

광변형 고분자의 동적 진동에 관한 멀티스케일 해석

윤정훈¹ · Chenzhe Li¹ · 정하영¹ · 최준명¹ · 조맹효^{1*}

¹서울대학교 기계항공공학부

Multiscale Analysis on Vibration of the Photo Responsive Polymer

Jung-Hoon Yun¹, Chenzhe Li¹, Hayoung Chung¹, Joonmyung Choi¹ and Maenghyo Cho^{1*}

¹School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Seoul, 08826, Korea

Abstract

Photo responsive polymer (PRP) is well known for its photo deformation under UV light, and goes back to its original shape in visible light due to the photoisomerization of the azobenzene inside the PRP. In this paper, dynamic study of the vibration in PRP is discussed. In order to predict photo-deformation of the PRP a multiscale modeling is introduced which covers quantum level photo excitation, microscopic morphology, and macroscopic deformation of the PRP. A simple 1D beam model is introduced to model dynamic bending behavior of the PRP. Through fast Fourier transformation analysis, we identify that vibration frequency of the PRP can be controlled by light polarization angle.

Keywords : photo responsive polymer, azobenzene, photoisomerization, multiscale, STIRAP,

1. 서 론

광변형 고분자 (PRP)는 자외선을 받을 경우 수축 혹은 팽창 등의 변형을 하며 이 상태에서 가시광선 또는 열을 받을 경우 원래대로 돌아오는 성질을 가지고 있다 (White and Broer, 2015; Ikeda, 2003). 이러한 가역적인 거동성과 빛에 의한 정밀성, 원격성 덕분에 아조벤젠 기반의 광변형 고분자는 넓은 분야에서 연구되어왔고, 이를 이용한 굽힘변형 (Yu *et al.*, 2004), 나선변형 (Wie *et al.*, 2015), 양방향 변형 (Lee *et al.*, 2012)에 대한 보고가 활발히 진행되어왔다.

이러한 PRP 가역적인 변형의 원인은 PRP 내에 존재하는 아조벤젠기 (azobenzene monomer)의 trans-cis 광이성질화 현상 (photoisomerization)에 기인한다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 아조벤젠이 자외선 (UV)를 받아 trans 상태에서 cis 상태로 변할 경우 아조벤젠 주변의 고분자 배열이 흐트러지게 되고, 종국에는 PRP의 수축이 발생하게 된다. 반대로 이 상태에서 가시광선을 받아 아조벤젠이 cis 상태에서 trans 상태로 되돌아올 경우 흐트러진 아조벤젠 주변의 고분자 배열이

원래대로 돌아오게 되면서 변형이 복원된다 (Ikeda, 2003).

다양한 PRP의 변형 중 주목할 만한 변형은 빛의 입력에 따른 PRP 시편의 진동 현상으로 이는 White 등 (2008)에 의해 처음으로 보고되었고, 이후 Broer 등 (2016)의 그룹에서 가시광선 자외선 두 개의 빛을 이용하여 진동 양상을 재현함으로써, 다시 주목을 받게 되었다.

이러한 PRP의 동적 진동은 MEMS의 거동부, 광센서의 파트 개발에 활용될 여지를 내포하고 있다. 하지만 이러한 가능성에도 불구하고 이에 대한 연구가 미진한 이유는 광들뜸

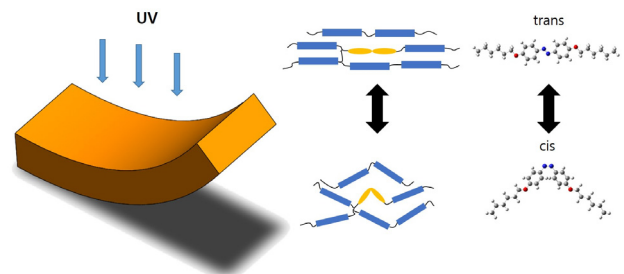


Fig. 1 Scheme for photo-deformation of PRP triggered by trans-cis photoisomerization of the azobenzene

* Corresponding author:

Tel: +82-2-880-1693; E-mail: mhcho@snu.ac.kr

Received November 3 2016; Revised November 14 2016;

Accepted November 17 2016

©2016 by Computational Structural Engineering Institute of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

현상뿐만 아니라, PRP의 온도에 따른 상변화, 그리고 굽힘 변형에 따른 빛의 조사각도 변화 등 다양한 조건들이 변형 양상에 영향을 주어 이를 정확하게 예측하는 것이 힘들기 때문이다.

따라서 본 논문에서는 빛의 입력, 편광방향, 입력 각도와 온도에 따른 광변형률을 예측하기 위해 양자역학 고분자역학 연속체역학을 통합한 멀티스케일 기법을 제안하였다. 양자역학 파트에서는 빛의 입력에 따른 azobenzene의 광들뜸 현상을 해석하고, 고분자역학 파트에서는 azobenzene의 trans cis 상태, 온도에 따른 광변형률을 예측한다. 연속체 역학 파트에서는 1D Bernoulli 빔 이론을 이용하여 광변형률에 따른 PRP의 굽힘 변형을 시간 변화에 따라 모사한다.

2. PRP의 멀티스케일 해석 방법론

이 장에서는 PRP에 대한 멀티스케일 이론을 소개한다. 양자역학, 고분자역학, 연속체 역학 파트별로 관련된 수식을 소개하고 이에 대한 상세한 기술을 한다.

2.1 STIRAP를 이용한 광들뜸 현상 모사

PRP의 광변형 거동 양상은 PRP 안에 들어있는 azobenzene monomer의 trans-cis 광이성질화에 의해 야기되며, PRP 내부에 있는 azobenzene의 trans-cis 비율은 PRP의 광 변형률과 정비례 관계에 있다. 본 연구에서는 양자역학의 섭동 이론(perturbation theory, 혹은 Fermi's Golden rule)에 기반한 Stimulated Riman Adiabatic Passage (STIRAP) (Boris, 2005) 기법을 아조벤젠의 광이성질화 비율 예측에 적용하고, 이를 이용하여 빛의 세기, 빛의 편광 각도에 따른 trans-cis 광이성질화 비율을 시간 변화에 따라 유추하였다. STIRAP 기법을 이용하여 유추한 아조벤젠의 광이성질화 식은 다음과 같다(Yun *et al.*, 2015).

$$\frac{\partial \rho_{cis}}{\partial t} = \left\{ \alpha \cdot I_{UV}^\beta \cdot |\cos(\theta_{UV})|^3 \right\} (1 - \rho_{cis}) - \left\{ \gamma \cdot I_{VIS}^\delta \cdot |\cos(\theta_{VIS})|^3 + \tau^{-1} \right\} \rho_{cis} \quad (1)$$

ρ_{cis} 는 아조벤젠의 cis 비율을 의미하며, I_{UV} 그리고 I_{VIS} 는 각각 자외선과 가시광선의 세기를 의미한다. θ_{UV} 그리고 θ_{VIS} 는 각각 자외선 가시광선의 편광 방향을 의미하며, τ 는 아조벤젠의 trans에서 cis 역변환에 대한 시간 상수를 의미한다. $\alpha \sim \delta$ 는 적응상수로 본 연구에서는 Yun 등(2015)의 논문에 나온 상수를 차용하였다. 또한 τ 는 영향이 미비하여 0으로 가정

하였다.

전체 PRP에서의 ρ_{cis} 분포를 예측하기 위해 본 연구에서는 식 (1)을 식 (2)의 Non-linear Beer's Law와 엮어 전체 구간에서의 ρ_{cis} 분포도를 구하였다(Yun *et al.*, 2015).

$$\frac{dI_\omega}{dz} = -\sigma_\omega \cdot \left\{ (1 - \rho_{cis}) + \xi \cdot \rho_{cis} \right\} I_\omega, \quad (\omega = UV / VIS) \quad (2)$$

z 는 빛의 조사 표면에서부터 침투 방향으로의 깊이를 의미하며, σ_ω 는 아조벤젠이 trans 상태일 때 나타나는 자외선 ($\omega = UV$) 혹은 가시광선($\omega = VIS$)의 단위 깊이당 빛의 흡수율을 의미한다. ξ 은 trans상태의 흡수율 대비 cis의 흡수 비율을 의미한다. 관련 수치들은 Yun 등(2015)에서 차용해 왔다.

2.2 고분자역학을 이용한 광변형 예측

식 (1), (2)에서 구한 trans-cis 광이성질화 비율은 Initial step length modeling을 통해 PRP의 배열도로 변환이 된다(Yun, 2015).

$$\ell = \tilde{T}_2 \cdot \tilde{T}_1 \cdot \ell_0 \quad (3a)$$

$$\tilde{T}_1 = \left\{ (1 - n_{azo} \cdot \rho_{cis}) \tilde{I} + n_{azo} \cdot \rho_{cis} \cdot \tilde{\lambda}_{tc} \right\} \quad (3b)$$

$$\tilde{T}_2 = \left\{ (1 - p_I) \tilde{I} + p_I \cdot \left(\tilde{\ell}_0^{-1} \cdot \tilde{T}_1^{-1} \right) \right\} \quad (3c)$$

ℓ 은 initial step length로 PRP의 배열정도를 나타내는 3×3 텐서이며, ℓ_0 는 광변형 이전의 배열정도를 나타낸다. 배열의 흐트러짐 정도는 각각 \tilde{T}_1 , \tilde{T}_2 의 변환 텐서로 표현이 된다. 이 중 \tilde{T}_1 은 아조벤젠의 trans-cis 변환에 의한 섭동을 표현하며, \tilde{T}_2 는 trans-cis 변환을 통해 발생하는 배열의 열역학적 변화를 표현한다. n_{azo} 는 PRP 내 아조벤젠의 몰 비율을 의미하며, $\tilde{\lambda}_{tc}$ 는 아조벤젠이 trans-cis로 변환할 시 나타나는 아조벤젠 주변의 변형률을 의미한다. p_I 는 PRP의 배열이 nematic 상에서 isotropic 상으로 변화할 확률을 의미하며, 이는 아래의 식 (4)에 의해 규정된다.

$$p_I = \exp(-E_{av}/k_B T) \quad (4a)$$

$$E_{av}(d) = (1 - n_{azo}) \cdot E_h(d) + n_{azo} \cdot E_g(d) \quad (4b)$$

$$d = n_{azo} \cdot \rho_{cis} \cdot d_{tc} + d_T \quad (4c)$$

$$d_T = \left\{ (\alpha_1 \cdot n_{cross} + \alpha_2) \cdot (\beta_1 \cdot n_{azo} + \beta_2) \right\} \times \exp(\beta_3(T - T^*)) \quad (4d)$$

E_{av} 는 PRP 내부의 고분자 단량체간의 평균 거리 d 에 따른 상호작용 에너지를 의미하며, 이는 host 단량체간의 에너지 $E_h(d)$ 와 host-guest 단량체간의 에너지인 $E_g(d)$ 의 평균(식 (4c)에 의해 결정된다. d 는 온도와 아조벤젠의 trans-cis 비율에 의해 결정되며, 식 (4c)에서 보는 바와 같이 온도에 따른 단량체간의 평균거리 d_T 에 아조벤젠이 trans에서 cis로 변할 때 생기는 평균거리 $n_{azo} \cdot \rho_{cis} \cdot d_{tc}$ 를 합산하여 추정한다. d_{tc} 는 아조벤젠 단량체 하나가 trans에서 cis로 변할 때 나타나는 거리변화를 의미한다. 식 (4d)의 d_T 는 정상 상태일 때의 단량체간의 평균 거리를 의미하며 이는 단량체간의 중합률인 n_{cross} , 그리고 온도 T 에 영향을 받는다. $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1 \sim \beta_3, T^*$ 는 적용상수로, PRP와 아조벤젠의 단량체 조합에 따라 달라진다. 본 연구에서 적용된 PRP물질은 1,4-bis-[4-(3-acryloyloxypropyloxy)benzoyloxy]-2methylbenzene (RM257, Synthron), 그리고 4-4'-bis[6-(acryloxy)hexyloxy]-azobenzene (A6ZA6 Beam Co.)이며, 관련 적용 상수들은 Yun 등(2015)의 논문에서 가져왔다.

ℓ 은 식 (5a)와 같이 ℓ_{\parallel} 와 ℓ_{\perp} 두 요소로 이루어진 대각 행렬로 구성되어 있으며, r 은 dichroic ratio로 주로 ℓ_{\parallel} 와 ℓ_{\perp} 의 비율로 이루어진다. PRP의 배열이 잘 되어있을 때에 r 은 1 이상의 값을 가지고 있으며, PRP의 배열이 흩어질수록 r 의 값은 1로 수렴하게 된다. 아조벤젠이 trans에서 cis로 바뀐 이후에 나타나는 dichroic ratio(r)와 아조벤젠이 변형되기 전의 dichroic ratio(r_0)의 비율은 PRP의 배열방향으로의 수축률에 비례하며, 식 (5b)의 관계를 통해 PRP 배열 방향의 수축률로 정의가 된다. 이를 비압축성 가정에 적용하게 되면 식 (5c)와 같이 광변형 텐서로 도출이 되며, 식 (4d)를 통해 실질적인 광 변형률 $\tilde{\epsilon}$ 으로 변환이 된다(Yun *et al.*, 2015).

$$\ell = \begin{bmatrix} \ell_{\perp} & & \\ & \ell_{\perp} & \\ & & \ell_{\parallel} \end{bmatrix} \quad (5a)$$

$$r = \ell_{\parallel} / \ell_{\perp}, \Delta = (r/r_0)^{1/3} \quad (5b)$$

$$\tilde{\lambda} = \begin{bmatrix} (1/\Delta)^{1/2} & & \\ & (1/\Delta)^{1/2} & \\ & & \Delta \end{bmatrix} \quad (5c)$$

$$\tilde{\epsilon} = \frac{1}{2}(\tilde{\lambda}^T \cdot \tilde{\lambda} - \tilde{I}) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1/\Delta - 1 & & \\ & 1/\Delta - 1 & \\ & & \Delta^2 - 1 \end{bmatrix} \quad (5d)$$

2.2 연속체 역학을 이용한 PRP의 동적 예측

연속체 스케일의 변형을 예측하기 위해 본 연구에서는 Bernulli beam 이론을 적용하여 굽힘 변형을 예측하였다. 광 변형에서

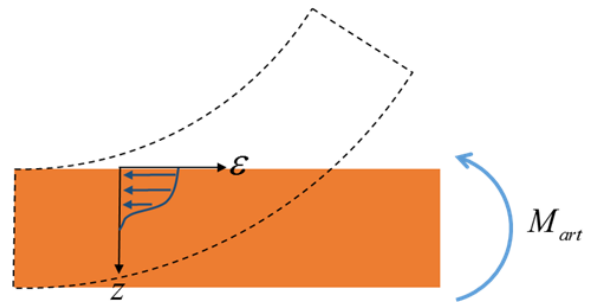


Fig. 2 Scheme for photo-bending estimation of the PRP

나타나는 굽힘(bending)양상을 Fig. 2에서 보는 바와 같이 가상의 회전 모멘텀에 의해 발생하는 굽힘으로 가정할 경우, 변형 시 발생하는 각도 변화는 식 (6)를 통해 모사할 수 있다.

$$\dot{M}_{art} = E \cdot I \cdot \dot{\kappa} = \int_{-h/2}^{h/2} E \cdot \dot{\epsilon}(t, \rho_{cis}, z) \cdot z \cdot dz \quad (6a)$$

$$\dot{\kappa} = \frac{1}{I} \int_{-h/2}^{h/2} \dot{\epsilon}(t, \rho_{cis}, z) \cdot z \cdot dz, I = \frac{h^3}{12} \quad (6b)$$

$$\dot{\theta} = L \cdot \dot{\kappa} = \frac{12L}{h^3} \int_{-h/2}^{h/2} \dot{\epsilon}(t, \rho_{cis}, z) \cdot z \cdot dz \quad (6c)$$

M_{art} 는 광변형에 의해 나타나는 굽힘 변형의 가상 모멘텀이며, E 는 PRP 배열 방향의 탄성 계수이다. ϵ 는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 깊이 방향에 따른 PRP 배열 방향으로의 수축률을 의미하며, z 는 PRP시편의 중앙에서 깊이방향으로의 두께 좌표를 의미한다. θ 는 PRP 시편의 굽힘 각도를 의미하며, L 은 시편의 장축길이를 의미한다. κ 는 시편의 곡률을 의미하며, h 는 시편의 두께를 의미한다. 본 연구에서 L 과 h 의 수치는 각각 5mm 12 μ m이다.

빛의 조사 각도를 고려한 시편의 굽힘 변형을 예측하기 위해 본 연구에서는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 bar 요소를 이용, 광변형에 따른 굽힘 양상만을 고려하여 시간 변화에 따른 유한 요소를 만들어 해석에 적용하였다.

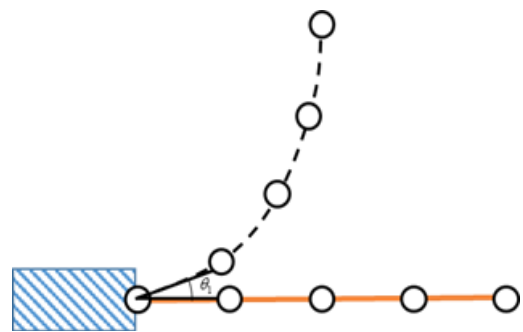


Fig. 3 2D bar modeling of the photo bending of PRP

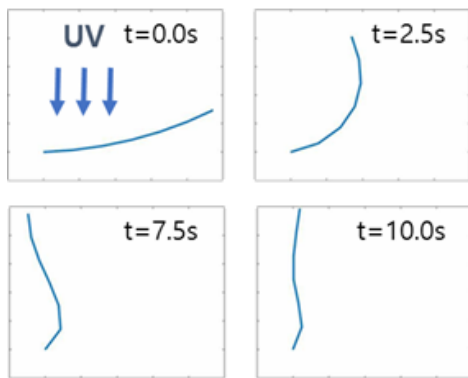
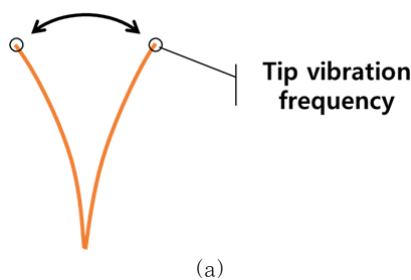
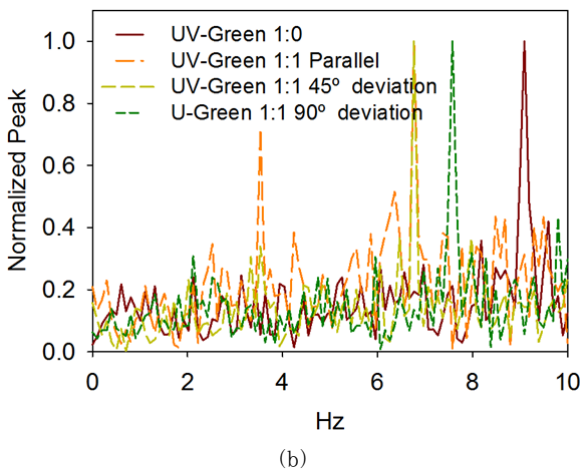


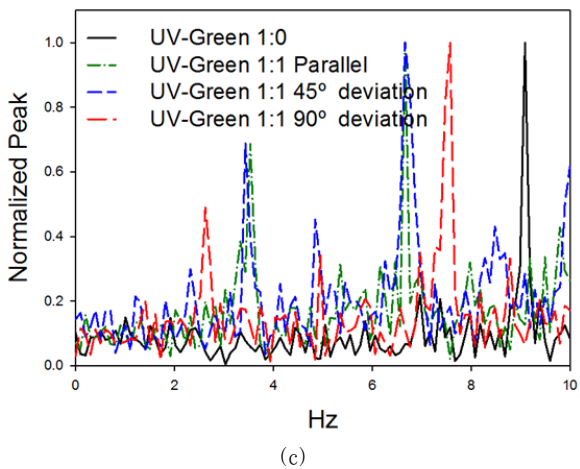
Fig. 4 Dynamic change of the PRP along light irradiation



(a)



(b)



(c)

Fig. 5 FFT result of the (a) tip vibration of PRP with (b) $95\text{m W}\cdot\text{cm}^{-2}$ and (c) $190\text{m W}\cdot\text{cm}^{-2}$

2.4 동적 해석 결과 및 고찰

Fig. 4는 시간 변화에 따른 PRP시편의 광변형 양상을 묘사하고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 빛을 받은 PRP 시편은 시간이 지남에 따라 빛을 받는 방향 쪽으로 휘어지고, 종국에는 빛의 조사 방향과 평행하게 굽힘 변형이 일어나면서 끝 부분의 진동 현상이 발생하게 된다. 본 연구에서는 UV (365nm) 뿐만 아니라 가시광선(532nm)을 동시에 조사할 경우 나타나는 PRP시편의 진동 양상을 Fig. 5와 같이 FFT (Cho, 2013)를 통하여 분석하였다. 분석 결과 Fig. 5의 (b), (c)에서 보는 바와 같이 빛의 입력에 따른 진동 주파수의 변화 양상은 빛의 세기와는 무관한 것으로 밝혀졌으며, 자외선과 가시광선을 동시에 조사할 시 나타나는 주파수 변화 양상은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 빛의 편광 방향이 얼마나 차이 나는냐에 따라 결정된다는 것을 알 수 있었다. 무엇보다도 가시광선 빛의 편광 방향이 주 배열 방향과 어긋날수록 PRP 시편의 진동 주파수는 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

3. 결 론

본 연구에서는 빛의 입력에 따른 PRP의 진동현상을 멀티스케일 기법을 이용하여 해석하였다. 다양한 빛의 입력에 따른 PRP의 진동 양상을 FFT로 해석한 결과 PRP의 광진동 현상은 빛의 세기에 영향을 받지 않고 조사한 빛의 종류와 이들의 편광 방향에 따라 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 무엇보다도 자외선과 가시광선을 동시에 조사할 시 나타나는 진동 양상에서 가시광선의 편광방향이 배열방향에 수직이 되었을 때 주파수가 최대가 된다는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 가시광선의 편광 방향이 90도일 때 아조벤젠의 cis에서 trans로의 역변환이 최대가 되기 때문인 것으로 사료된다. 빛의 세기가 아조벤젠의 trans-cis 변화율에 영향을 준다는 것을 고려해 보았을 때 PRP 시편의 진동 양상은 재료의 특성이라기 보다는 PRP시편의 크기, 형태에 많은 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

본 연구의 결과는 추후 PRP의 동적 진동을 이용한 요소를 개발하는데 있어서 빛의 편광방향을 이용한 진동 현상 제어에 대한 가능성을 시사한 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No. 2012R1A3A2048841).

References

- Boris, M.S., Vladimir, P.K., Howard, R.R.** (2005) Radiative Processes in Atomic Physics, *John Wiley*.
- Cho, M., Kim, H., Kim, E.** (2013) Transformation of Dynamic Loads into Equivalent Static Load based on the Stress Constraint Conditions, *J. Comput. Struct. Eng.*, 26, pp.165~172.
- Ikeda, T.** (2003) Photomodulation of Liquid Crystal Orientations for Photonic Applications, *Journal of Materials Chemistry*, 13, pp.2037~2057.
- Kumar, K., Knie, C., Bleger, D., Peletier, M.A., Fredrich, H., Hecht, S., Broer, D., Debijs, M.G., Schenning, A.** (2016) A Chaotic Self-Oscillating Sunlight-Driven Polymer Actuator, *Nat. Commun.*, 7, p.11975.
- Lee, K.M., Tabiryan, N., Bunning, T.J.** (2012) Photomechanical Mechanism and Structure-Property Considerations in the Generation of Photomechanical Work in Glassy, Azobenzene Liquid Crystal Polymer Networks, *J. Mater. Chem.*, 22, pp.691~698.
- White, T., Broer, D.** (2015) Crystal Polymer Networks and Elastomers, *Nat. Mater.*, 14, pp.1087~1098.
- White, T.J., Tabiryan, N.V., Serak, S.V., Hrozhyk, U.A., Tondiglia, V.P., Koerner, H., Vaia, R.A., Bunning, T.J.** (2008) A High Frequency Photodriven Polymer Oscillator, *Soft Matter*, 4, pp.1976~1798.
- Wie, J.J., Lee, K.M., Ware, T.H., White, T.J.** (2015) Twists and Turns in Glassy, Liquid Crystalline Polymer Networks, *Macromol.*, 48, pp.1087~1092.
- Yu, Y., Nakano, M., Shshido, A., Shiono, T., Ikeda, T.** (2004) Effect of Cross-linking Density on Photoinduced Bending Behavior of Oriented Liquid-Crystalline Network Films Containing Azobenzene, *Chem. Mater.*, 16, pp.1637~1643.
- Yun, J., Li, C., Chung, H., Choi, J., Cho, M.** (2015) Photo Deformation in Azobenzene Liquid-Crystal Network: Multiscale Model Prediction and its Validation, *Polymer*, 75, pp.51~56.

요 지

광변형 고분자(PRP)는 PRP 내부에 함유된 아조벤젠(azobenzene)의 광이성질화 현상에 의해 자외선을 받을 경우 수축을 하고, 이 상태에서 적외선을 받을 경우 원래대로 돌아오는 성질을 가지고 있다. 본 논문에서는 PRP의 진동 현상에 대한 동적 해석이 논의된다. PRP의 광변형 양상을 예측하기 위해 양자역학, 고분자역학, 연속체 역학을 아우르는 멀티스케일 모델링 기법이 제안된다. PRP의 동적 진동 양상을 예측하기 위해 간단한 1D 빔 모델이 사용되었으며, FFT기법을 통해 진동 주파수 해석이 진행된다. 해석 결과 빛의 입력에 따른 PRP의 진동 양상은 빛의 편광 방향에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

핵심용어 : 광변형 고분자, 아조벤젠, 광이성질화, 멀티스케일, STIRAP