

액정-고분자 복합막의 전기광학 특성과 동적 점탄성

南壽龍·大坪泰文*

釜慶大學校 工科大學 印刷工學科, 釜山 608-739

*千葉大學共同研究推進center, 日本 千葉 263

(1996년 12월 30일 받음, 1997년 3월 31일 최종 수정본 받음)

Electro-optical and Viscoelastic Properties of Liquid Crystal-Polymer Composite Films

*Su-Yong Nam · Yasufumi Otsubo**

Dept. of Graphic Arts Engineering, Pukyong National University Pusan 608-73

*Center of Cooperative Research, Chiba University 263 Chiba, Japan

(Received 30 December 1996, in final form 31 March 1997)

Abstract

Liquid crystal-polymer composite(LCPC) films consisting of a continuous LC phase embedded in a three-dimensional network of polymer matrix are formed by photopolymerization-induced phase separation. The LCPC films are switched from a light-scattering state to a highly transparent stste on the application of electric fields. Since the alignment of LC molecules determines the electro-optical properties of films, the requirement for good contrast is to generate the nematic phase at high concentrations. On the other hand, the concentration of UV-curable monomer must be increased above some critical value to form the flexible matrix of unbounded polymer.

The mixing ratio of LC and UV-curable monomer affects the electro-optical and viscoelastic properties of LCPC films in two opposing ways. By controlling the phase separation process, at an LC fraction of 0.7, the maximum performance of LCPC films has been achieved, the response time of which is 2 ms on the application of electric fields.

1. 서론

스폰지(sponge)상태의 고분자 망목 구조내에 액정을 분산시킨 액정-고분자 복합막은 외부전장 온, 오프(on, off)에 의해 투명상태와 불투명상태를 제어 가능하므로 대면적 표시 소자나 조광(light modulator)소자에 응용될 수 있다. 특히 액정 연속상이 겔(gel)상태로 고분자 매트릭스(polymer matrix) 내부에 존재하여 조광막에 유연성을 부여할 수 있기 때문에 그 공학적 응용범위가 상당히 주목되고 있다. 이 거동은 고분자벽면을 따라서 배향된 액정분자 굴절률과 고분자 굴절률의 일치와 불일치에 따라서 투명상태에서 불투명한 상태로 가역적으로 변화하는 것이 기본 메카니즘(mechanism)으로 되어 있다.(Fig. 1참고)

액정-고분자 복합막의 제작법으로서는 지금까지 몇 개의 방법¹⁻⁴⁾이 제안되어 있지만 자외선(UV)을 조사하여 액정과 모노머(monomer)의 균일용액에 중합반응을 일으켜서 상분리 구조를 형성하는 중합법⁵⁻⁷⁾이 가장 적합하다. UV경화에 의해 복합막을 제작하면 중합 반응과 상분리가 동시에 진행되기 때문에 노광조건에 따라서 막의 구조가 크게 변화한다^{8,9)}. 따라서 성능이 우수한 액정-고분자 복합막을 설계하기 위해서는 상분리 구조제어에

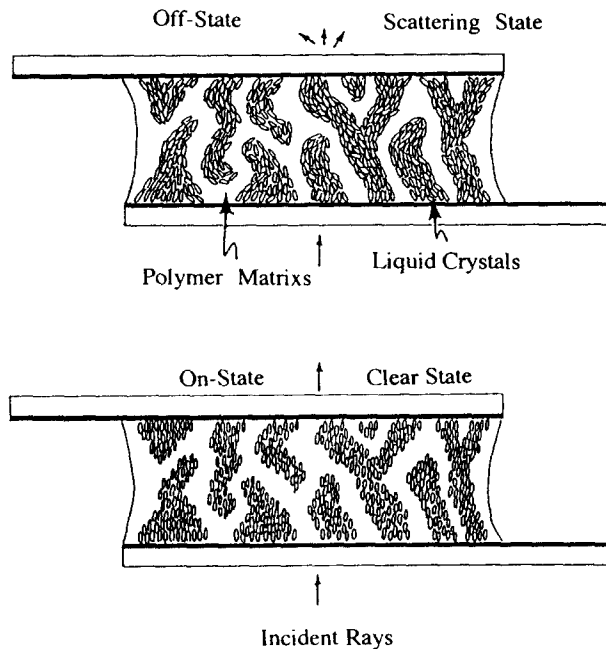


Fig. 1. LCPC films light shutter illustrating the opaque state (a) and the electro-optically switched transparent state (b).

관한 연구가 필요한 것이다.

본 연구에서는 그 기초로서 액정-UV경화성모노머 혼합계에 대해서 중합에 의한 상분리와 그것에 의해 형성된 복합막의 전기광학 특성과 동적 점탄성의 관계에 대해서 검토하는 것을 목적으로 하였다.

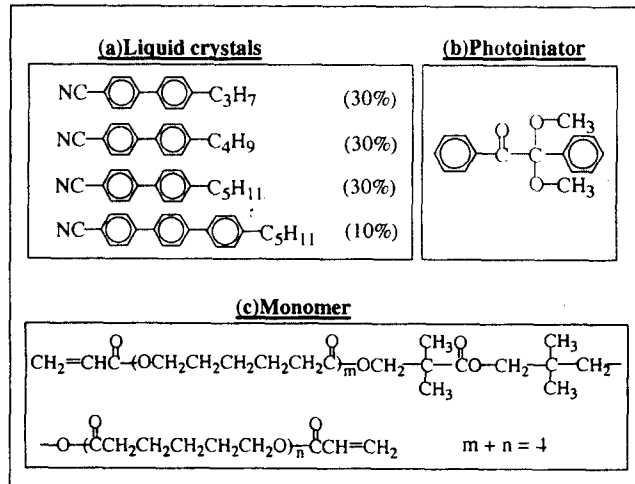
2. 실험

2.1 시료

본 실험에 사용한 액정은 cyanobiphenyl계 nematic액정(로덕제 RO-571)를 사용하였다. 자축 방향의 굴절률은 1.742, 그것에 수직방향의 굴절률은 1.522이며, 점도는 0.042Pa.s (20℃)이다. 이 액정은 액정온도 범위를 넓히기 위하여 cyanobiphenyl계 및 cyanoterphenyl계의 혼합액정을 사용하였다. 결정-nematic 전이온도는 -40℃ 이며 nematic- isotropic 전이온도는 64℃인 액정을 사용하였다.

UV경화성 모노머로서는 polyester계 diacrylate(일본화약 HX-620)를 사용하였다. 점도는 0.27Pa.s 이며, 굴절률은 1.486이다. 이 모노머는 저점도이며 용해성 및 가교성이 크고

Table 1. Chemical structures of liquid crystals(a), photoiniator(b) and monomer(c)



유연성이 우수한 경화막을 형성한다는 특징이 있다.

UV광중합 개시제로서는 반응성이 크며 열안정성이 우수한 2,2'-dimethoxy-2-phenylacetophenone(Irgacure 651)을 사용하였다. 각 시료의 화학구조를 Table 1에 나타냈다.

2.2 복합막의 제작

복합막은 광중합개시제를 모노머에 먼저 용해시킨 후, 이 용액을 액정과 혼합하고 멀티믹서(1000 rpm)로서 교반하여 Fig. 2와 같이 균일한 용액으로 만들었다. 이 혼합용액을 2장의 투명전극유리 사이에 샌드위치(sandwich)시킨 후, UV광을 5분간 조사하여 중합과 상분리에 의해 복합막을 제작하였다. 막의 두께는 10 μ m로 하였다.

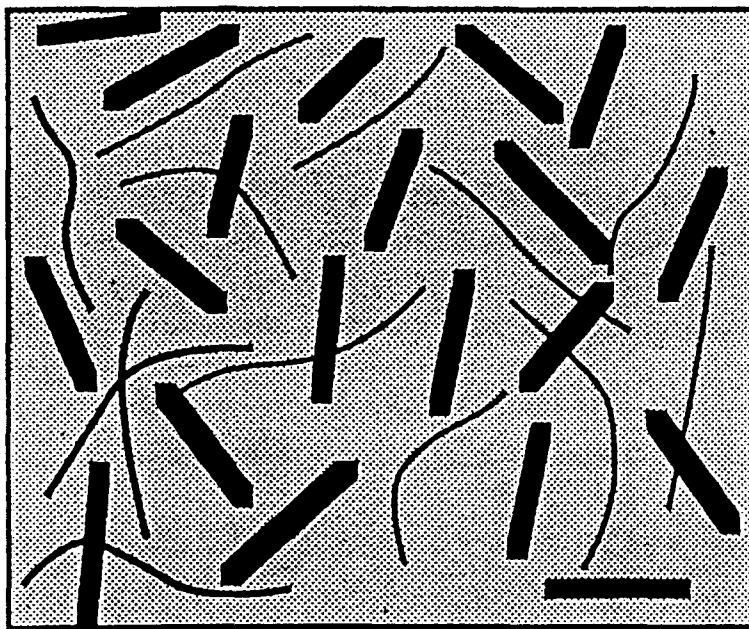


Fig. 2. Mixed state of liquid crystal and UV-curable monomer

2.3 상분리온도 측정

-15 $^{\circ}$ C에서 +80 $^{\circ}$ C까지 온도를 제어할 수 있는 핫트 스테지(hat stage)를 부착한 편광현미경으로 관찰하여 액정-모노머 혼합용액에 대해서 상분리 온도를 측정하였다. 상분리 온

도 이상에서 시료를 2장의 투명전극유리 사이에 샌드위치시켜 stage온도 까지 급냉시켜서 상분리를 일어나게하여 직교 편광관찰에 의해 isotropic상과 nematic상을 판별하였다.

2.4 측정

제작한 복합막에 대해서 0~100V_{rms}의 범위에서 전압(50Hz)을 인가하여 투과율의 변화와 응답성(τ)을 측정했다.(Fig.3참고)

또한 복합막을 투명glass에서 박리하여 전자현미경(SEM)으로 관찰하고 RSA II (rheometrics solid analyzer)을 이용하여 동적 점탄성의 온도 의존성을 측정하였다. 측정 조건: 주파수; 10rad/sec, 온도 scanning time; 0.4/min, 온도범위; -100~100℃로 하였다.

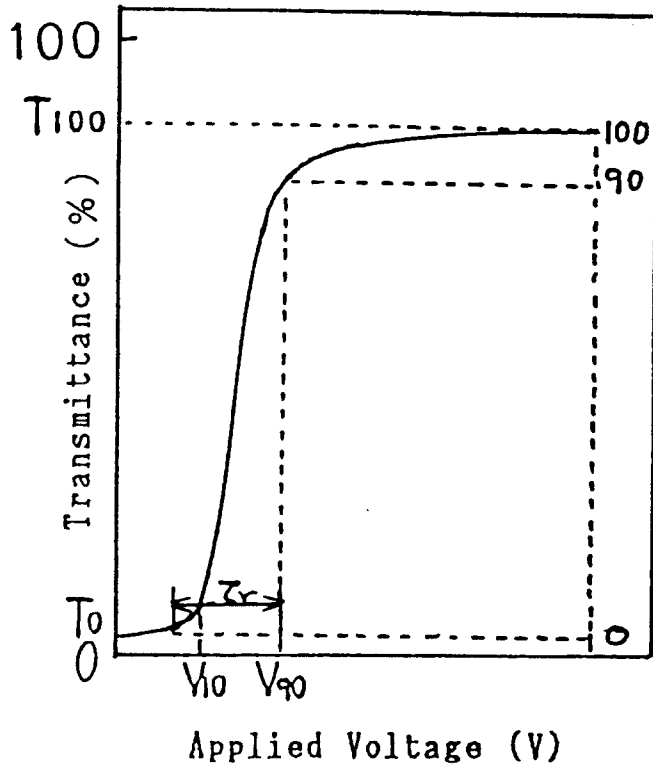


Fig. 3. Transmittance-voltage curves.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 액정은 64°C에서 isotropic상에서 nematic상으로 상전이를 하게 된다. 그러나 UV경화성 모노머를 혼합하게 되면 그것보다 낮은 온도에서 상전이를 일으켜서 액정과 모노머가 상용(相溶)된 균일용액중에서 isotropic상의 액정분자가 nematic상을 형성하기 위하여 분리된다.

Fig. 4는 출발물질인 액정-UV경화성 모노머혼합계의 균일용액으로부터 nematic액정상이 분리되는 거동을 나타낸 결과이다. 모노머의 증가와 더불어 상분리 온도가 감소하고 있다.

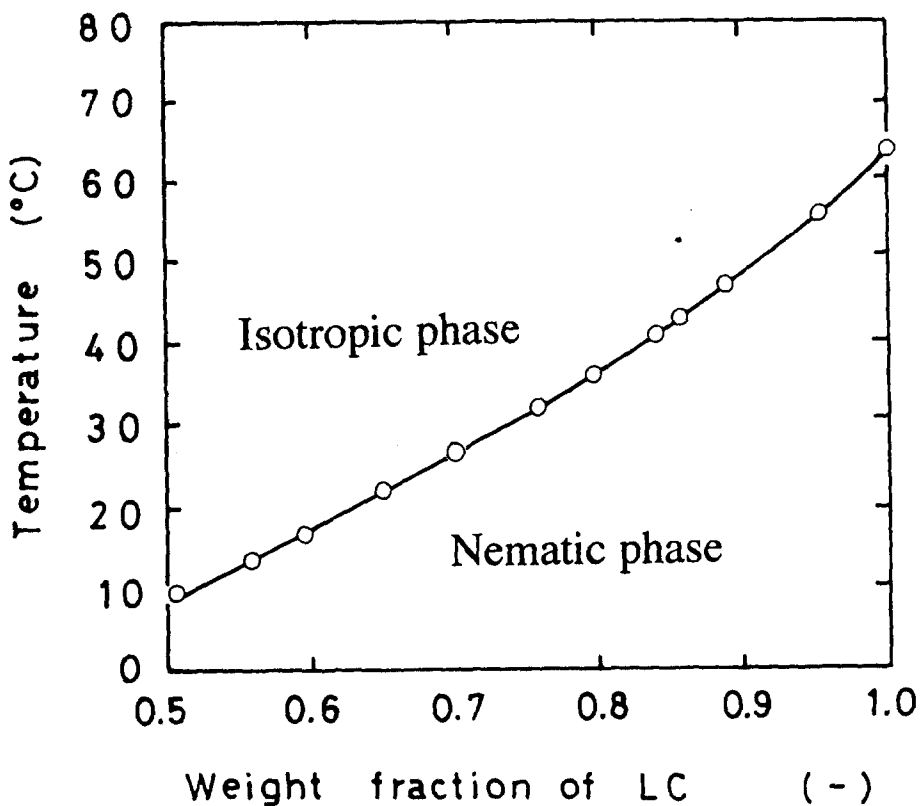


Fig. 4. Phase diagram of liquid crystal and UV-curable monomer.

이것은 불순물 혼합에 의한 액체의 응고점 강하와 같은 효과로 보면, 액정-UV경화성 모노머의 혼합계에 있어서 중합이 진행됨에 따라서 상분리 line이 점차로 상승한다는 것을 시사하는 것이다. 액정과 모노머 균일상에서 어느정도 중합이 진행되면 생성된 고분자는 액정에 대한 용해도가 상당히 감소하기 때문에 isotropic-nematic상분리 line보다 고온에서도 상분리가 일어나게 된다. 본 연구에서는 이 기구를 응용해서 액정-고분자 복합막을 제작했다.

조광막(light modulator film)에 유연성과 내구성(耐久性)을 부여하기 위해서는 중합 상분리되어진 고분자 매트릭스(polymer matrix)가 겔(gel)상태로 되어있어야 하는 것이 요구 되어진다. 우선 액정-고분자 복합막의 구조를 점탄성거동으로부터 고찰하였다. 상분리 온도보다 10°C높은 온도에서 경화한 복합막에 대해서 동적점탄성 관수(저장탄성율 G' , 손실탄성율 G'')의 온도의존성을 측정하였다. 액정비율이 0.7 및 0.8의 복합막에 대한 결과를 각각 Fig. 5과 Fig. 6에 나타냈다.

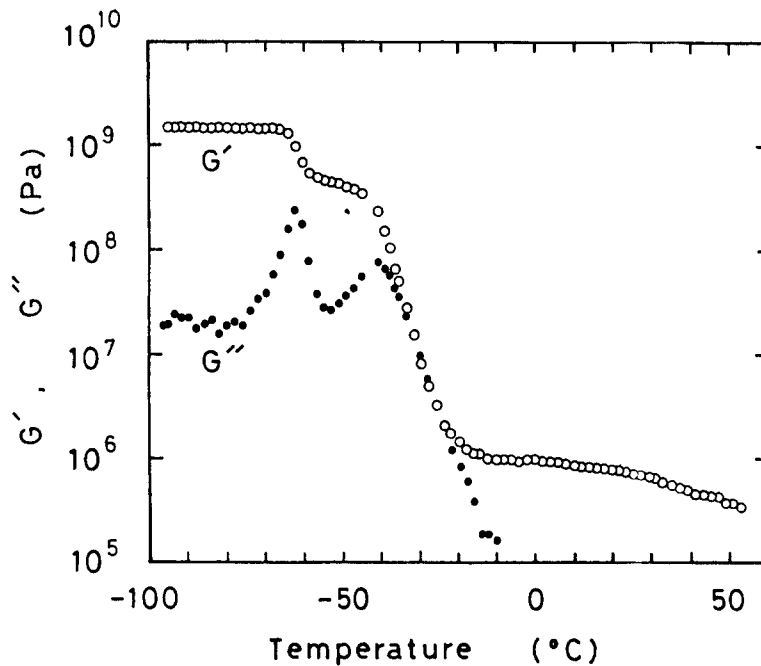


Fig. 5. Temperature dependence of dynamic viscoelasticity behavior for LCPC films. The mixing ratio of liquid crystal and UV-curable monomer is 0.7 : 0.3.

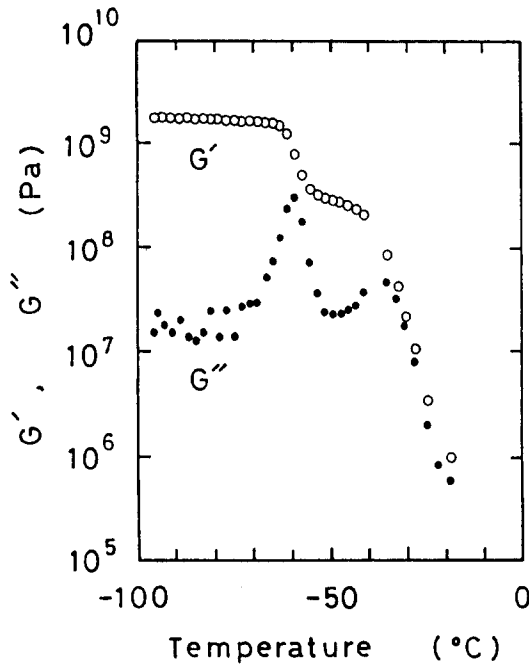


Fig. 6. Temperature dependence of dynamic viscoelasticity behavior for LCPC films. The mixing ratio of liquid crystal and UV-curable monomer is 0.8 : 0.2.

G' 는 온도의 상승과 더불어 2단계로 감소하며, 그 영역에서 G'' 는 피크(peak)를 나타내고 있다. 이것은 2상분리 특유의 점탄성곡선이며 어느계에 있어서도 상분리가 일어난다는 것을 나타내고 있는 것이다. 그러나 온도 -20°C 이상이 되면 G' 의 거동에 큰 차를 나타내고 있다. 즉 액정비율이 0.8의 계에서는 급격히 감소하는데 비해서 0.7의 계에서는 평탄하게 되어있다. 액정비율이 0.7의 계는 고온에서도 완화하지 않는다는 것을 나타내고 있으므로 겔상태의 구조로 되어있다는 것을 알 수있다. 즉 액정-고분자 복합막의 역학적 성능이란 관점에서 보면 액정비율이 0.7이하로 하지않으면 않된다는 것이다.

액정-고분자 복합막의 전기광학 특성을 직접지배하고 있는 것은 액정이므로 성능향상을 위해서는 액정농도가 높은 것이 바람직하다. 그러나 어느 농도이상으로 되면 고분자가 겔구조를 형성할 수 없기 때문에 이와같은 조건에서는 사용불가능하기 때문에 액정비율을 0.7부근으로하여 제작한 복합막의 전기광학특성을 조사하였다. 액정비율이 0.5, 0.7, 0.8인 3종류의 복합막에 대해서 전기광학특성을 측정하여 얻어진 결과를 Fig. 7에 나타냈다.

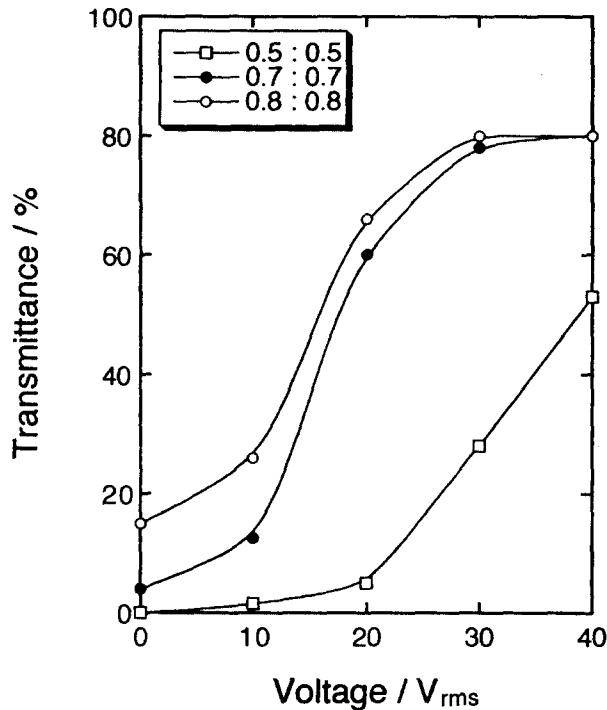


Fig. 7. Transmittance-voltage curve of LCPC films with different mixing ratios.

3가지 계에 각각 모노머에 대해서 2%의 광중합개시제를 첨가하여 중합경화시켰다. 그리고 내부구조를 검토하기 위해서 복합막중의 액정을 methanol로 석출시킨 다음, 그 단면을 전자현미경으로 관찰하여 전자현미경 사진을 Fig. 8에 나타냈다.

복합막중의 액정농도가 증가하면 상분리된 액정 domain(사진의 공간부분)이 크게 된다. 전압을 인가하지 않을 때의 광학물성은 고분자의 액정의 계면에 의해 광산란이 결정되어진다. 따라서 액정비율이 증가하여 액정 domain이 커질수록 전압을 인가하지 않을 때 투과율은 높게된다. 이것은 고분자의 계면 영향을 작게 받기 때문이다. 전압을 인가하지 않을 때는 강한 광산란 상태로 되고 전압을 인가 했을 때는 높은 투명상태를 유지하는 복합막을 얻기 위해서는 액정비율이 0.7의 복합막이 가장 성능이 우수하다는 것이다. 또한 액정비율이 0.7의 복합막중에서는 액정상, 고분자상, 둘다 연속상으로 되어있다는 것을 알 수 있다.

실제로 중합에 직접적으로 관여하는 것은 UV경화성 모노머이다. 그래서 순수한 UV경화성 모노머와 액정이 0.7인 계에 대해서 반응속도의 차이를 검토하기 위해서 진동판 점도계를 사용하여 상대점도를 측정하여 그 결과를 Fig. 9에 나타냈다.

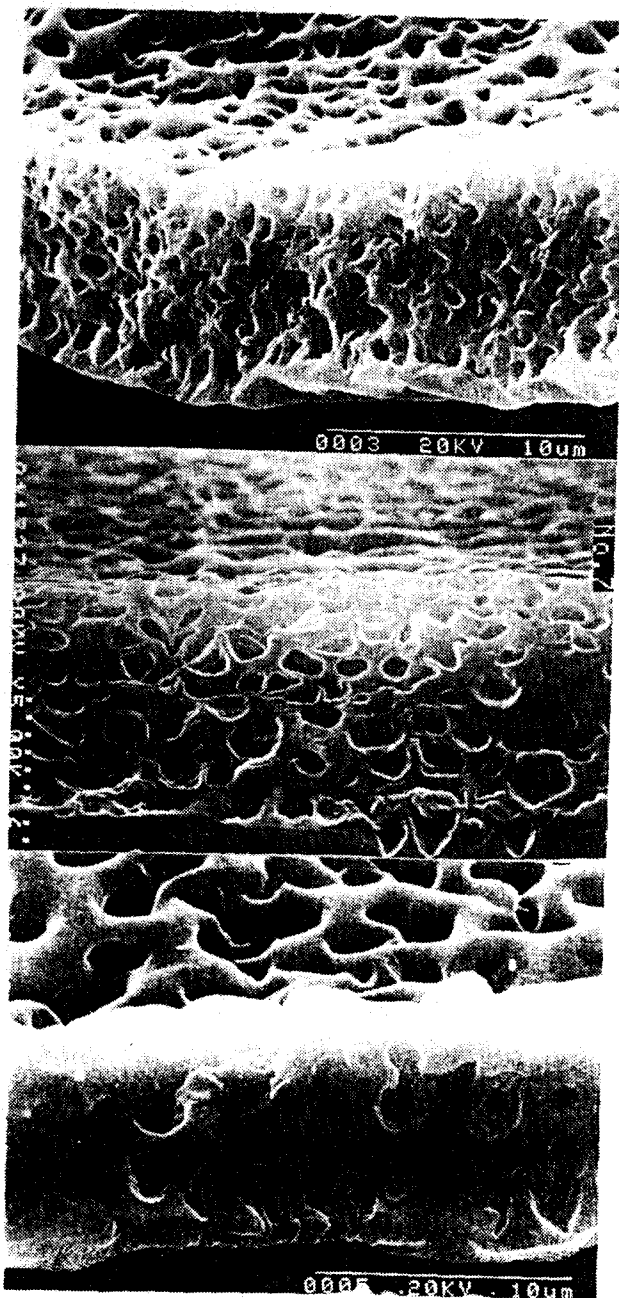


Fig. 8. SEM pictures showing LCPC films with different mixing ratios, LC/monomer : (a) 0.5 : 0.5, (b) 0.7 : 0.3 and (c) 0.8 : 0.2. LCPC films extracted with Me-OH.

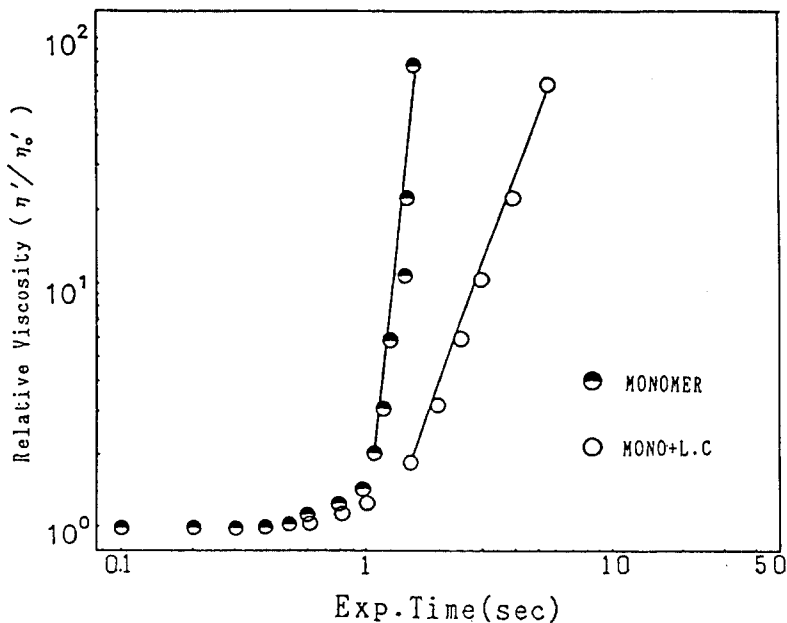


Fig. 9. The relation between relative viscosity and exposure time.

혼합계는 순수한 UV경화성 모노머에 비해 경화속도의 기울기에는 차이가 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 중합속도의 차이가 복합막의 내부구조에 어떠한 영향을 미치는지 검토하기 위하여 광중합개시제의 농도를 모노머에 대해서 1, 2, 4%로 변화시켜 복합막의 전기광학특성을 측정해 본 결과, 이 농도 범위내에서는 큰 차이는 보이지 않았다. 그러나 이들 복합막에 대해서 응답성을 측정해 본 결과, Fig. 10과 같이 나타났다.

이것은 광중합개시제의 농도가 증가할수록 고분자 매트릭스내에서 액정상이 보다 균일하게 분산되어 있기 때문이라고 생각할 수 있다. 여기서 응답속도는 액정분자가 랜덤(random)배향 상태에서 고분자의 계면과의 상호작용을 뿌리치고 전장방향으로 배향하는데 걸리는 시간이다. 본 연구에서는 전압을 인가한 후, 투과율이 최대치 90%까지 달하는데 걸리는 시간을 응답속도로 하였다. 복합막의 응답속도는 3 ± 1 ms이며 상당히 고속이라는 것을 알 수 있다. 복합막의 점탄성적성질 및 상분리 구조가 반응속도의 영향을 받기 때문에 광개시제 농도를 너무 높일수는 없지만, 이 농도 범위에서는 고속중합으로 제작한 복합막일수록 응답성이 빠르다는 것을 알 수 있다.

Fig. 11에는 본 연구에서 제작한 복합막에 전압을 인가했을 때와 인가하지 않았을때의 차를 나타내고 있다. 이러한 복합막은 종래의 액정표시소자와는 달리 시야각이 상당히 넓다는 것이 특징이다.

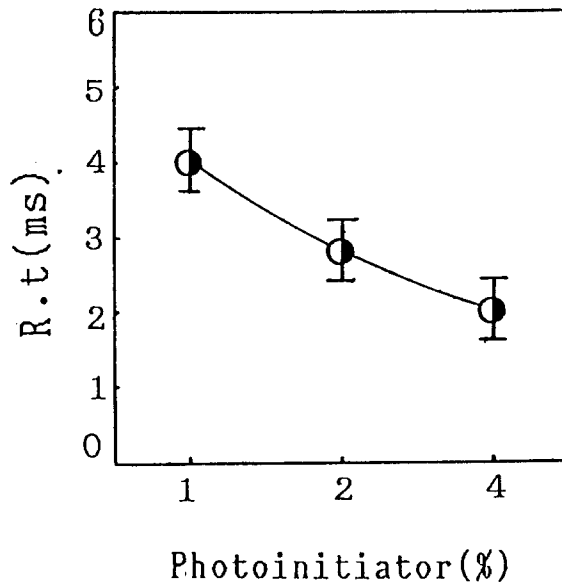


Fig. 10. Plot of response time against concentration of photoinitiator.

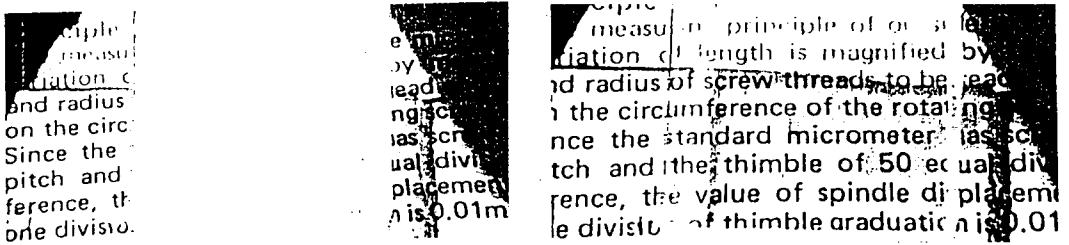


Fig. 11. Reversible turbid and transparent change of the LCPC films upon off-(a) and on-state(b) electric field with 40Vrms.

4. 결 론

1) 액정-UV경화성 모노머의 혼합계에 있어서 반응이 진행됨에 따라서 isotropic상-nematic상으로 상분리가 일어나서 균일용액으로부터 거의 순수한 액정상이 석출된다는 것을 알 수 있었다.

2) 상분리에 의해 nematic상이 형성된 후, UV모노머가 가교반응으로 3차원 망목구조상의 고분자가 형성되기 위해서는 액정비율을 0.7이하로 해야한다.

3) 전기광학특성이 우수한 복합막을 형성시키기 위해서는 석출된 nematic상이 어느정도 크고 분산비율이 높아야한다. 그래서 액정비율이 0.7이상이 바람직하다.

4) 이상의 결과를 종합하면 액정비율이 0.7의 경우가 최적의 점탄성적성질 및 전기광학성질을 나타냈다. 또한 이 조건에서 응답성이 우수한 복합막을 제작할 수 있었다.

謝 辭 : 본 연구를 진행하는데에 있어서 유익한 조언을 해 주신 (株)大日本잉크化學의 小川洋씨에게 감사드립니다.

참고문헌

1. H. G. Craighead, J. Cheng and S. Hackwood, *Appl. Phys. Lett.*, 40, 22(1982).
2. T. Kajiyama, A. Miyamoto, H. Kikuchi and Y. Morimura, *Chemistry Letters*, 813(1989).
3. Y. Hirai, S. Niiyama, H. Kumai and T. Gunjima, *Proc. SPIE*, 1257, 2(1990).
4. N. A. Vaz, G. W. Smith and G. P. Montgomery, *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, 197, 83(1991).
5. T. Fujisawa, H. Ogawa, K. Maruyama, *Japan Disply '89*, 690(1989).
6. H. Takatsu, Y. Umezu, H. Hasebe, K. Takeuchi, K. Suzuki, Y. Iimura and S. Kobayashi : *SID 95 Digest*, 579(1995).
7. N. Yamada, S. Kohzaki, F. Funada and K. Awane : *SID 95 Digest*, 575(1995).
8. N. A. Vaz, G. W. Smith and G. P. Montgomery, *Mol. Cryst.* 146, 1(1991).
9. G. W. Smith, *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, 196, 89(1993).