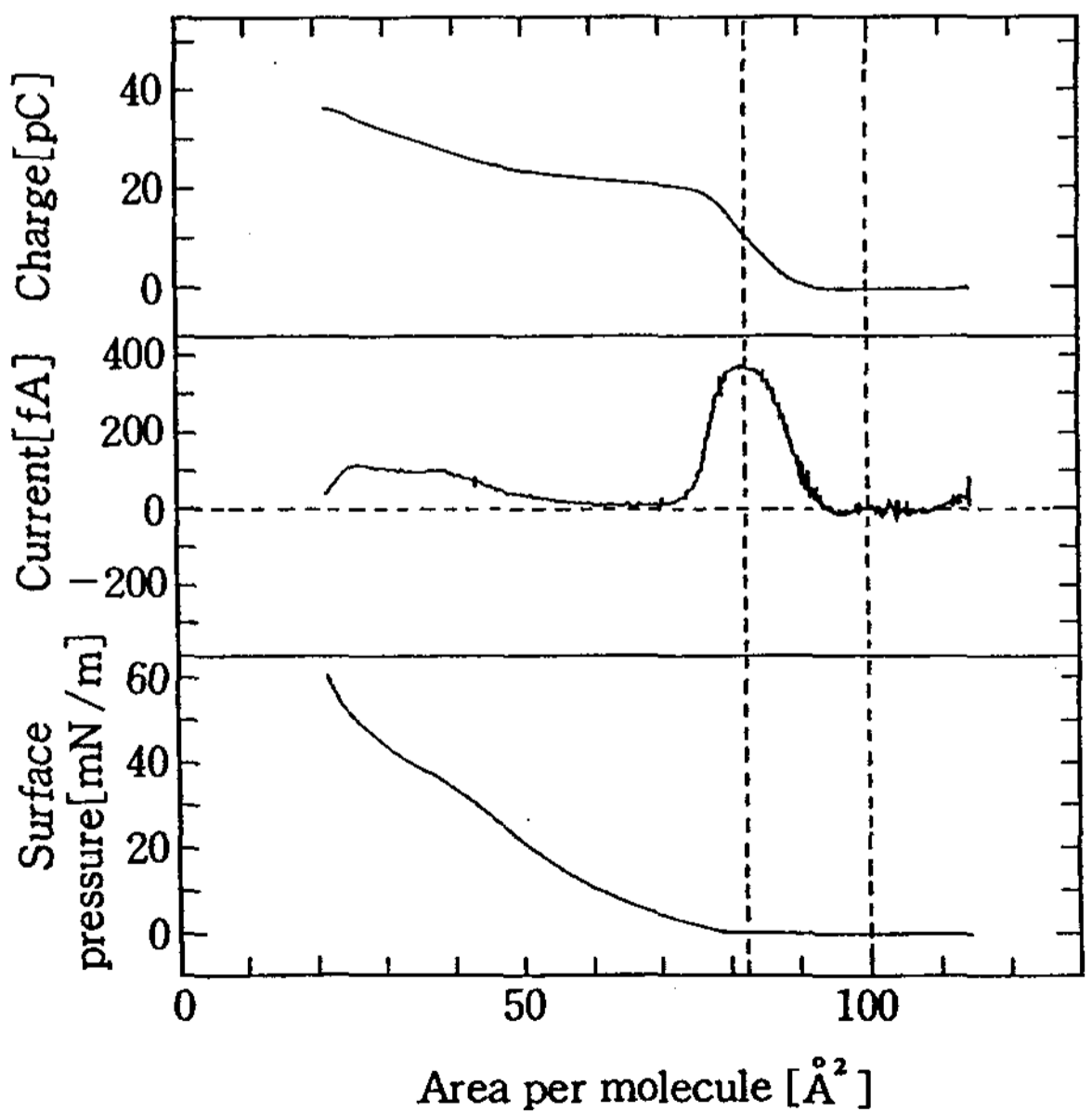


Fig. 3(b)

며, 약 230\AA^2 부근에서 변위 전류가 발생하기 시작하여 95\AA^2 에서 큰 피크가 발생하였다. 또한 표면압의 변화는 95\AA^2 부근에서 볼 수 있었으며, 전하량 변화 역시 비슷한 위치에서 변화가 나타났다. Fig. 3(b)의 경우는 분자당 점유 면적이 적어지므로 변위 전류는 약 100\AA^2 부근에 변화를 볼 수 있고, 약 82\AA^2 부근에서 큰 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이후 변위 전류의 피크가 사라지는 지점인 75\AA^2 부근에서 표면압과 전하량의 변화가 나타난다. Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)를 비교하면 압축시 변위 전류 및 표면압의 경우를 비교해 보면 분자당 점유 면적이 넓은 경우 변위 전류의 최대 피크는 95\AA^2 부근에서 나타나고, 표면압의 발생은 비슷한 분자당 점유면적에서 발생한다. 이에 비해 분자당 점유 면적이 좁은 경우 변위 전류의 최대 피크는 82\AA^2 부근에서 나타나고, 표면압의 발생은 80\AA^2 부근의 분자당 점유면적에서 발생한다. 따라서 charge, 변위전류 및 표면압의 변화의 차가 분자당 점유 면적이 넓은 경우에 비해 좁을 경우에는 상당한 차가 발생함을 볼 수 있으며, 이것은 압축시 분자간의 H-aggregation에 의한 것으로 추정되어진다.

2. 압축 및 확장에 따른 변위 전류

p-cyanoazobenzene을 함유한 polyamic acid의 전개량 증가에 따른 영향을 검토하기 위하여 체적비를 변화시켜 수면 상에 전개시켰다. 그리고 배리어를 압축, 확장하였을 때 분자당 점유 면적에 대한 표면압, 변위 전류 및 전하량의 변화를 검토하였으며, 그 결과 Fig. 4(a)와 (b)는 polyamic acid $400\mu\text{L}$ 와 체적비로 이것 보다 1.5배인 $600\mu\text{L}$ 를 트러프에 전개했을 때 압축 및 확장시의 변위 전류를 각각 나타낸 것이다. Fig. 4(a)의 압축과 확장의 경우를 보면, 분자의 점유 면적을 200\AA^2 부터 38\AA^2 부근까지 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. 4(b)의 경우는 전개량을 0.5배 정도 증가시켜 전개한 후 배리어를 압축, 확장하였을 때 변위 전류를 측정된 결과로서 분자당 점유 면적이 110\AA^2 부

근에서 변화를 볼 수 있고, 약 85\AA^2 부근에서 큰 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이후 변위 전류의 피크가

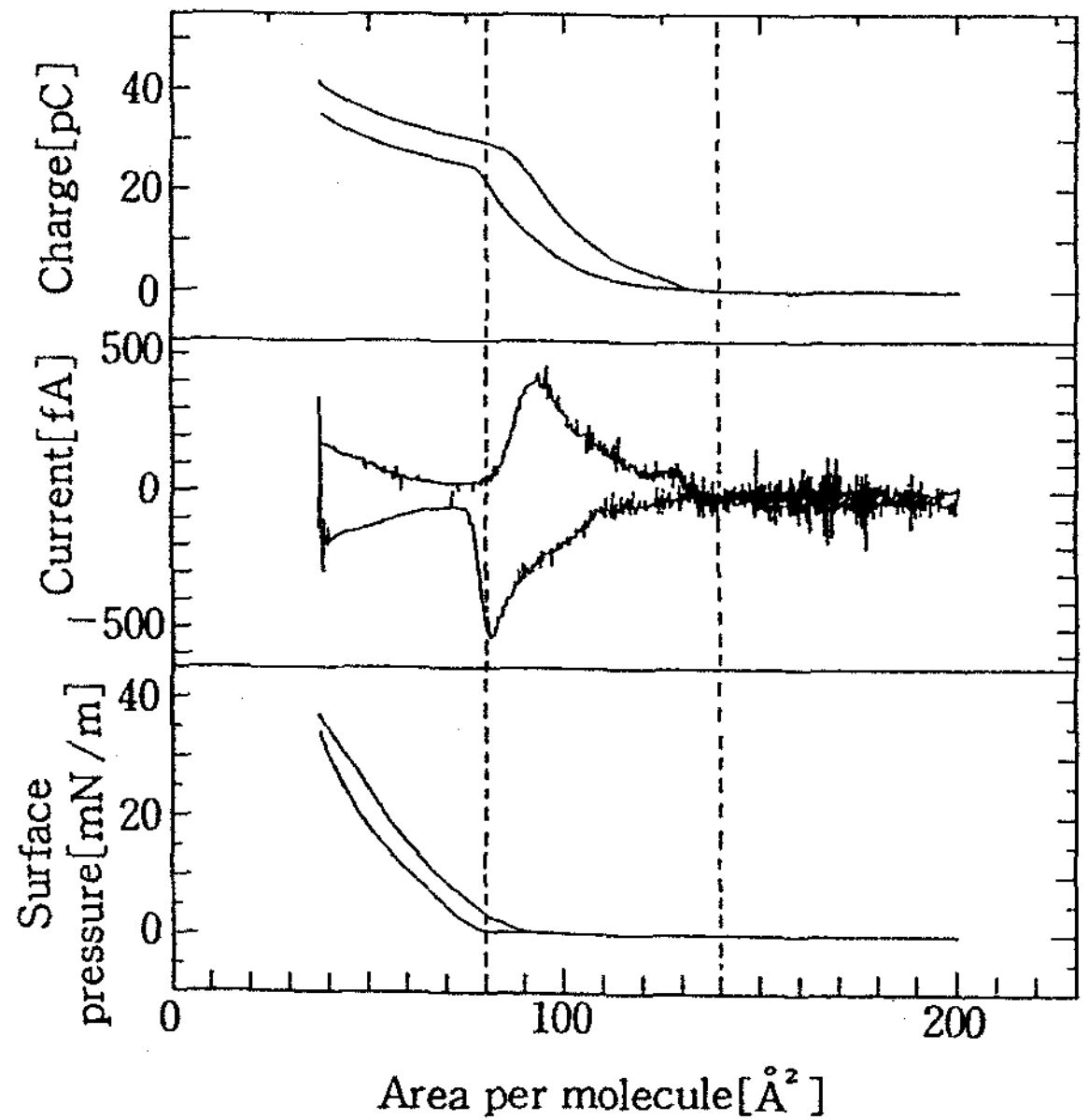


Fig. 4. Displacement current measurement for compression and expansion of polyamic acid monolayers on the water surface at volume (a) $400\mu\text{L}$ and (b) $600\mu\text{L}$.

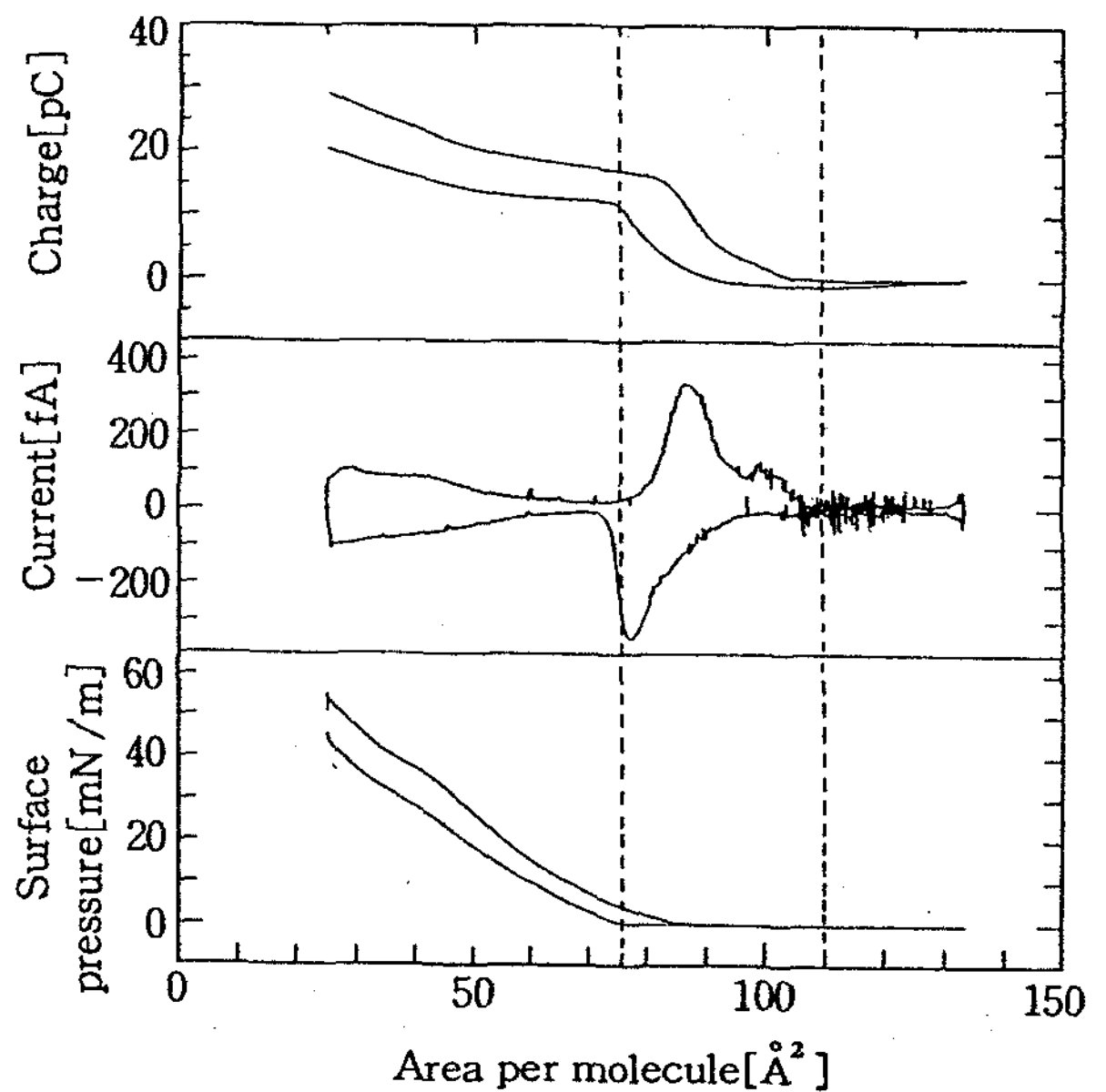


Fig. 4(b)

크게 감소되면서 표면압과 전하량의 변화가 나타난다. Fig. 4(a)와 (b)를 비교하면 전개량을 증가시키면서 압축, 확장시 변위 전류의 경우 약 10\AA^2 정도의 변위 전류의 피크차가 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 상당한 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 추정되어진다⁴⁾.

Fig. 5는 *p*-cyanoazobenzene을 함유한 polyamic acid를 수면상에 $300\mu\text{L}$ 전개시켜 베리어를 1차 및 2차 압축시켰을 때 분자의 점유면적에 대한 표면압, 변위 전류 및 전하량의 변화 결과를 나타낸 것이다. Fig. 5(a)의 1차 압축의 경우를 보면, 분자의 점유 면적을 267\AA^2 부터 50\AA^2 부근까지 압축하였다. 압축이 시작되었을 때 변위 전류는 발생하지 않았으며, 약 130\AA^2 부근에서 변위 전류가 발생하기 시작하여 95\AA^2 에서 큰 피크가 발생하였다. 또한 표면압의 변화는 100\AA^2 부근에서 볼 수 있었으며, 전하량 변화 역시 100\AA^2 부근에서 변화가 나타났다. Fig. 5(b)의 경우는 제2차 압축시 측정된 결과로서 변위 전류는 역시 약 130\AA^2 부근에 변화를 볼 수 있고, 약 90\AA^2 부근에서 큰 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이후 변위 전류의 피크가 사라지는 지점인 80\AA^2 부근에서 표면압과 전하량의 변화가 나타난다. Fig. 5(a)와 (b)를 비교하면 1차 및 2차 압축시 전하량의 변화는 차가 거의 없음을 알 수 있으나, 변위 전류의 경우는 약 5\AA^2 정도의 최대 피크 차가 발생하였다. 이것은 역시 처음 압축시 분자간의 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 사료되어진다⁷⁾. 한편 여기서는 나타내지 않았지만 제3차의 압축 및 확장시 표면압, 변위 전류 및 전하량의 변화는 제2차 압축 및 확장시와 거의 변화가 없었다.

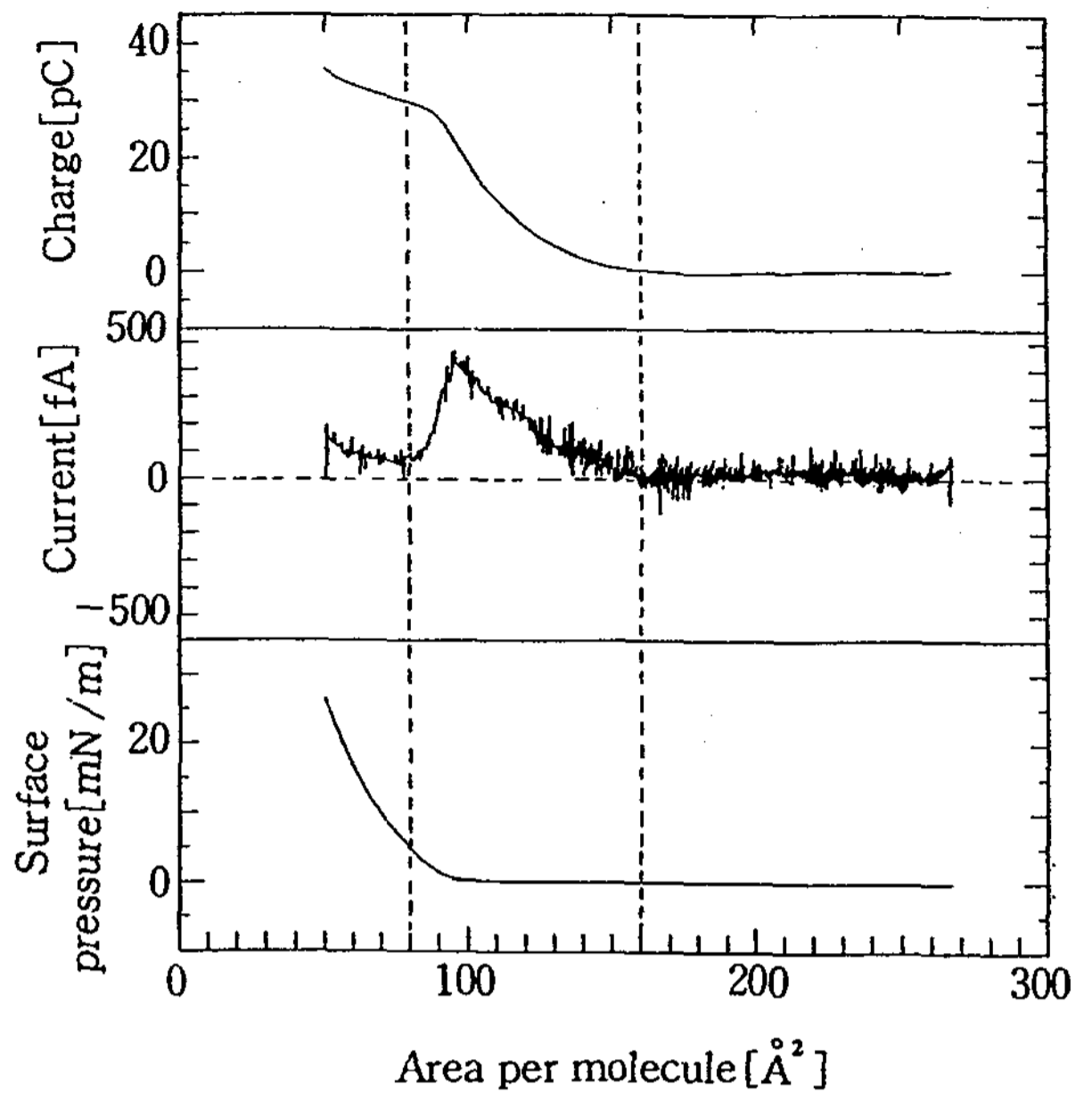


Fig. 5. A typical example of the displacement current measurement for polyamic acid monolayers on the water surface with monolayer (a) first and (b) second compression.

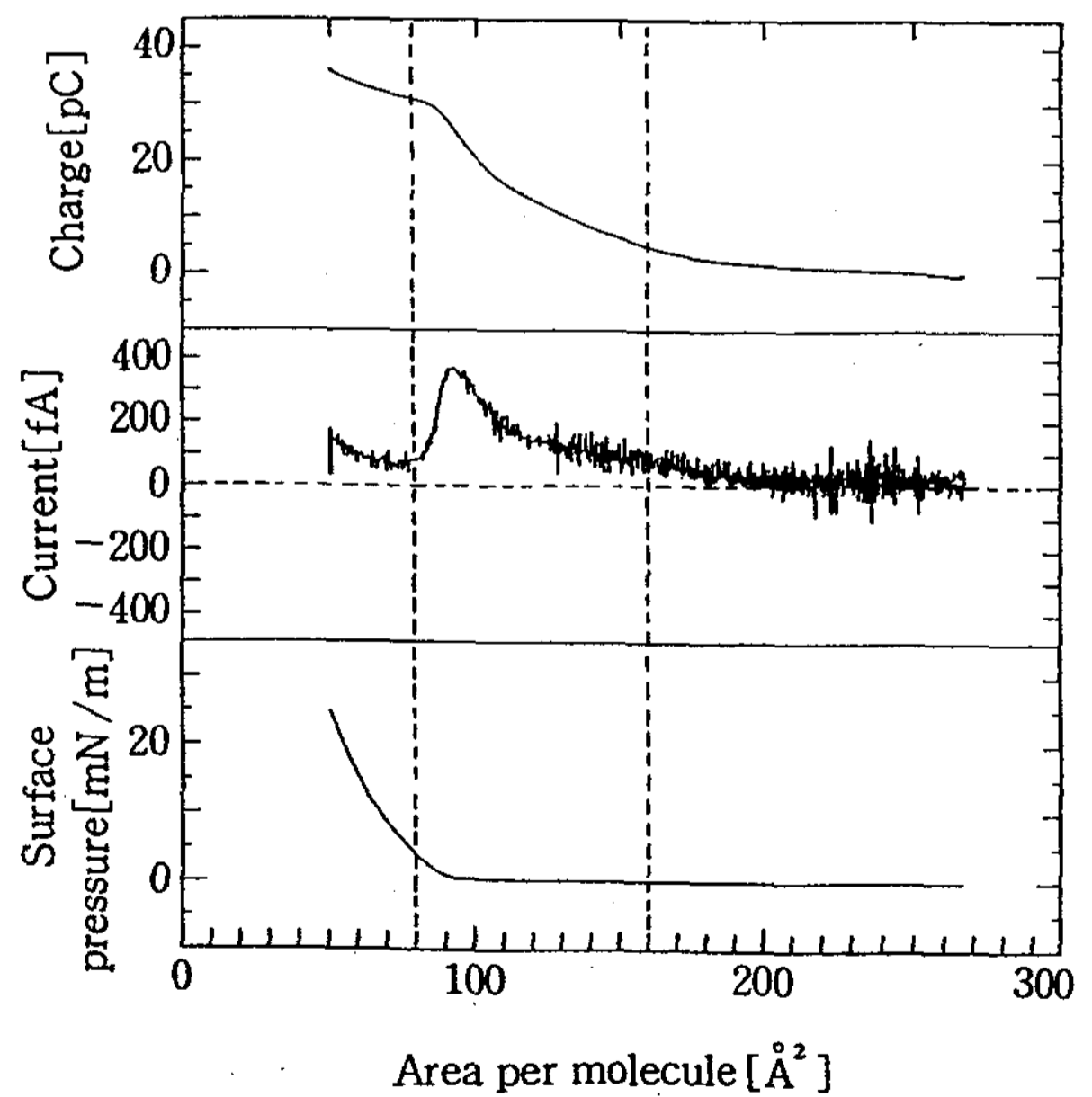


Fig. 5(b)

IV. 결 론

p-cyanoazobenzene을 함유한 polyamic acid를 수면 상에서 전개시킨 L막의 Maxwell 변위 전류, 표면압 및 전하량을 측정된 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.

문 헌

1. Rau, H., *Photochromism, Molecules and Systems*; Durr, H., Bouas Laurent, H., Eds.; Elsevier: New York, 1990, p.165.
2. Palto, S. P., Shtykov, N. M., Khavrichev, V. A. and Yudin, S. G., *Mol. Mater.* 1, 3 (1992).
3. Ulmann, A., *An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic press: San Diego, CA, 1991.
4. Park, K. H. and Park, T. G., *Transactions of the Institute of Industry and Technology*, Changwon National University, 11, 305 (1997).
5. Kato, S., Akiyama, M., Amemiya, Y. and Hatta, I., *Biochimica et Biophysica Acta.*, 1028, 103(1990).
6. Lee, K. S. and Iwamoto, M., *J. Coll. Inter.*, 177, 414(1996).
7. Park, K. H. and Iwamoto, M., *J. Coll. Inter.*, 193, 71(1997).
1. Rau, H., *Photochromism, Molecules and*