

고분자액정의 유전특성

강대하*, 이재훈*, 박상호**, 최필수***
 부경대학교*, 한국폴리텍7 울산대학대**, 부일인스텍***

Dielectric Properties of Liquid Crystalline Polymer

Dae-Ha Kang*, Jae-Hoon Lee*, Sang-Ho Park**, Phil-Soo Choi***
 Pukyong National University*, Korea Polytech 7 Ulsan College**, Buil Instech***

2. 실험 및 측정결과

Abstract - Liquid crystalline polymer BB-3(1-methyl) takes two kinds of glass phases which are liquid crystalline glass and liquid glass below the glass temperature. This study is aimed to analyze the phase transitions of those samples with variation of temperature. For the analyzing temperature dispersion of dielectric constants was measured and the results were analyzed.

1. 서 론

서모트로픽(thermotropic) 고분자액정은 지난 수년에 걸쳐 많은 주목을 받고 있다[1]. 이 물질은 서모플라스틱 수지와외 브랜드 물질내에 있어서 매트릭스의 보강성에 따라 좋은 가공조건과 탁월한 역학적 특성을 제공한다. 이러한 서모트로픽 고분자액정에 관한 산업 및 학술적 연구는, 기술적 장점의 적당한 특성을 가진 적절한 화학구조를 만들기 위하여 구조적 특성관계를 이해하는데 그 초점을 두고 있다[2]. 유전완화 특성에 관한 조사는 분자운동이 중간상(mesomorphic)구조에 필수적 역할을 하므로[2~5] 구조적 특성관계 연구에 필수적이다. 그러나 주쇄형 고분자액정은 종종 매우 복잡한 특성을 나타내기 때문에 그 자세한 연구는 몇 가지 경우에 국한되어 있다[3~8]. 특히 이 물질에 있어서 저온 전이는 화학적 구조 및 열처리에 강하게 의존한다. 유전 스펙트로스코피(spectroscopy)는 분자의 동특성을 조사하기 위한 강력한 기법이며[2], 특히 고분자액정의 경우는 더욱 그러하다[3,5,7]. 유전분석은 동적 역학분석에 비해 더욱 넓은 주파수범위에 걸쳐 수행할 수 있으므로 동적 역학분석 연구에 대한 보충적 정보를 제공한다. 주쇄형 고분자액정의 유전분석에 대한 대부분의 보고는 강직뿐만 아니라 반강직 폴리에스테르와 관련된다. 이러한 유전분석에 의하면 이 물질에서의 완화과정은 2가지의 형식으로 이행된다. 그 하나는 글라스전이와 관련된 완화이며 다른 하나는 방향성 링의 양면에 붙어있는 에스테르 기의 국부적 운동에 의한 완화이다[2~12]. 이러한 유전분석은 대부분 유전온도분산측정에 의한 것이며 더욱 자세한 분석을 위해서는 넓은 주파수범위의 주파수분산 측정결과가 필요하다.

본 연구에서 사용한 서모트로픽 고분자액정인 BB-3(1-methyl)은 용점온도로부터 서서히 냉각하여 글라스전이점이하에서 액정상 그대로 동결된 액정글라스상과, 급냉하면 무정형상인 액체글라스의 2 종류의 글라스상을 취한다. 본 연구에서는 이러한 액정상의 분자운동에 의한 상전이현상을 규명하는 것이 그 목적이다. 이를 위하여 온도변화에 따른 이 물질의 유전온도분산 측정결과를 토대로 상전이현상을 분석하였다.

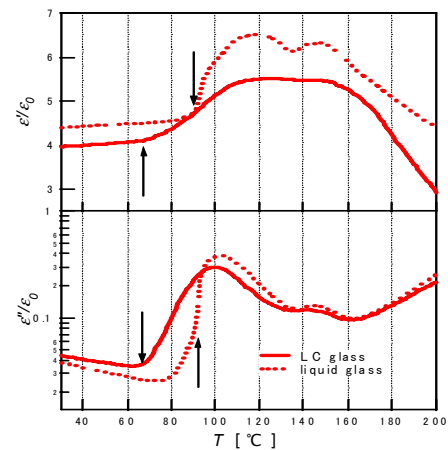
2.1 실험

고체 시료를 입경 10 μm 의 글라스 비즈스페이서와 함께 글라스전극 기관에 그림 4.10과 같이 샌드위치 상태로 넣어 가열, 용융시켜 급냉시킨 후 에폭시계 수지접착제로 봉인하고 전극 리드선을 은페이스트로 접합하여 시료셀을 제작하였다. 실험은 분자운동에 관한 정보를 얻기 위하여 복소유전율을 측정하였다. 복소유전율의 온도분산 측정은 온도범위 30 $^{\circ}\text{C}$ 로부터 200 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온 시켜가면서 주파수 10 kHz로 측정하였다.

주파수분산 측정은 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 150 $^{\circ}\text{C}$ 까지 5 $^{\circ}\text{C}$ 간격으로 행하였으며 글라스상태에서 용점의 상전이 온도까지는 1 $^{\circ}\text{C}$ 간격으로 보다 상세하게 측정하였다.

2.2 결과 및 검토

그림 4.11은 액정글라스 및 액체글라스 시료의 유전온도분산 측정결과를 나타낸 것으로서 실선은 액정글라스, 파선은 액체글라스의 경우를 나타낸 것이다.



<그림 4.11> 액정글라스 및 액체글라스의 유전온도분산 결과
<Fig.4.11> results of temperature dispersion for liquid crystal glass and liquid glass

그림에서 알 수 있는 바와 같이 액정글라스의 경우에는 70 $^{\circ}\text{C}$ 근방에서부터 유전율의 실수부가 서서히 증가하여 105 $^{\circ}\text{C}$ 에서 거의 포화상태에 이르며 150 $^{\circ}\text{C}$ 근방에서 급격히 감소하고 있다. 허수부는 약 95 $^{\circ}\text{C}$ 에서 큰 피크, 145 $^{\circ}\text{C}$ 근방에서 작은 피크를 나타낸 후 다시 급증현상을 보이고 있다. 반면에 액체글라스의 경우에는 실수부가 92 $^{\circ}\text{C}$ 근방에서 급증하여 약 117 $^{\circ}\text{C}$ 및 147

℃에서 2개의 피크를 나타낸 후 다시 급감함을 알 수 있다. 또한 허수부는 약 103 ℃에서 큰 피크, 147 ℃에서 작은 피크를 나타낸 후 다시 급증한다. 이상의 결과로부터 유전율의 허수부에 있어서 액정글라스의 95 ℃ 및 허수부의 103 ℃의 피크는 글라스 전이와 관련이 있다. 이상의 측정결과로부터 글라스전이온도는 액정글라스의 경우가 약 70 ℃, 액체글라스의 경우가 약 92 ℃로 볼 수 있다. 일반적으로 고분자 액정물질에 있어서 글라스전이온도 이하에서는 주쇄의 운동이 동결되며 그 유전율은 에스테르기의 국부적 운동에 의존하므로[2,3,5,6,7] 그 유전율이 비교적 작다. 반면에 글라스전이 온도 이상에서는 분자의 운동은 유동성이 증가하여 세그먼트 모드에 의한 주쇄의 운동에 의존하므로 그 유전율의 실수부가 증가하게 된다. 이러한 유전율 실수부의 증가는 분자의 유동성이 클수록 전계방향의 쌍극자배향이 용이하므로 더욱 크게 된다. 실험결과로부터 전 측정온도 범위에 걸쳐 액체글라스의 유전율의 실수부가 크다는 사실은 액정글라스의 경우보다 액체글라스의 경우가 에스테르 기의 국부적 운동에 대한 구속력이 작은 것으로 사료된다. 그러나 액체글라스는 글라스전이온도 이하에서 액정글라스보다 주쇄가 등방적으로 더욱 강하게 동결되어 글라스전이 온도가 높고 유전율의 증가가 높은 온도에서 시작된다고 할 수 있다.

글라스전이 온도 이상에서는 글라스상태가 유동성이 풍부한 액정상이 되므로 유전율의 실수부가 크다. 실험결과에서 액정글라스 및 액체글라스의 유전율 실수부가 글라스전이 온도 이하의 경우보다 큰 것은 액정상의 풍부한 유동성에 의해 주쇄의 전계방향 쌍극자 배향정도가 크기 때문이다. 그러나 액정상의 온도 범위에서 액체글라스의 경우 2 개의 피크현상은 에스테르기의 국부적 운동이 액정글라스의 경우보다 불안정하기 때문인 것으로 생각된다. 즉 액정글라스의 경우는 에스테르 기가 결정에 비교적 강하게 구속되어 그 운동이 안정적이거나 액체글라스의 경우는 에스테르기에 대한 구속력이 비교적 약하므로 그 운동이 불안정한 것으로 볼 수 있다. 따라서 허수부에 있어서 147 ℃의 피크현상은 에스테르기의 국부적 운동에 의한 유전완화로 볼 수 있다. 이 국부적 운동에 의한 완화현상은 액정글라스의 경우에도 나타나지만(145 ℃ 피크) 그 정도는 아주 약한 정도이다. 한편 약 148 ℃의 고온 측에 있어서 유전율 실수부의 급감현상은 액정상으로 부터 무정형상으로의 상전이현상을 반영한다.

3. 결 론

본 연구에서는 서모트로픽 주쇄형 고분자액정에 대한 유전측정을 통하여 온도변화에 따른 상의 변화를 확인하였다. 그 결과 액정글라스 및 액체글라스의 글라스 전이현상이 다른 것으로 나타났으며 이러한 상전이현상에 대하여 자세히 분석하였다. 분석결과와는 다음과 같다

(1) 온도분산 측정결과에서, 온도증가에 따른 유전율 실수부의 증가는, 액정글라스에서는 약 70 ℃에서 시작되며 액체글라스의 경우는 약 92 ℃에서 시작된다. 이와 같은 사실은 이러한 유전율 실수부 증가의 온도가 액정글라스 및 액체글라스의 글라스전이온도임을 의미한다.

(2) 유전율 실수부의 증가는 액정글라스 및 액체글라스 모두 약 105 ℃ 근방에서 종료되어 최대값에 이르게 된다. 이것은 액정글라스 및 액체글라스 모두 글라스상태에서 액정상으로의 상전이가 거의 동일 온도에서 완료됨을 의미한다

3) 전 측정온도 범위에서 액체글라스의 경우가 액정글라스의 경

우보다 유전율의 실수부가 큰 값으로 나타났다. 이것은 액체글라스의 경우가 분자내의 굴곡부 즉 에스테르기에 대한 구속력이 약하기 때문인 것으로 생각된다.

4) 약 150 ℃ 이상의 온도에서, 액정글라스 및 액체글라스의 유전율 실수부에 급감현상이 나타났다. 이것은 액정상에서 무정형 용융상태에로의 상전이 현상을 나타내며 이 상전이온도가 약 150 ℃임을 의미한다.

[참 고 문 헌]

- [1] Roggero A. : Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends, Technomic Publishing Company, vol. 6, pp. 157,1993
- [2] I. Campoy, M.A. Go'mez, C. Marco, J.G. Fatou, "Dielectric study of the main-chain liquid crystal polyesters poly(alkyl terephthaloyl-bis-4-oxybezoate)s and poly(alkyl-4,4' diphenoxy terephthalate)s", Polymer, vol. 40, pp.111 ~ 116, 1998.
- [3] J. A. Pue'rtolas, R. Diaz Calleja and L. Oriol, "Thermal, mechanical and dielectric studies of a metallomesogenic polyester", Polymer, vol.36, no.24, pp. 4579 ~ 4585, 1995.
- [4] E. Malmstro", A. Hult, U. W. Gedde, F. Liu and R. H. Boyd,"Relaxation processes in hyperbranched polyesters: influence of thermal groups", Polymer, vol. 38, no. 19, pp. 4873 ~ 4879, 1997.
- [5] Hang Gao and Julie P. Harmon, "Para-substituted polystyrenes: Stress relaxation, creep, dynamic mechanical and dielectric analyses", Thermochinica Acta, vol. 284, vol. 1, pp. 85 ~ 102, 25 July 1996.
- [6] L. L. Burshtein, T. I. Borisova, S. V. Zhukov, N. A. Nikonorova, D. N. Asinovskaya and S. S. Skorokhonodov, "Local intramolecular mobility in linear polyesters simulating the structure of thermotropic polymers", Polymer, vol. 40, no. 7, pp. 1881 ~ 1887, 1999.
- [7] N. Suarez, E. Laredo et al, "Dielectric relaxations and phase transitions in thermotropic polymer liquid crystals: poly(N-ethylene oxide terephthaloyl bis(4-oxybenzoate)s", Polymer, vol. 37, no. 15, pp. 3207~ 3213, 1996.
- [8] M. Pizzoli, M. Scandola and G. Ceccorulli, "Molecular motions in polymer-diluent systems: Polystyrene-tritolylphosphate", Euro. Polym. J., vol. 23, no. 11 pp. 843 ~ 846, 1987.