

액정-UV경화 아크릴레이트 수지 복합재료의 구조와 물성에 관한 연구

김종원

시립인천전문대학 화상매체과

(2000년 1월 20일 접수, 2000년 2월 20일 최종수정본 받음)

A Study on Structures and Properties of Liquid Crystal-UV Curable Resin Composite Materials

Jong-Won Kim

Dept. of Imaging Media Technology, Junior College of Incheon

(Received 20, Jan. 2000, in final form 20, Feb. 2000)

Abstract

The characteristics of liquid crystal polymer composite(LCPC) films are possessed of large-area and flexible display, polarizer free, high contrast, wide angle of visual field and high responsiveness. It is well known that the LCPC films consisting of a continuous LC phase embedded in a three-dimensional network of polymer matrix are formed by photopolymerization-induced phase separation.

In this study, we have investigated the point that both liquid crystals and polymer having different properties have to coexist as composed films. The purpose of this study has been the development of new application with liquid crystals and UV-curable monomers.

In the results obtained on the miscibility of nematic liquid crystal and UV-curable resins, difunctional monomer HX-620 turned out to show the best. From the results obtained on structures, electro-optical properties and dynamic viscoelasticity for LCPC films, the best mixing ratio of monomer to LC mixture were 3/7(photoinitiator: 4wt%) by weight, and this ratio has been provided the most thermal stability for LCPC films. In the results obtained on structure and discoloration properties of LCPC films, it has been

demonstrated that consists of a 8:2 mixture of chiral nematic liquid crystal and HX-620 has the greatest domain and it was the best discoloration.

1. 서 론

액정의 종류는 분자배열에 따라서 네마틱(nematic), 스멕틱(smectic), 콜레스테릭(cholesteric 또는 chiral nematic)액정으로 나눌 수 있다. 네마틱액정의 특징은 액정중에서 가장 고온에서 형성되는 것이므로 점도가 낮으며, 전압 및 온도 등의 외부자극에 의해서 그 분자배열이 쉽게 변화되므로 각종 액정디스플레이(LCD)에 널리 사용되고 있다. 현재 네마틱액정을 사용하고 있는 액정 디스플레이에는 TN(twisted nematic), STN(supertwisted nematic), TFT(thin film transistor)-LCD가 있다. 액정분자의 설계에서 말단 시아노기(-CN)를 불소기(-F)로 대용하여 최적화함에 따라서 동화상을 재현할 수 있는 고속응답성(20~50ms)이 가능하게 되었다. TN-LCD의 기본 원리를 Fig. 1에 나타냈다.

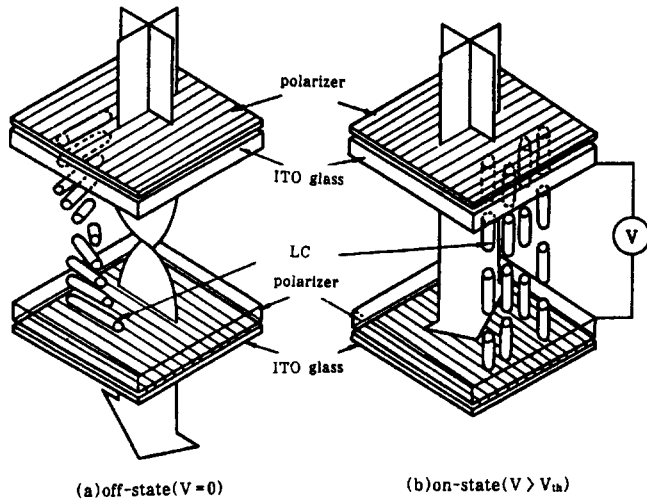


Fig. 1 Principle of liquid crystal display.

Fig. 1로부터 알 수 있듯이 전압을 인가하지 않았을 때는 액정분자들이 배향막과의 상호작용에 의해 상하 기판사이에서 90°로 비틀려져 있기 때문에 첫 번째 편광판을 통과한 편광은 액정분자들의 비틀림 방향으로 회전하면서 두 번째 편광판을 통과하게 된다. 즉 디스플레이 화면에 아무것도 나타나지 않은 상태이다. 그러나 여기에 적당한 전압($V > V_{th}$)을 인가하면 유전율 이방성에 의해 액

정분자들은 전계방향으로 배향하게 된다. 따라서 액정의 비틀림이 소실되기 때문에 액정분자들은 편광을 회전시킬 수 있는 능력이 없어지게 된다. 즉 화면에 화상이 컬러 또는 흑백으로 나타나게 된다.

콜레스테릭액정은 액정이 최초로 발견되었을 때 식물중의 콜레스테롤에서 발견되었기 때문에 그 이름이 부여된 것인데, 이것은 화학적 환경 및 자외선에 약하기 때문에 최근에는 대부분 키랄네마틱 액정을 사용한다. 이 액정의 특징은 콜레스테릭액정과 마찬가지로 층구조를 이루며 각 층마다 분자가 조금씩 비틀려져 나선구조를 이루고 있다는 것이다. 이 층구조가 약 2,000층이 하나의 주기로 되어있으며 이것을 나선피치(helical pitch)라고 한다(Fig. 2 참조). 이 나선피치가 온도, 전계, 자계, 가스 등의 외부자극에 의해서 변화되므로 빛의 파장에 따라 선택반사를 발생시킨다. 즉 백색광을 투사하면 특정한 파장을 가진 타원편광이 산란되어 발색을 나타낸다.

산란광 파장 λ_0 는 나선구조의 피치 P와 광축에 수직방향의 평균 굴절율 $n(n_{\parallel} + n_{\perp})/2$ 에 의해서 $\lambda_0 = nP$ (1)

여기서 P는 온도에 의존하기 때문에 산란광의 색은 온도변화에 따라서 변화한다. 이와같이 키랄 네마틱액정의 발색이 온도에 의존하는 특징을 응용한 온도분포나 화상정보의 표시방법¹⁻⁶⁾이 응용되고 있다(Table 1 참조).

본 연구에서는 액정-고분자 복합막의 구조와 물성에 대해서 검토하는 것을 목적으로 하였다.

Table 1. Typical applications for maicrocapsule liquid crystals

| Temperature range (°C) | applications |
|------------------------|--|
| -30 ~ -10 | frozen food, freezing or thaw indicator. |
| -10 ~ 0 | freeze attention, stored blood. |
| 0 ~ 20 | wine label, cold drink, food preservation. |
| 20 ~ 30 | advertise plate, thermometer. |
| 25 ~ 45 | medical use, jewellery, clothing. |
| 50 ~ 80 | hot warning indicator, cooker. |
| 90 ~ 100 | boiling point indicator. |
| 100 ~ 150 | industrial use, overheating prevention. |

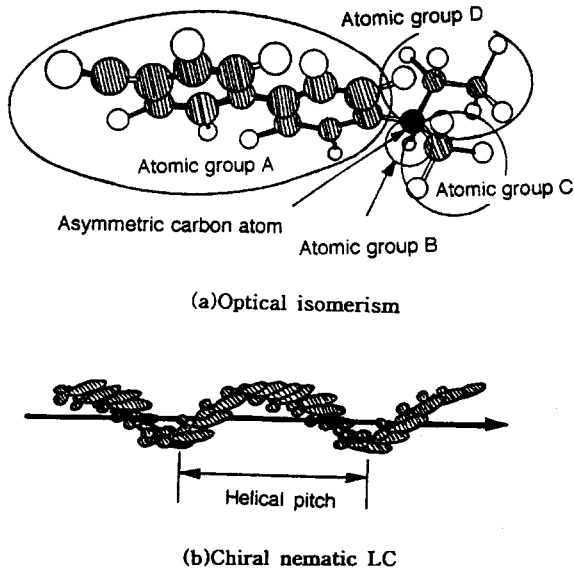


Fig. 2. Illustration of optical isomerism(a) and chiral nematic LC(b).

2. 고분자 분산형 액정

STN- 및 TFT-LCD의 단점으로서서는 배향처리 및 편광판 필요, 대형디스플레이 제작 곤란 등이 있다. 이와같은 LCD의 단점을 해결하기 위해서 새롭게 개발된 것이 고분자 분산형 액정(polymer dispersed liquid crystal, PDLC)이다. 이것은 고분자 망목구조에 액정이 분산되어 있는 형태이며, 제작방법에는 함침법, 캐스트법, 중합법 등이 있다. 그러나 디스플레이용으로서서는 휘발성 용제를 사용하지 않으며, 게다가 반응 시간이 짧은 자외선(UV) 중합법⁷⁻⁹⁾이 가장 적당하다. UV중합 상분리법으로 제작한 필름의 인가전압에 따른 투과율 특성을 Fig. 3에 나타냈다. 또한 Fig. 4에는 액정 드롭렛(droplet)내에서 액정-고분자 복합막에 전압을 인가하였을 때 나타나는 분자들의 움직임이 나타났다.

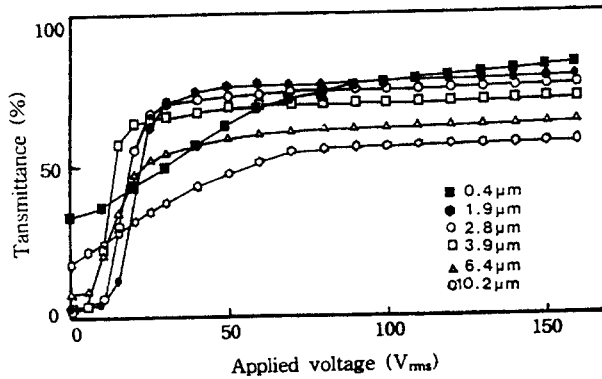


Fig. 3. Model for the two stage risetime and decay time response of polymer dispersed nematic liquid crystal films.

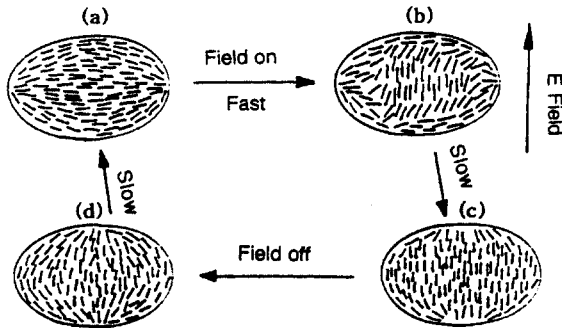


Fig. 4. Parallel ray transmittance versus applied voltage for the samples consisting of films of $10\mu\text{m}$ thickness sandwiched between the substrates of ITO-coated glass at 10kHz and 20°C in smaller microdroplets and in larger microdroplets.

3. 실험

3.1 시료

UV경화형 아크릴레이트로서는 3관능 모노머 PETA, 2관능 모노머 PEG400DA 및 HX-620(일분화약)을 사용하였다.

액정으로서는 혼합 네마틱액정으로서 RO-571(RODIC), 키랄네마틱액정으로서는 TM1001

(Merck)을 사용하였다.

3.2. 측 정

UV경화형 수지와 네마틱액정의 상용성 측정은 핫스테이지가 부착된 편광현미경으로 측정하였다.

UV경화 과정에 있어서 동적 점탄성 측정은 RheoStress RS150(Haak, Germany)을 사용하여 상온에서 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

네마틱액정과 UV경화형 모노머를 혼합하여 두장의 슬라이드글래스 사이에 넣어서 핫스테이지가 부착된 편광 현미경 시료대에 놓고, 등방성 온도까지 올려서 등방성 액체상태로 되는 것을 확인(편광 현미경상에서는 아무것도 보이지 않음)한 다음, 서서히 온도를 내리면 Fig. 5와 같이 액정이 물방울(droplet) 형태로 모노머와 상분리를 일으키면서 석출되어 나온다. 이와같은 액정 방울이 온도저하와 더불어 서로 합하여져 액정으로 이루어진 연속상을 형성하게 된다. 이것은 온도가 저하됨에 따라서 모노머에 대한 액정의 상용성이 떨어지기 때문에 발생하는 것이며, 이때를 상분리 온도라고 하였다. 이와같은 상분리 온도를 각종 모노머에 대해서 측정하여 얻어진 결과를 Fig. 6에 나타냈다.

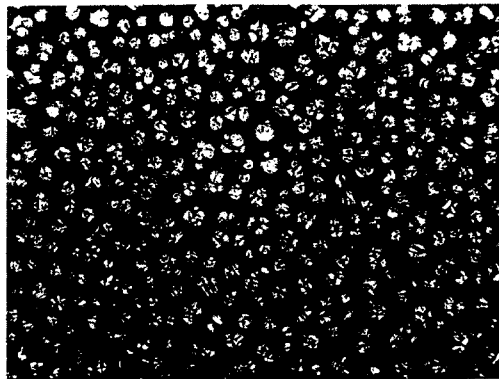


Fig. 5. Nematic droplets at polarizing microscope with hot stage

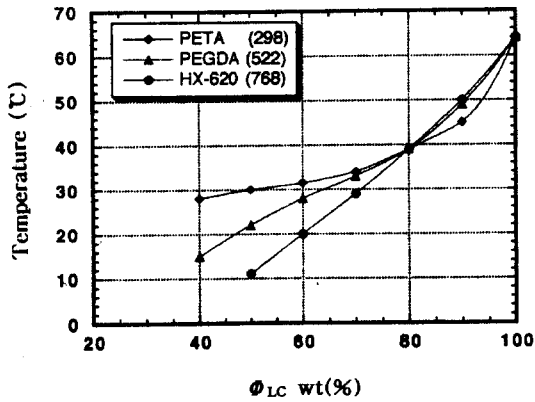


Fig. 6. Phase transition lines of the mixture RO-571 and monomers with different solubility.

Fig. 6으로부터 알 수 있듯이 일반적인 상용성과는 다른 특성을 나타내고 있다. 즉 2가지 다른 화합물을 용해시켰을 경우에는 분자의 크기(분자량)가 비슷한 분자끼리의 용해성이 우수하다. 그러나 상기의 결과는 이것과는 대조적인 특성을 나타내고 있다. 이것은 HX-620이 유연성이 우수하기 때문이라고 생각된다. 따라서 HX-620이 액정과와 상용성이 우수했기 때문에 이후의 실험에서는 이 모노머만을 사용하였다.

UV중합 상분리 메커니즘을 이용하여 액정과 HX-620의 혼합용액으로 액정-고분자 복합막을 제작하여 인가전압에 따른 투과율 특성을 Fig. 7에 나타냈다. 그리고 액정을 에탄올로 추출한 후에 전자현미경으로 표면구조를 관찰하여 얻어진 결과를 Fig. 8에 나타냈다

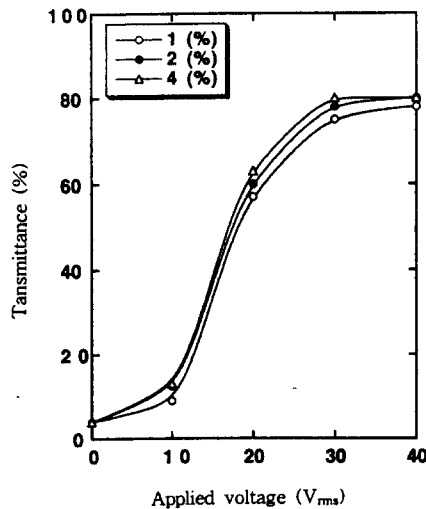


Fig. 7. Transmittance-voltage curve of LCPC films with different photoinitiator concentration.



(a) Photoinitiator = 1 wt%



(b) Photoinitiator = 2 wt%



(c) Photoinitiator = 4 wt%

Fig. 8. LCPC films with different curing rates controlled by the amount of photoinitiator(LCPC films exited with ethanol).

Fig. 7로부터 인가전압에 따른 투과율에 있어서 광개시제 농도 의존성은 그다지 나타나지 않았지만 4wt%가 가장 우수한 콘트라스트를 나타내고 있다는 것을 알 수 있다. 이것은 액정과 아크릴레이트의 중합 상분리에 의해 복합막이 불투명하게 되므로 복합막 내부까지 UV가 투과하게 어렵게 된다. 따라서 광개시제 농도가 높은 것이 낮은 때보다 복합막 전체에 균일한 상분리가 형성되므로 콘트라스트가 높게 나타났다고 할 수 있다(Fig. 8 참조).

Table 1에 나타낸 것과 같이 키랄 네마틱액정(콜레스테릭액정)의 나선구조 변화에 따른 변색특성을 온도 센서로서 응용하려면 액정 보호막을 마이크로 캡슐로 제조하는 방식이 일반적이다. 이 방법은 제조과정 및 조건이 복잡하고 어렵다는 단점이 있다. 그래서 본 연구에서는 액정-고분자 복합막을 이용하여 온도 센서용 액정잉크를 개발을 검토하기 위해서 먼저 그 기초 실험으로서 액정과 HX-620과의 비를 5/5, 6/4, 7/3, 8/2로하여 UV를 조사하면서 점도변화를 측정을 얻어진 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 그리고 같은 방법으로 동적 탄성율을 측정하여 얻어진 대표적인 결과로서 액정과 모노머의 비가 8/2인 것을 Fig. 10에 나타냈다.

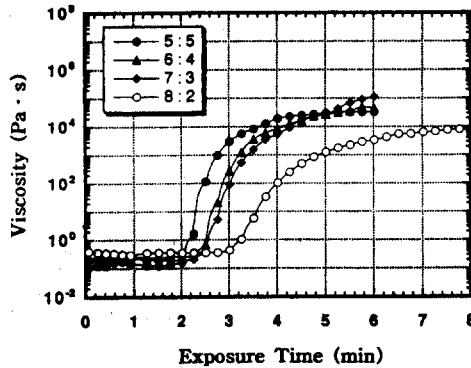


Fig. 9. Plot of dynamic viscosity vs. exposure time for various mixture systems.

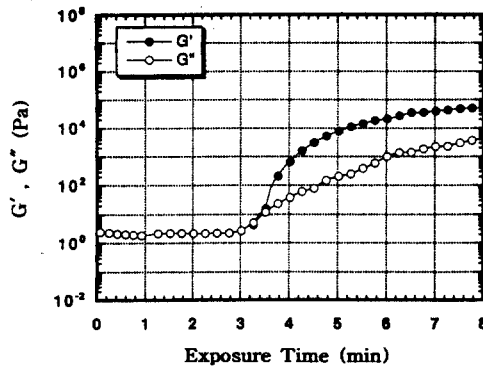


Fig. 10. Plot of dynamic modulus vs. exposure time curves for LC/HX-620(8/2) mixture system.

Fig. 9로부터 액정 함유량이 많아질수록 경화속도가 늦어진다는 것을 알 수 있다. 이것은 액정은 중합에 참여하지 않고, 모노머의 중합을 방해하는 역할을 하기 때문이다.

Fig. 10으로부터 알 수 있듯이 액정-고분자 복합막이 이루어졌을 경우의 탄성율은 UV경화형 수지에 비해서 낮게 나타났다. 이것은 액정이 함유된 형태이므로 그 만큼 유연한 피막이 형성되었다는 것이다. 따라서 이와같은 조건이라면 나선구조를 이루는 키랄 네마틱액정이 고분자 망목구조안에서 외부자극에 의해 회전이 가능할 것이라고 판단하여 복합막을 제작하여 온도에 따른 변색특성을 측정하여 얻어진 결과를 Fig. 11에 나타냈다.

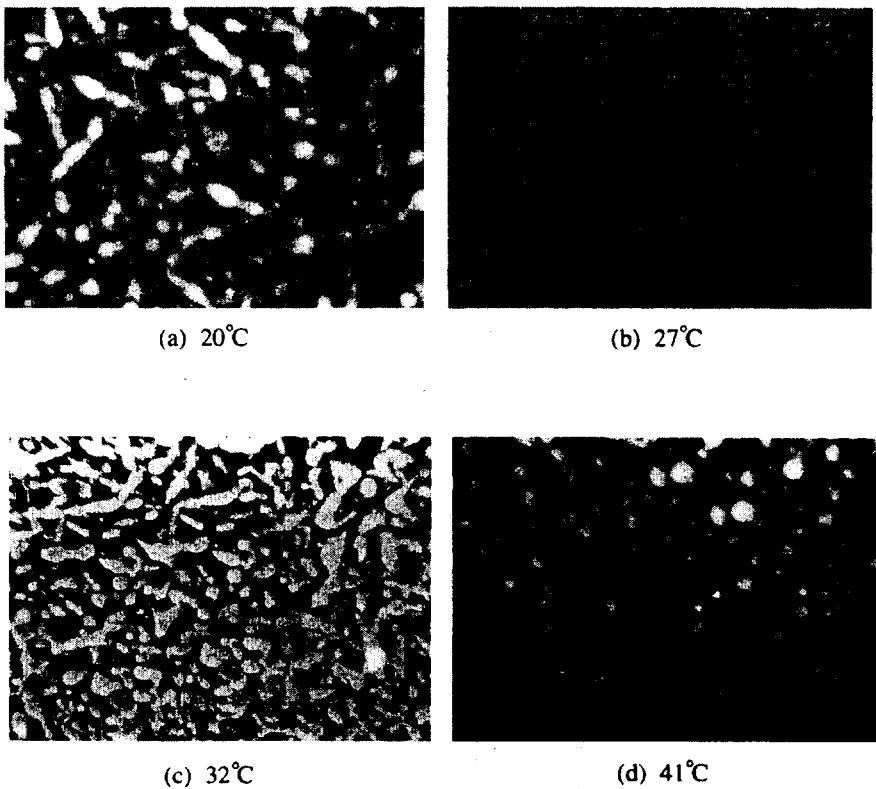


Fig. 11. The color changes of LC/HX-620(8/2) at various temperature.

Fig. 11로부터 순수 키랄 네마틱액정과 마찬가지로 액정-고분자 복합막에 있어서도 명확한 변색 특성을 나타냄을 알 수 있다. 따라서 복잡한 마이크로 캡슐법을 사용하지 않아도 온도 센서용 액정 잉크를 제조할 수 있다는 것이 확인되었다.

5. 결 론

1. 네마틱액정과 UV경화형 모노머와의 상용성은 HX-620이 가장 우수함을 알 수 있었다.
2. 액정-고분자 복합막에 있어서는 경화속도가 빠를수록 우수한 콘트라스트를 가진 복합막이 얻어진다는 것을 알 수 있었다.
3. 복잡한 마이크로 캡슐법을 사용하지 않아도 온도 센서용 액정잉크를 액정-고분자 복합막으로 만들 수 있다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) W. E. Woodmansee, Appl. Optics, 7, 1721(1968).
- 2) C. F. Augustine, Electronics, 41, 118(1968).
- 3) J. R. Hanson, Trans, ED-15, 896(1968).
- 4) S. Kubo and H. Arai, Publication of Chiba University, 21, 163(1970).
- 5) E. Onotera, Japan Printer, 55, 3(1972).
- 6) M. Ueta, H. Hori, B. Katou, and S. Arima, Japan Printer, 55, 11(1972).
- 7) T. Fujisawa, H. Ogawa, K. Maruyama, Japan Disply ,89, 690(1989).
- 8) H. Takatsu, Y. Umezu, H. Hasebe, K. Takeuchi, K. Suzuki, Y. Imura and S. Kobayashi : SID 95 Digest, 579(1995).
- 9) N. Yamada, S. Kohzaki, F. Funada and K. Awane : SID 95 Digest, 575(1995).