

키랄네마틱액정-고분자 복합막의 경화거동과 내부구조에 관한 연구

남수용 · *김종원 · **김용욱

부경대학교 화상정보공학부 *인천전문대학 화상매체과 **경희대학교 화학공학과
(1998년 11월 21일 접수, 1998년 12월 20일 최종수정본 접수)

A Study on Curing Behaviors and Structures of Chiral Liquid Crystal-Polymer composite films

Su-Yong Nam · Jong-Won Kim Yong-Wook Kim**

Dept. of Graphic Arts Information, Pukyong National University

*Dept. of Imaging Media Technology, Junior College of Inchun

**Dept. of Chemical Engineering, Kyunghee University

(Received 21 November 1998, in final form 20 December 1998)

Abstract

Several aspects of polymer dispersed liquid crystal(PDLC) film properties make them interesting for display application. Most versions of PDLC materials are able to modulate light without the use of polarizers, which offers advantages in optical throughput(brightness) and viewing angle compared to polarizer-based display.

In this papers, we attempted to do minimum of remaining liquid crystals at polymer network for the liquid crystal-polymer composite (LCPC) films. In results, best phase separation behaviors turned out liquid crystal/monomer/oligomer mixture system.

1. 序 論

현재 네마틱액정을 사용하고 있는 액정 디스플레이에는 TN(twisted nematic)-LCD, STN(supertwisted nematic)-LCD, TFT(thin film transistor)-LCD가 있다. 이와같은 LCD는 응답속도, 구동특성으로 인해 대용량 구동이 곤란하고 제조공정이 복잡하다. 또한 빛을 한쪽 방향으로 모으기 위해서 2장의 편광판을 사용하기 때문에 빛의 손실이 크므로 밝기가 항상 과제로 남아있다. 게다가 액정을 일정한 방향으로 배향시키므로 시야각이 좁다는 결점이 있다. 그리고 액정을 배향시키기 위한 표면처리(rubbing) 가공에 의해 먼지나 정전기를 발생시키므로 액정 구동용 박막 트랜지스터를 파괴시키는 경우도 있다.

Kobayashi는 이와같은 종래의 LCD문제를 해결하기 위해서 multifree technology를 제안하였다¹⁻²⁾. 즉 편광판 free, backlight free, glass free, rubbing free기술을 개발하면 차세대 LCD를 실현시킬 수 있다고 했다. 이와같은 면에 있어서 편광판 및 배향막을 필요로 하지 않는 고분자 분산형 액정(polymer dispersed liquid crystal: PDLC)은 multifree technology의 가능성을 전부 가지고 있다³⁻⁵⁾. 고분자 분산형 액정 디스플레이의 특징은 ㉠대면적화 및 박막화가 쉽다 ㉡형상의 자유도가 있다 ㉢편광판이 필요없기 때문에 광투과율이 크며 시야각이 넓다 ㉣응답속도가 빠르다는 등의 특징이 있다.

고분자 분산형 액정디스플레이의 특성은 그 제작법에 따라서 여러가지 물성이 크게 다르다. 그 제작법에는 ①에멀션법(emulsion) ②중합 상분리법 PIPS(polymerization induced phase separation) ③열 상분리법 TIPS(thermally induced phase separation) ④용매 증발 상분리법 SIPS(solvent induced phase separation) 등이 있다⁶⁻¹⁰⁾.

각각의 제작법에는 장단점이 있으나 LCD의 특성, 구조의 안정성, 생산성, 구조제어 가능성 등으로부터 고려하면 광중합 상분리법이 가장 유망하다고 할 수 있다.

우리들은 이전에 액정과 UV경화형 모노머를 사용하여 이들의 혼합용액에 UV를 조사하여 중합 상분리를 이용하는 PIPS법으로 액정-고분자 복합막(liquid crystal-polymer composite films, LCPC films)을 제작하여 전기광학 특성과 내부구조 및 경화필름에 대한 동적 점탄성을 측정하여 보고하였다¹¹⁾. 이때 액정-고분자 복합필름에 대한 동적 점탄성으로부터 UV중합 상분리에 의해서 석출되지 않은 액정이 고분자 망목 내부에 존재하고 있다는 것을 확인하였다. 마찬가지로 Kajiyama¹²⁾는 matrix재료에 PVC(polyvinylchloride)을 이용한 복합막에 대해서 DSC를 측정해 본 결과 T_g 가 저온측으로 shift된다고 보고하였다. 우리들은 최근에 키랄네마틱액정을 이용하여 온도변색성 액정잉크를 액정-고분자 복합막을 이용하면 복잡한 종래의 마이크로캡슐법을 이용하지 않아도 만들 수 있다는 것을 보고했다¹³⁾.

상기와 같은 액정-고분자 복합막이 전기, 자기, 온도와 같은 외부자극에 대한 우수

한 응답특성을 나타내기 위해서는 충분한 상분리가 이루어져야 한다. 그러나 상당부분의 액정이 고분자 망목 내부에 잔류하고 있기 때문에 응답특성에 좋지 않는 영향을 미친다.

본 연구에서는 UV중합 상분리에 의해서 고분자 망목구조에 잔류하는 액정을 최소화 하는 것을 연구목적으로 하였다. 그래서 UV경화형 모노머에 올리고머를 적당히 첨가하여 UV경화 거동과 내부구조를 검토하였다.

2. 實 驗

2.1. 시 료

액정은 키랄네마틱(chiral nematic)액정 BL088(Merck)이며 $N^*-I=86.2^{\circ}C$, $\Delta\epsilon=16$, $\Delta n=0.216$, $\lambda_{max}=522(nm)$ 인 것을 사용하였다.

Matrix재료는 UV경화형 모노머로서 HX-620(일본화약), PEG400DA(선경ucb), 올리고머는 EB-600(선경ucb)를 사용하였다.

UV광중합 개시제는 Irgacure-184(일본화약)를 사용하였다. 시료의 조성은 액정과 acrylate의 비를 8/2로 고정하여 Table 1과 같은 혼합비로 제작하였다. 그 이유는 액정과 acrylate의 비가 8/2의 경우가 이전의 연구에서 가장 우수한 온도에 따른 변색특성이 나타났기 때문이다. 본 연구에서 사용한 화합물의 분자구조식을 Fig. 1에 나타냈다.

Table 1. Mixture systems of LC/monomer, LC/monomer/oligomer and LC/oligomer

Sample No.	HX-620(wt%)	EB-600(wt%)	LC(wt%)	Acrylate/LC
1	20	0	80	20 / 80
2	14	6	80	20 / 80
3	10	10	80	20 / 80
4	6	14	80	20 / 80
5	0	20	80	20 / 80

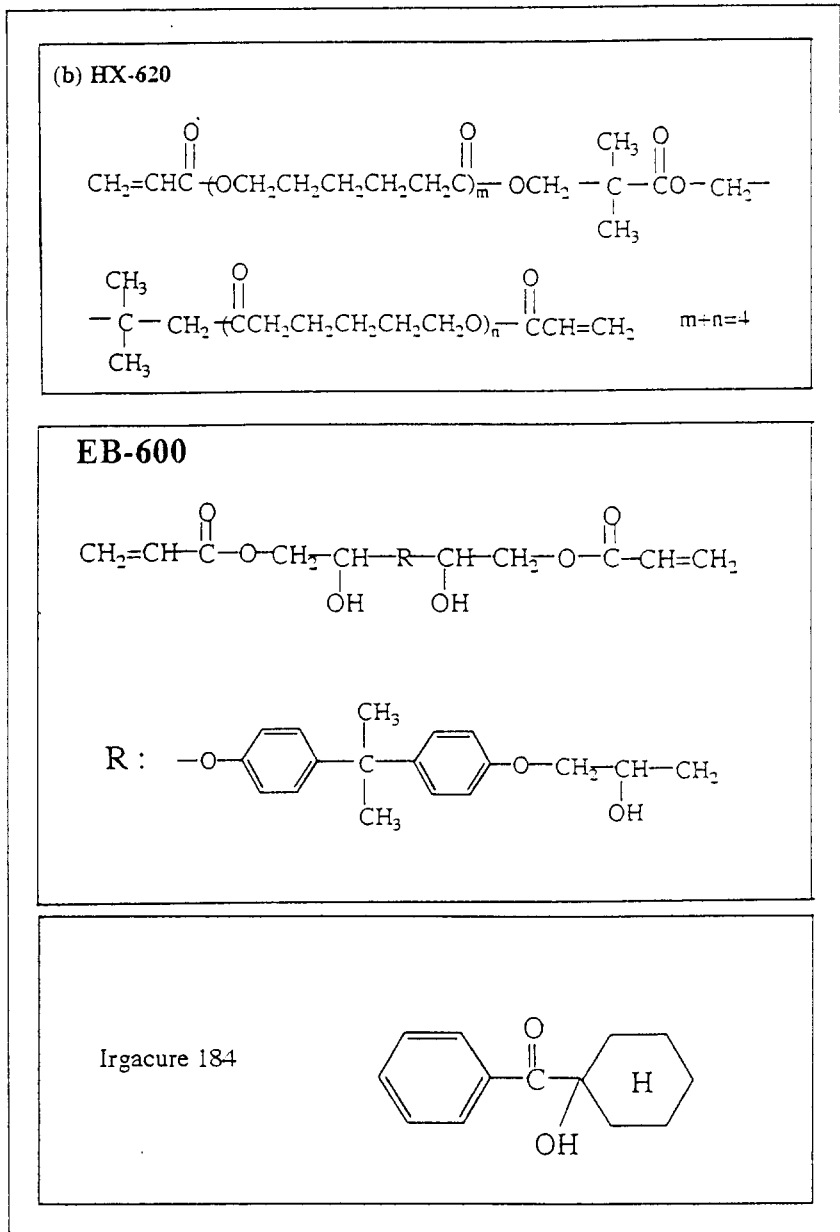


Fig. 1. Chemical structures UV-curing monomer, oligomer and photoinitiator.

2.2. 측정

UV조사하에서 동적 점탄성 측정 장치인 Rheo Stress RS150(HAAKE, Germany)은 에어베어링을 사용하여 마찰을 적게 하므로 미소한 토크로 측정 가능하며 안정하고 정확한 응력을 sample에 가할 수 있고 고분해능(1,000만펄스/1회전)을 가지고 있는 것이 특징이다. 측정 조건으로서 UV조사 거리는 5cm, 막두께는 100 μ m, 부여한 응력 진폭값은 10 Pa, 주파수는 1Hz, 온도는 25 $^{\circ}$ C로 설정하여 처음에 1분간은 10Pa의 응력만 부여하여 측정하였다. Fig. 19에 동적 점탄성 측정 장치의 개략도를 나타냈다.

액정-고분자 복합막의 내부구조는 ethanol(55~60 $^{\circ}$ C)로 추출한 다음, 전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

3. 結果 및 考察

UV경화형 모노머(HX-620)과 네마틱액정으로 액정-고분자 복합막을 제작하여 동적 점탄성 온도의존성에 대해서 측정한 결과 Fig.2 및 Fig.3과 같이 글래스 전이온도(Tg)가 액정이 혼합되지 않은 matrix에 비해서 저온측으로 shift된다는 것을 알 수 있었다.

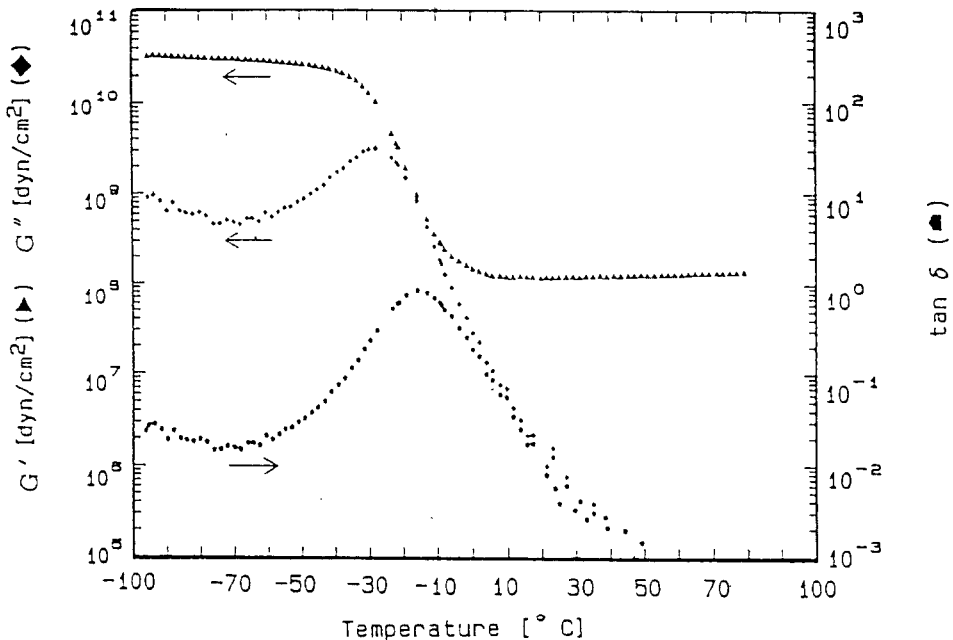


Fig. 2. Temperature dependence of dynamic viscoelasticity behavior for polymer film without liquid crystals.

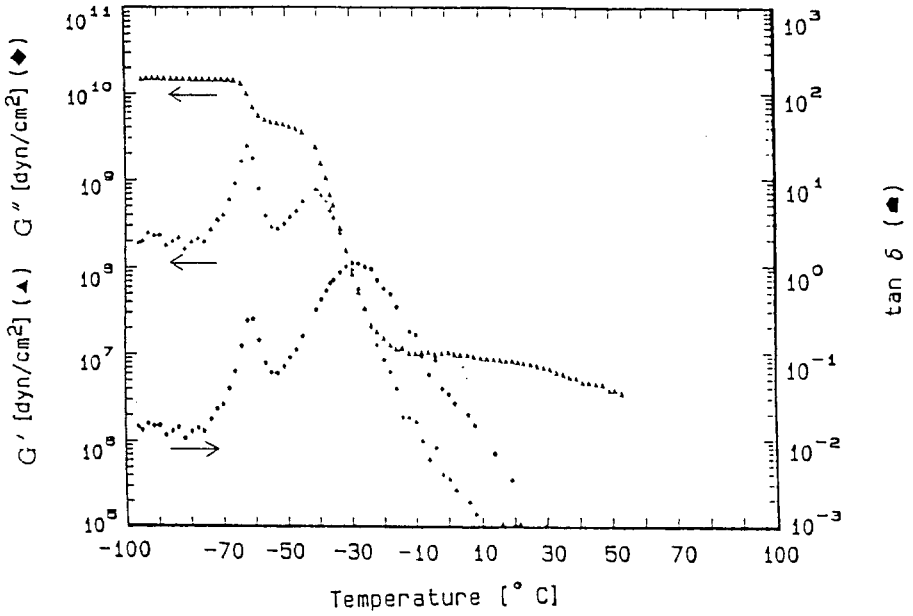


Fig. 3. Temperature dependence of dynamic viscoelasticity for LCPC film.

The mixing ratio of monomer to liquid crystal mixture is 3:7 by weight.

먼저 Table 1과 같은 혼합비에 의해서 sample No.1~5까지를 이용하여 UV조사하에 있어서 동적 점성을 변화를 측정하여 얻어진 결과를 Fig. 4에 나타냈다.

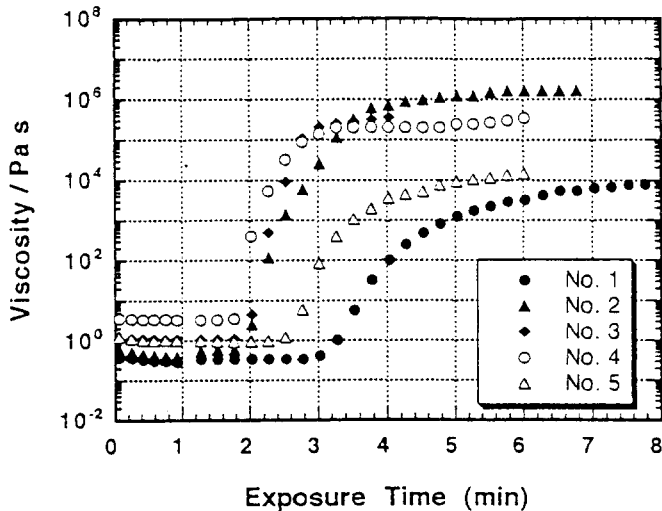


Fig. 4. Plot of dynamic viscosity vs. exposure time for various mixture systems.

Fig. 4로부터 모노머와 올리고머 혼합계의 경우는 반응속도가 상당히 빠르지만, 순수 올리고머나 모노머일 경우에는 늦다는 것을 알 수 있다. 또한 순수 올리고머와 모노머계는 포화에 달한 점성율이 혼합계에 비해서 낮은 것은 유연성이 풍부한 필름이 형성된다는 것을 나타낸다.

그리고 sample No.1~5에 대해서 UV조사하에 있어서 동적 탄성율로서 저장 탄성율(storage modulus) G' 및 손실 탄성율(loss modulus) G'' 을 측정하였다.

먼저 sample No.1에 대한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 또한 같은 시료에 대해서 복합막을 제작하여 액정을 추출한 다음, 전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타냈다.

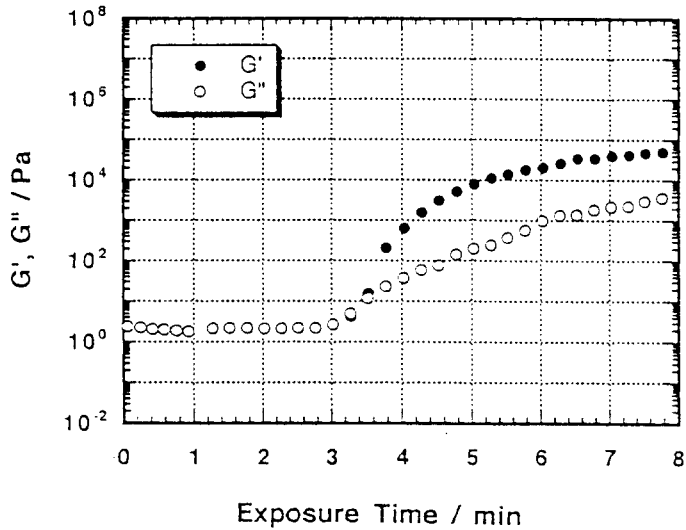


Fig. 5. Plot of dynamic modulus(G' , G'') vs. exposure time for LC/monomer(80/20wt%)

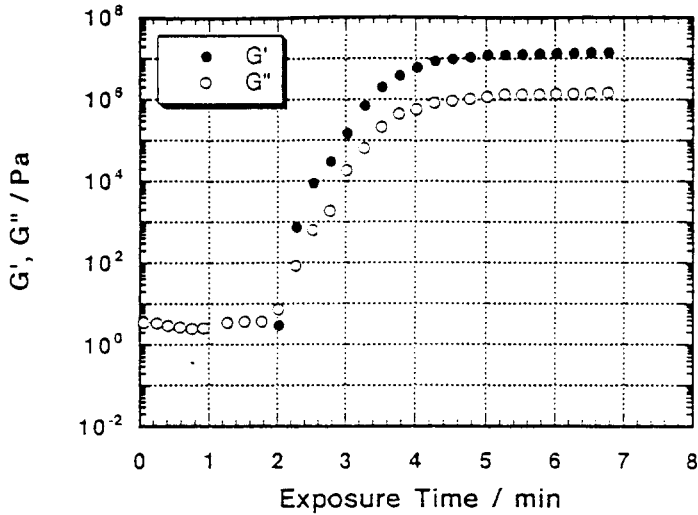


Fig. 6. SEM micrographs of LC/monomer(80/20wt%)

Fig. 5로부터 저장 탄성을 및 손실 탄성은 동적 점성율과 마찬가지로 UV를 조사하여 2분이 경과된 후에 증가하기 시작되어 G'은 약 4분정도에서 포화상태를 나타내고 G''은 5분정도에서 포화상태를 나타냈다. 또한 G'과 G''의 차이는 10Pa정도라는 것을 알 수 있었다. 또한 내부구조를 나타낸 Fig. 6으로부터 액정과 고분자는 연속상을 이루고 있으나 망목구조가 상당히 크다는 것을 알 수 있었다.

상기와 같은 모노머에 올리고머를 30wt%첨가시켜 G'과 G''를 측정해 보면 Fig. 7와 같은 결과가 얻어진다. 또한 내부구조를 전자현미경으로 관찰해 본 결과, Fig. 8과 같이 나타났다.

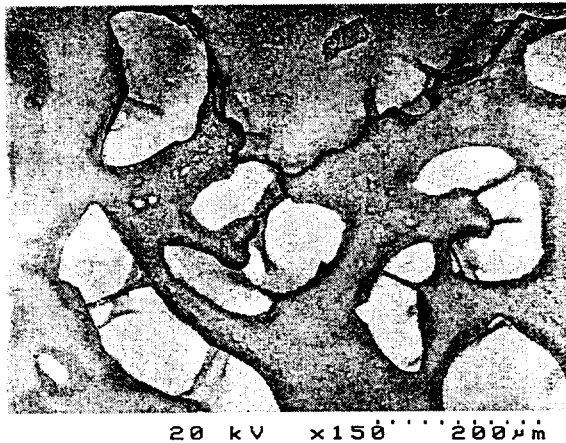


Fig. 7. Plot of dynamic modulus(G' , G'') vs. exposure time for LC/monomer/oligomer(80/14/6wt%)

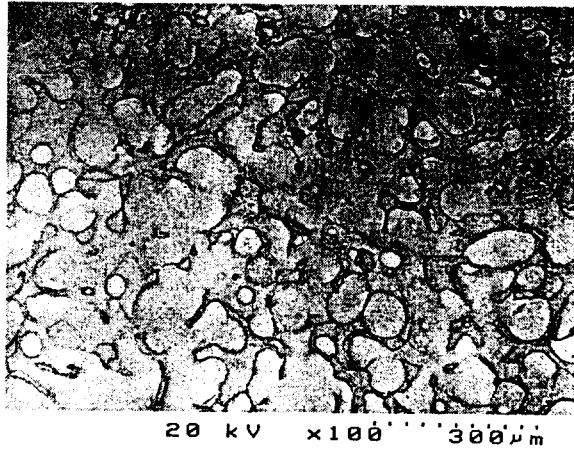


Fig. 8. SEM micrographs of LC/monomer/oligomer(80/14/6wt%)

반응속도는 순수 모노머에 비해서 상당히 빠르고 포화에 달한 G' 과 G'' 이 각각 10^7 Pa과 10^6 Pa로서 높은 탄성율을 나타냈다. 이것은 올리고머가 첨가됨으로써 충분한 망목구조를 형성하게 되어 고중합체인 고분자가 형성되었기 때문이다. 따라서 고분자 망목구조에 잔류하는 액정량이 감소하게 된다.

그리고 모노머와 올리고머의 비율을 5/5로 혼합한 sample No. 3에 대하여 UV조사 과정에 있어서 동적 탄성율을 측정하여 얻어진 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 그리고 내부구조를 전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 10에 나타냈다. 그리고 sample No. 4에 대한 G' , G'' 를 Fig. 11, 내부구조 결과를 Fig. 12에 나타냈다.

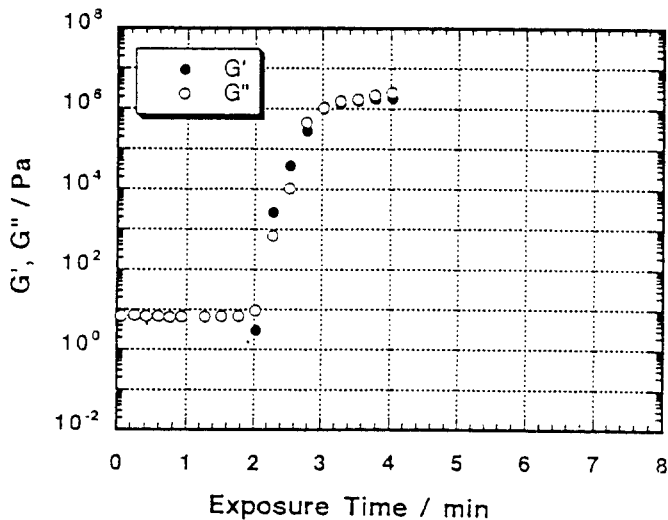


Fig. 9. Plot of dynamic modulus(G' , G'') vs. exposure time for LC/monomer/oligomer(80/10/10wt%)

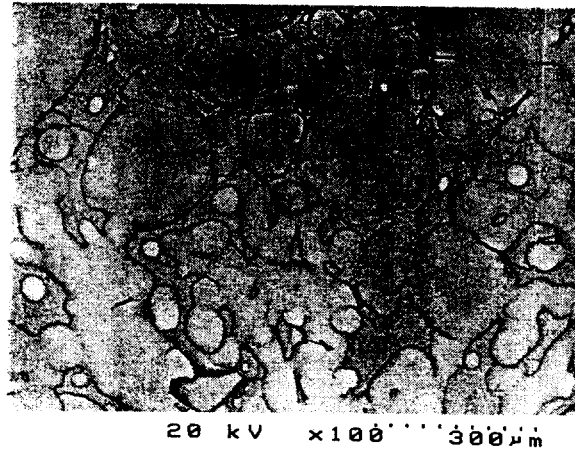


Fig. 10. SEM micrographs of LC/monomer/oligomer(80/10/10wt%)

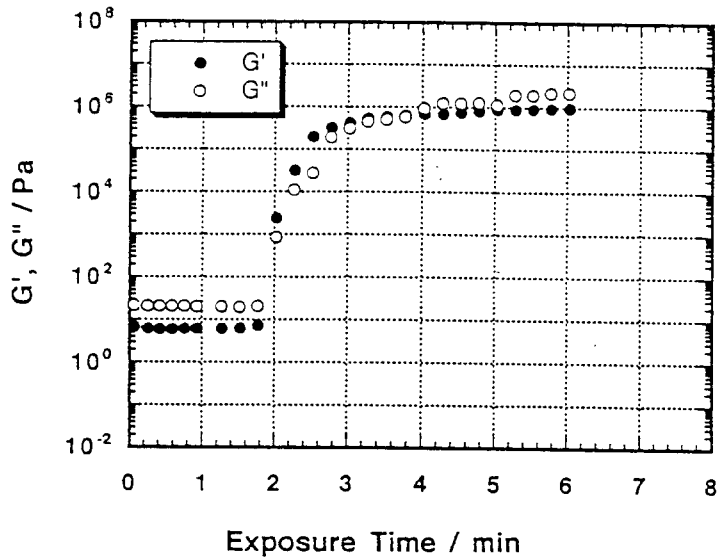


Fig. 11. Plot of dynamic modulus(G' , G'') vs. exposure time for LC/monomer/oligomer(80/6/14wt%)

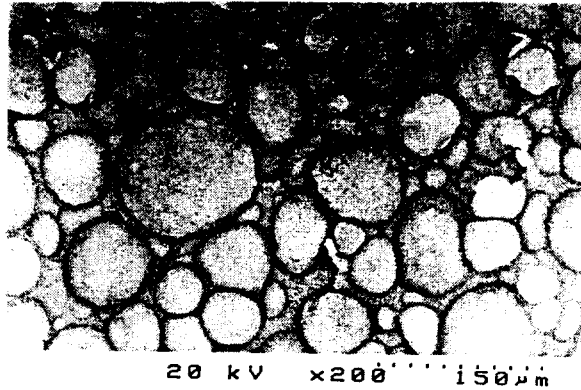


Fig. 12. SEM micrographs of LC/monomer/oligomer(80/6/14wt%)

Fig. 9 및 Fig. 11로부터 저장 탄성율과 손실 탄성율이 같은 정도의 크기($G'=G''$)를 나타내고 있다. 이것은 액정과 고분자 둘다 연속상을 형성하여 그 만큼 유연성이 풍부한 필름이 형성되었다고 생각할 수 있다. 그래서 내부구조를 전자현미경으로 관찰한 결과 Fig. 10은 액정과 고분자가 연속상을 형성하고 있다는 것을 알 수 있으며, Fig. 12의 경우는 고분자는 연속상을 이루고 액정은 연속상은 이루고 있지 않지만, 상당히 큰 droplet형태로 충분한 상분리가 이루어졌다는 것을 알 수 있었다. 따라서 상당히 유연성이 풍부한 필름이 형성되므로 $G'=G''$ 를 나타났다고 생각할 수 있다.

마지막으로 순수 올리고머로 조성된 sample No.5에 대해서 UV경화 과정에 있어서 저장 탄성율과 손실 탄성율을 측정하여 얻어진 결과를 Fig. 13에 나타냈다. 그리고 그 내부구조를 전자현미경으로 관찰하여 얻어진 결과를 Fig. 14에 나타냈다.

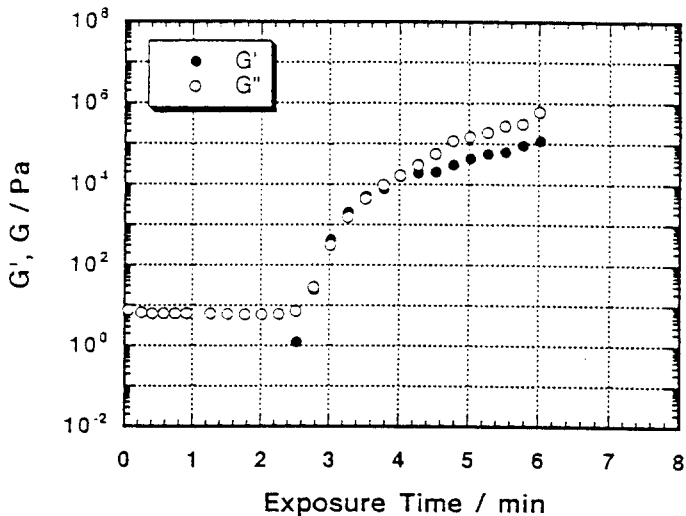


Fig. 13. Plot of dynamic modulus(G' , G'') vs. exposure time for LC/monomer/oligomer(80/20wt%)

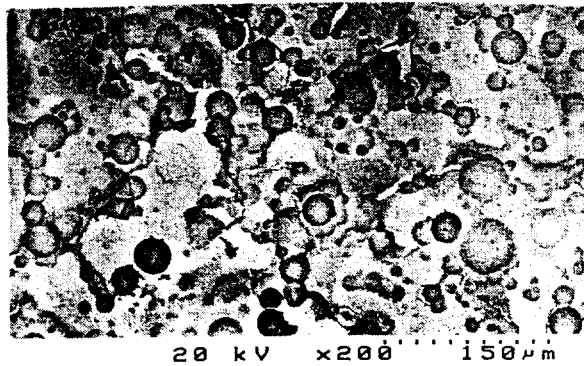


Fig. 14. SEM micrographs of LC/monomer/oligomer(80/20wt%)

Fig. 13으로부터 UV경화속도는 순수 모노머에 비해서 빠르지만, 모노머/올리고머 혼합계에 비해서는 늦다는 것을 알 수 있었다. 그러나 포화에 달한 G' , G'' 은 약 10^5 Pa로서 순수 모노머와 유사하게 나타났다. Fig. 14로부터 피막 내부구조를 살펴보면 올리고머만으로 이루어진 계에서는 이들이 충분한 네트워크 구조를 형성하지 못하고 Fig. 12와는 반대로 고분자가 droplet형태로 된다는 것을 알 수 있다. 이것은 비반응물인 액정이 첨가됨으로서 올리고머의 중합을 방해하고 있다는 것을 나타낸다. 따라서 이와같이 고분자 네트워크 구조를 형성하지 않는 액정-고분자 복합막의 경우에는 우수한 물성을 기대하기는 어렵다.

4. 結 論

액정-고분자 복합막을 제작하는데 있어서 액정이 고분자 망목구조에 잔류하는 것을 최소화하기 위해서 액정/모노머, 액정/모노머/올리고머, 액정/올리고머 혼합계에 대해서 연구 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 상기의 혼합계에 대해서 UV조사 과정에 있어서 점도 변화로 반응속도를 측정해 본 결과 액정/모노머/올리고머 혼합계가 가장 고속으로 나타났다.

2) 액정/모노머/올리고머 혼합계에 대해서 저장 탄성율(G') 및 손실 탄성율(G'')을 측정해 본 결과, 모노머의 양이 증가할수록 $G'=G''$ 으로 나타남을 알 수 있었다.

3) 상분리 특성이 가장 우수한 혼합계, 즉 고분자 망목내부에 액정이 잔류하는 것이 최소화되는 혼합계는 액정/모노머/올리고머 계로서 그 혼합비는 80/14/6 또는 80/10/10이라는 것을 알 수 있었다.

References

1. Y. Toko, T. Sugiyama, K. Katoh, Y. Iimura and S. Kobayashi, *J. Appl. Phys.*, 74, 7071(1993).
2. S. Kobayashi, *Koububshi*, 43, 281(1994).
3. P. P. Muhoray, M. A. Lee and J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 179, 445 (1990).
4. P. S. Drzaic, *J. Appl. Phys.*, 60(6), 2142(1986).
5. Nuno A. Vaz and G. Paul Montgomery, *J. Appl. Phys.*, 62(8), 3161(1987).
6. J. L. Fergason, *SID' 85 Digest, Tech. Paper*, 16, 68(1985).
7. N. A. Vaz, George W. Smith and G. P. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 146, 1(1987).
8. J. W. Doane, G. Chidishimo, and N. A. Vas, *U. S. Patent 4 : 688, 900*(1987).
9. R. Aloe, G. Chidichimo, and A. Golemme, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 203, 9(1991).
10. J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 157, 427(1988).
11. 남수용, Y. Otsubo, *한국인쇄학회지*, 14, 2, 101(1996).
12. T. Kajiyama, S. Washizu and M. Takayanagi, *J. of Appl. Poly. Scie.*, 29, 3955 (1984).
13. 남수용, 이병직, 김종원, *한국인쇄학회지*, 16, 1, 25(1998).