

방향족 액정동족체 및 Epoxy형 측쇄 액정고분자의 합성 및 성질 II. 선형 및 가교형 측쇄 액정고분자

안 원 술* · 장 진 규** · 금 창 대 · 박 이 순

계명대학교 화학공학과*, 동의공업전문대학 화학공학과**, 경북대학교 고분자공학과
(1997년 8월 19일 접수, 1997년 12월 22일 채택)

Synthesis and Properties of Liquid Crystal Compounds and Epoxy Resin Based Side Chain Liquid Crystal Polymers II. Linear and Crosslinked Epoxy LC Polymers

Wonsool Ahn*, Jin Gyu Chang**, Chang Dae Keum, and Lee Soon Park

*Dept. of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

**Dept. of Chemical Industry, Dongeui Technical Junior College, Pusan 614-715 Korea

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received August 19, 1997, Accepted December 22, 1997)

요 약 : LCD용의 재료로 사용하기 위하여 새로이 합성된 저분자 액정 중간체들을 이용하여 epoxy resin 구조를 근간으로 하는 측쇄형 선형액정 고분자 및 가교된 측쇄형 액정 고분자를 만들고 이들의 액정특성에 대하여 조사하였다. Alkyl spacer의 길이가 다른 방향족 amine 말단의 방향족 저분자 액정(ALC(n))과 ethylene glycol diglycidylether로부터 합성된 선형 측쇄형 고분자액정은 DSC 및 편광현미경 관찰로부터 mesogen으로 쓰인 저분자 액정과 같이 네마틱 액정상을 보였으며 spacer $-(CH_2)_n-$ 의 길이에 따라 액정상-등방상 전이온도(T_{NI})는 even-odd현상을 나타내었다. 선형 및 가교형 측쇄 액정고분자의 T_{NI} 는 저분자 액정의 그것에 비해 더 낮은 온도에서 나타났으며 또한 가교형 측쇄 액정고분자의 경우에는 가교제인 1,10-diaminododecane 사용량에 따른 T_g 및 T_{NI} 의 변화폭이 그렇게 크지 않은 것이 관찰되었다.

Abstract : Liquid crystalline compounds with amine terminal group and related linear and cross-linked liquid crystal polymers with epoxy resin structure were synthesized and characterized to develop matrix materials for polymer dispersed liquid display applications. Both linear and crosslinked side chain type liquid crystal polymers made with aromatic amine mesogens and ethylene glycol diglycidyl ether exhibited nematic texture as shown by polarized optical microscope(POM) and their transition temperatures were determined both by DSC and POM. Liquid crystal polymer samples also showed even-odd effect as the spacer length of aromatic amine mesogens were varied, however, the effect was smaller than that of low molecular weight mesogens. Changes of nematic-to-isotropic transition(T_{NI}) of crosslinked type polymer liquid crystals were also discussed in relation to the concentration change of crosslinking agent 1,10-diaminododecane.

1. 서 론

최근 전자 정보 산업의 발달에 따라 기기와 사람간의 인터페이스로서 정보를 사람에게 전달하는 디스플레이에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 평판 디스플레이 중의 한 가지로서 액정표시장치(liquid crystal display, LCD)가 널리 사용되고 있다[1-4]. 그러나, 현재 많이 쓰이고 있는 TN이나 STN mode를 이용하는 LCD의 경우에는 응답속도나 복잡한 공정 때문에, 시야각이나 광 손실 및 대형 표시장치 구현에 어려움이 많다. Polymer dispersed liquid crystal (PDLC) 또는 polymer net-

work liquid crystal(PNLC) 등 고분자/액정 복합체는 디스플레이 응용으로서 대형의 open curtain, light shutter, light modulator 등 이미 실용화 되어 있는 것 뿐 아니라 투사형 LCD 또는 HDTV와 같이 고품위 액정 표시장치로 발전이 기대되고 있다[5-10].

이러한 고분자/액정 복합체를 이용한 액정 표시장치는 제조공정이 간단하며, 편광 필름 및 배향막이 필요하지 않으므로 광손실이 적고, 휘도가 높으며 flexible한 대형 디스플레이로의 제작도 가능한 특징이 있다[1, 5, 8]. 그러나 저분자 액정과 고분자의 혼합물로부터 생기는 재료의 안정성이나 내구성, 저분

자 액정과 고분자 매트릭스의 굴절률 mismatching 등으로 인한 초기 투과도의 저하와 같이 해결해야 할 문제점들이 있다. 예를 들어 PDLC에 있어서 굴절률 이방성이 있는 액정고분자로 고분자 기재(polymer matrix)를 만들어 주면 시야각이 60도 이상으로 확대 된다는 사실이 알려져 있다[11-13]. PDLC에 있어서 문제점의 하나인 기재 고분자의 낮은 T_g나 상분리의 어려운 점 때문에 주쇄형 액정 고분자를 기재로 사용하려는 시도[14], 또는 고분자 기재를 가교된 형태로 만들어 상분리된 액정/고분자 복합체의 안정성을 증가시키는 연구들이 진행되고 있다[13, 15, 16]. 본 연구에서는 고분자/액정 복합체의 디스플레이 재료로의 응용 가능성에 대한 기초 연구로서 새로이 합성된 저분자 액정 중간체들을 이용하여 epoxy resin 구조를 근간으로 하는 선형 측쇄 액정고분자 및 가교된 측쇄 액정고분자를 만드는 방법 및 이러한 액정고분자들의 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

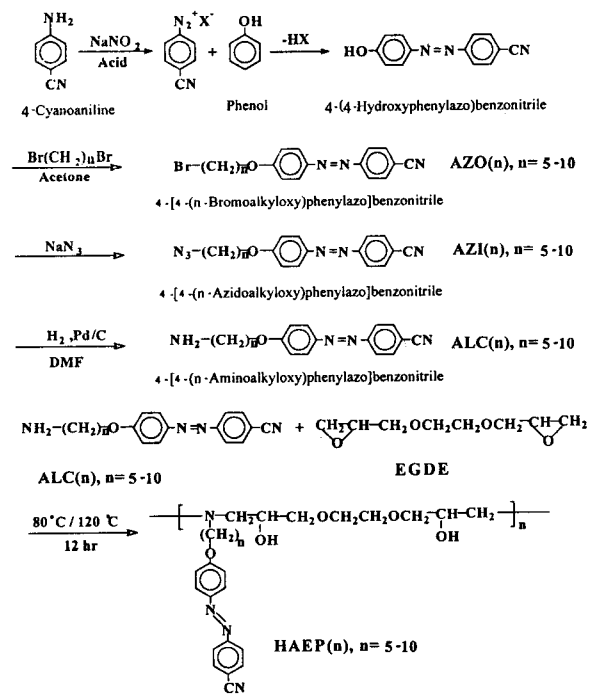
말단에 NH₂를 가지는 저분자 액정의 합성에 사용된 4-cyanoaniline, phenol, 1,6-dibromohexane, 1,8-dibromooctane, sodium azide 등은 Aldrich사의 시약급을 그대로 사용하였다. Epoxy형 측쇄 액정 고분자 및 가교형 액정 고분자 복합체의 제조에 사용된 ethyleneglycol diglycidyl ether (EGDE) 및 1,10-diaminodecane (DA)는 Aldrich사의 시약급을 사용하였다.

2.2. 선형 및 가교형 측쇄 액정중합체 합성

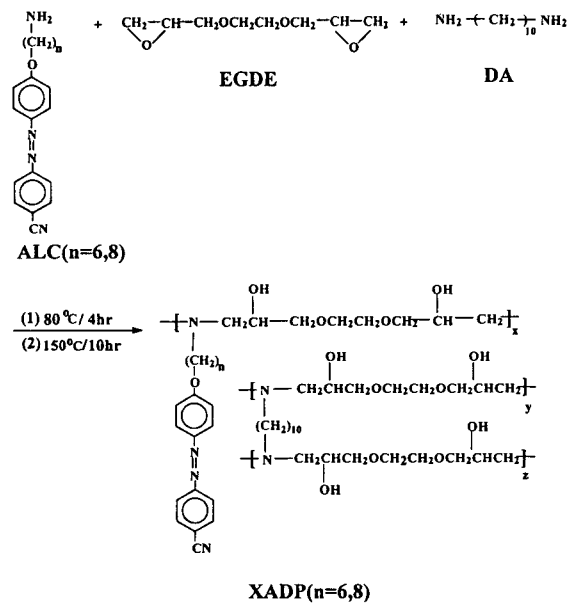
이 논문의 전보(Patr I)에서 합성된 amine 말단의 저분자 액정(ALC(n))들을 EGDE와 반응시켜 선형 측쇄 액정고분자 HAEP(n)을 합성하였다(Scheme 1). 먼저 EGDE (50% 용액)를 THF에 10 wt%로 용해시키고 이 용액 0.54 g(EGDE 0.155 mmol)을 취하였다. 여기에 0.1 g(0.310 mmol)의 ALC(6)을 가하여 용해시킨 후 약 12 ml의 ample에 가하였다. Ample내의 THF를 rotary vacuum pump를 이용하여 제거한 후에, 진공을 유지한 상태에서 ample을 sealing하였다. Sealing된 4개의 ample을 80°C의 oil bath에서 4시간 예열하여 ALC(6)와 EGDE가 단일상이 되도록 유도한 뒤 120°C로 승온하여 각각 2, 4, 8, 및 12시간 동안 방치하여 ALC(6)의 amine 그룹과 EGDE의 epoxide 사이에 반응을 유도하여 ALC(6)이 측쇄에 도입된 선형 중합체 HAEP(6)를 합성하였다. 합성된 중합체는 끓는 cyclohexane으로 수 회 씻어 미반응물을 제거하고 50°C에서 진공 건조하였다. 또한 ALC(n) 및 EGDE에 1,10-diaminodecane(DA)를 첨가하여 가교된 측쇄액정고분자(XADP)를 제조하였으며 그 반응과정을 Scheme 2에 나타내었다.

2.3. 기기분석 및 측정

합성된 중합체의 분자량은 Waters styragel HR 5E column을 사용하여, Waters 410 differential refractometer와 Waters 510 HPLC pump가 부착된 gel permeation chromatograph (GPC)로 분석하였다. THF를 용매로 하여 흐름속도 1.0mL/min에서 polystyrene 표준시료를 사용하여 수평균 및 중량평균 분



Scheme 1. Synthesis of low molecular weight liquid crystals and linear epoxy type liquid crystalline polymers (HAEPs).



Scheme 2. Synthesis of crosslinked epoxy type liquid crystalline polymers(XADPs) with DA as crosslinker.

자량을 구하였다. 합성된 중합체의 T_g, 액정상-등방상 전이온도(T_i), 네마틱상-등방상 전이온도(T_{Ni}) 및 전이열을 측정하기 위하여 Perkin Elmer DSC-7 및 DuPont TA 2000을 사용하였다. 시료 약 5~10 mg을 사용하여 10 °C/min의 가열 및 냉각속도로 -20~140°C 범위에서 질소 분위기에서 실험하였으며, T_g

Table 1. Yield, Molecular Weight, Transition Temperature of HEAP(6) with Reaction Time

| Code No. | Rxn time(hr) | Yield(%) | M.W(M _w) | T _g (°C) | T _{Ni} (°C) |
|----------|--------------|----------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 1 | 2 | 23.6 | 3536 | 10.55 | 23.09 |
| 2 | 4 | 45.7 | 3022 | 14.72 | 30.85 |
| 3 | 12 | 66.1 | 3400 | 17.43 | 34.83 |
| 4 | 20 | 92.9 | 5618 | 26.54 | 43.01 |

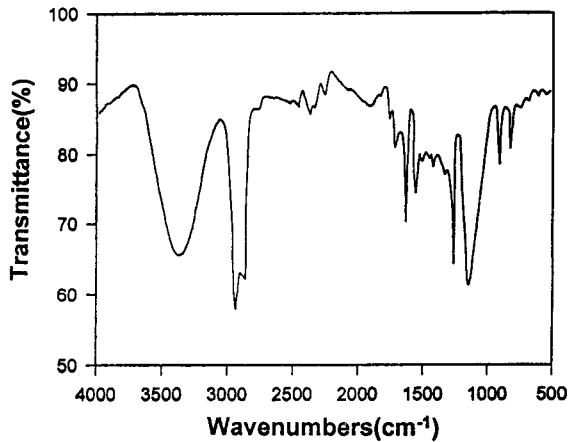


Fig. 1. IR spectrum of HAEP(6).

및 액정 전이온도는 2차 가열곡선에서 구하였다. 온도에 따른 PDLC 또는 PNLC시료의 액정 texture 변화는 온도가 ±0.1°C 까지 조절 가능한 Mettler FP82 hotstage를 장착한 Zeiss사의 편광 현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Epoxy계 선형 측쇄 액정고분자의 합성 및 특성

Alkyl chain length가 다른 저분자 액정, ALC(n) 및 이를 EGDE와 반응 시킨 선형 측쇄 액정 고분자, HAEP(n)를 합성 하였다. 합성된 HAEP(6)의 시간에 따른 수율 및 분자량을 조사하였으며 이에 대한 합성 데이터를 Table 1에 나타내었다. Table 1로부터 잘 알 수 있듯이 ALC(6) 및 EGDE의 feed ratio변화와 반응시간에 따라 분자량이 5,600 g/mol 까지 증가 하고 T_g도 26.5°C로 까지 변하는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 HAEP(6)의 합성 반응의 경우, EGDE와 ALC(6)의 feed ratio는 1:2로 반응온도는 80°C에서 4시간 예열한 뒤 120°C로 승온하여 20시간으로 반응조건을 설정함이 좋은 것을 알 수 있었다.

Fig. 1에는 HAEP(6)의 IR 분석결과를 나타내었다. Epoxide기와 amine기의 반응에 의해 생성된 -OH에 의한 흡수 피이크가 3383 cm⁻¹에서 나타나 있으며, EGDE 및 ALC의 alkyl chain에 의한 흡수 피이크가 2926 cm⁻¹에 나타나 있다. 또한 ALC의 -C≡N에 의한 흡수 피이크가 2222 cm⁻¹에 나타나 있다. Fig. 2에는 HAEP(6)의 ¹H-NMR 분석 결과를 보였다. Phenylene ring에 결합된 수소에 의한 피이크가 7~8ppm에

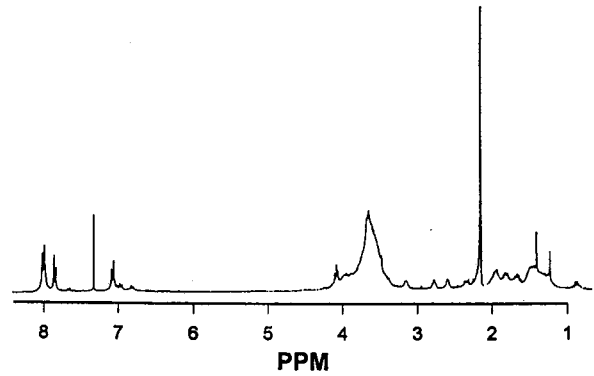


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of HAEP(6).

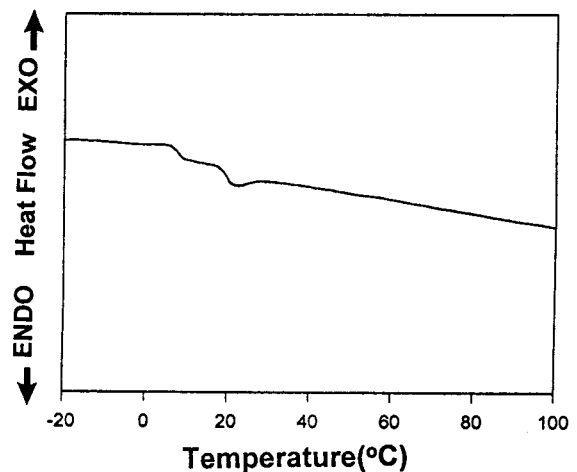


Fig. 3. DSC thermogram of HAEP(7).

나타나 있으며 alkyl spacer의 수소에 의한 피이크가 1~2 ppm에 나타나 있는 것을 관찰할 수 있으며, polymer backbone에 존재하는 수소 피이크가 3.2~3.9ppm에 나타나 있으며 ALC의 -CH₂O-에 결합된 수소 피이크가 4.1 ppm에 나타나는 것을 볼 수 있다. 또한 Epoxide기와 amine의 반응에 의해 생성된 -OH 및 -N-CH₂-의 수소 피이크가 2.2~2.4 ppm에 나타나 있는 것을 관찰할 수 있다. 이상의 IR 및 NMR 분석 결과로부터 ALC(6)과 EGDE에 의한 HAEP(6)의 중합 반응을 Scheme에 따라 제대로 진행되었음을 확인할 수 있었다.

ALC(6)대신에 -(CH₂)-기가 하나 더 많은 ALC(7)과 EGDE로부터 합성된 HAEP(7)의 경우에 DSC thermogram을 Fig. 3에 나타내었으며 이로부터 T_g=10.40, T_i=22.23°C를 나타내는 것을 관찰하였다. 그리고 Fig. 4의 편광 현미경으로 관찰된 HAEP(7)는 전형적인 smectic 액정상을 나타내었다. DSC 분석 및 편광현미경 관찰을 통하여 얻어진 HAEP(n) series의 T_i 변화 값을 Fig. 5에 나타내었다. 이로부터 측쇄에 저분자 액정이 도입된 epoxy형 측쇄 액정고분자의 T_i 변화값은 저분자 액정 중간체인 ALC(n) series에서의 경우에서 보여준 T_M변화와 유사하게 even-odd 현상을 나타냄을 알 수 있었다. 그러나 HAEP(n)의 T_M 값들은 저분자 액정 ALC(n)의 그것보다 훨씬 더 낮은 온도에서 나타났는데 이것은 저분자 액정의 경우 말

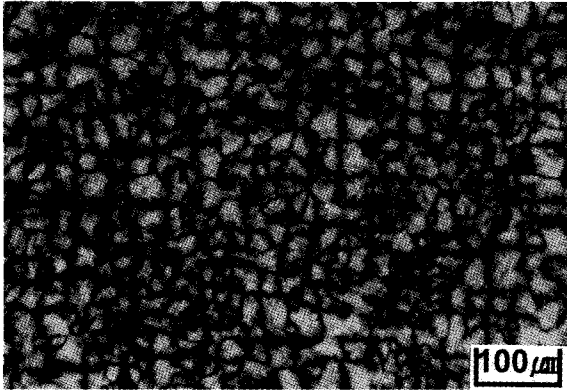
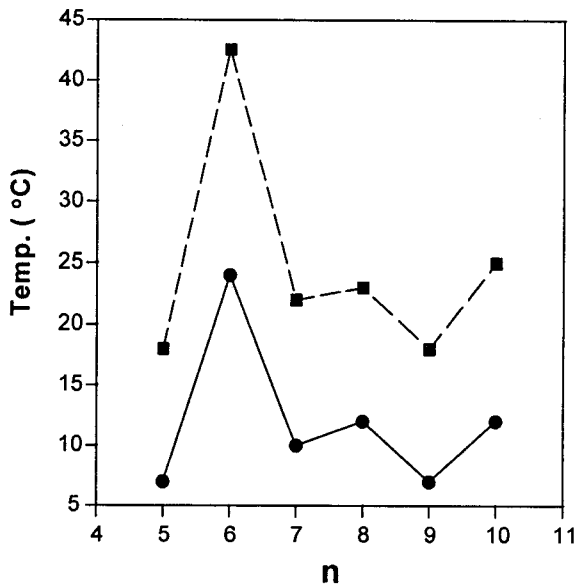


Fig. 4. Polarized optical photograph of HAEP(7).

Fig. 5. Effect of alkyl chain length n on the transition temperature (● T_g ; ■ T_m) of series HAEP(n).

단의 $-NH_2$ 와 $-CN$ 기 사이에 polar interaction에 의한 힘이 작용하는 반면 epoxy계 측쇄 액정고분자(HAEP)에서는 steric effect 때문에 이러한 interaction이 상대적으로 약해지는 것 때문으로 생각되었다.

3.2. Epoxy계 가교형 측쇄 액정고분자의 합성 및 특성

Alkyl chain length가 다른 저분자 액정(ALC(n)) 및 EGDE와의 반응에 의한 선형 액정 고분자(HAEP(n)) 합성 데이터를 기초로 하여, 가교제로서 1,10-diaminododecane(DA)이 도입된 화학가교형 epoxy계 측쇄 액정고분자를 합성하였다. 즉, 저분자 액정인 ALC(6 or 8), EGDE 및 가교제인 1,10-diaminododecane(DA)를 이용하여 가교형 측쇄 액정고분자를 합성하고 가교도에 따른 T_{NI} 및 T_g 의 변화를 조사하였다. ALC(6)의 경우 합성 과정을 기술하면 다음과 같다. 먼저 EGDE (50%) 및 DA를 ethyl alcohol에 각각 0.1 wt% 및 0.01 wt%로 용해하였으며, ALC(6)을 THF에 1 wt%로 용해하였다. EGDE 1 wt%

Table 2. Mole Ratios of Reactants in the Synthesis of Crosslinked Epoxy LC Polymer [XADP(n)]

| DA ratio to ALC(6) (mol %) | EGDE ($\times 10^{-5}$ mol) | ALC (6 or 8) ($\times 10^{-5}$ mol) | DA ($\times 10^{-7}$ mol) |
|-------------------------------|---------------------------------|---|-------------------------------|
| 1 | 3.10 | 3.04 | 3.03 |
| 2.5 | 3.10 | 2.95 | 7.38 |
| 5 | 3.10 | 2.82 | 14.09 |
| 10 | 3.10 | 2.58 | 25.83 |
| 13 | 3.10 | 2.38 | 35.76 |

Table 3. Phase Transition Temperature of XADP(6) and XADP(8)

| DA ratio to ALC(6 or 8) (mol %) | XADP(6) | | XADP(8) | |
|------------------------------------|---------|----------|------------|---------------|
| | T_g | T_{NI} | T_g (°C) | T_{NI} (°C) |
| 1 | 27.10 | 43.77 | 12.65 | 26.54 |
| 2.5 | 26.86 | 44.90 | 5.00 | 14.97 |
| 5 | 24.11 | 46.38 | 13.58 | 28.95 |
| 10 | 24.86 | 46.15 | 16.70 | 30.00 |
| 13 | 27.23 | 47.74 | 15.23 | 27.50 |

용액 1.08 g(3.10×10^{-5} mol), ALC(6) 1 wt% 용액 0.98 g(3.04×10^{-5} mol) 및 DA 0.01 wt% 용액 0.522 g(3.03×10^{-7} mol)을 slide glass에 적하시킨 후 질소 분위기하에서 열을 가하여 ethyl alcohol 및 THF를 제거시켰다. 이 반응물에 cover glass를 덮고 80°C에서 4시간 예열 시킨후 150°C에서 10시간 방치시켜 amine group과 epoxide의 반응을 진행시켰다. 반응 완료후 반응물을 THF 및 ethyl alcohol로 여러 번 세척한 후 30°C에서 진공 건조하여 DA로 가교된 액정고분자(XADP(6))를 합성하였다. ALC(n) 및 EGDE에 가교제로서 DA의 함량을 변화시켜 제조된 액정고분자들의 제조 조건을 Table 2에 나타내었다. 한편 이와 같이 제조된 가교형 측쇄 액정고분자 시료 XADP(6)과 XADP(8)의 DSC 분석에 의한 상전이 온도를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에 나타난 바와 같이 XADP(6)의 경우 T_g 는 상온 근처에서 나타났으며, T_{NI} 은 43~47°C에서 나타났다. 가교제로 사용된 DA의 함량 변화에 따른 T_g 및 T_{NI} 변화 폭은 크지 않았으며 13 mol%의 DA를 사용할 때까지도 액정성을 유지하였다. XADP(8)의 경우 T_g 는 약 15°C 정도로 나타났으나 DA함량이 2.5 mol%인 경우는 T_g 가 5°C로서 다른 시료보다 낮게 나타났다. 또한 T_{NI} 의 경우에서도 마찬가지로 DA 사용량이 2.5 mol%인 경우 다른 시료보다 낮은 14.97°C를 나타내었다. 이상의 결과를 종합하면 DA 사용량에 따른 T_g 및 T_{NI} 의 변화폭은 크지 않았으며, 13 mol%의 DA가 사용되어도 액정성을 그대로 유지하였는데 이것은 가교제로 사용된 DA가 methylene ($-CH_2-$)기를 10개 가지고 있으므로 매우 유연한 chain을 형성할 수 있기 때문인 것으로 생각되었다. 또한 XADP(6)의 경우가 XADP(8)보다 T_g 및 T_{NI} 이 보다 높게 나타났는데 이것은 저분자액정의 경우와 유사하였다.

4. 결 론

Alkyl spacer의 chain length가 다른 amine 말단의 저분자 액정(ALC(n))들을 EGDE와 반응시켜 epoxy resin 구조를 근간으로 하는 측쇄형 선형 액정고분자 및 가교된 측쇄형 액정고분자를 합성하였다. IR, NMR 분석을 통하여 중합체들을 확인할 수 있었으며 최적 중합조건을 택할 수 있었다. 또한 DSC thermogram 및 편광현미경 관찰로부터 이들 액정 고분자들 역시 mesogen으로 쓰인 amine 말단의 저분자 액정과 같이 네마틱 액정성을 발현하는 것을 확인할 수 있었다. 측쇄로 이용된 mesogen 분자의 spacer -CH₂- unit가 짝수 및 홀수로 변화함에 따라 액정 고분자의 전이온도 T_M도 even-odd 변화 현상을 나타내었다. 한편, 고분자 액정의 T_M는 저분자 액정의 그것에 비해 훨씬 더 낮은 온도에서 나타났는데 이것은 고분자화됨으로 인한 steric effect 때문에 -NH₂와 -CN기 사이의 polar interaction이 저분자 액정의 경우 비해 상대적으로 약해지기 때문으로 생각되었다. 또한 가교형 측쇄 액정고분자의 경우에는 가교제로 사용된 DA 분자 내에 10개의 methylene (-CH₂-) unit가 있으므로 인해 DA 사용량에 따른 T_g 및 T_M의 변화 폭이 크지 않은 것으로 관찰되었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 특정연구과제 (95-0300-20-01-3)의 신소재 부문 지원 사업의 일환으로 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. W. Doane, in *Liquid Crystals-Applications and Uses*, edited by B. Bahadur, World Scientific Publishing, 1, 361

(1990).
 2. 이근철, 강영채, "액정 일렉트로닉스의 기초와 응용", 기전 연구사, 1992.
 3. M. A. Karin, ed., "Electro-Optic Displays", Marcel Dekker, N. Y.(1992).
 4. J. L. Bredas, W. R. Salaneck and G. Wegner, ed., "Organic Materials for Electronics", North-Holland (1994).
 5. J. L. Fergason, *SID Int. Symp. Dig. Tech.*, **16**, 68(1985).
 6. J. W. Doane, N. A. Vaz, B.-G. Wu, and S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 269(1986).
 7. T. Gunjima, *高分子*, **43**, 293(1994).
 8. T. Kamada *et al.*, *Japan Display '92, Hiroshima*, PD-12, 1992.
 9. B.-G. Wu, J. L. West, and J. W. Doane, *J. Appl. Phys.*, **62**, 3925(1987).
 10. J. W. Doane, A Golemme, J. L. West, J. B. Whitehead, Jr., and B.-G. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 511(1988).
 11. L. G. Cada and L.-C. Chien, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1733(1994).
 12. L.-C. Chien, C. Lin, D. S. Fredley, and J. W. McCagar, *Macromolecules*, **25**, 133(1992).
 13. L.-C. Chien, L. G. Cada, and L. Xie, *Liq. Cryst.*, **12**, 853 (1992).
 14. C. L. Lin and L.-C. Chien, *Macromol. Rapid Commun.* **16**, 869(1995).
 15. H.-S. Kitzerow, *Liq. Cryst.*, **16**, 1(1994).
 16. J. D. Margerum, A. M. Lackner, E. Lamos, K.-C. Lim, and W. H. Smith, *Liq. Cryst.*, **5**, 1477(1989).
 17. W. Ahn, C. Y. Kim, H. Kim, and S. C. Kim, *Macromolecules*, **25**, 5002(1992).