

# 키랄네마틱 液晶-UV경화형 수지를 이용한 새로운 온도변색성 잉크의 개발 및 응용

김준곤 · 남수용 · 구철희 · 윤종태 · 심성보\* · 김두훈\*\* · 김종원\*\*\*  
부경대학교 화상정보공학부 · 기계자동차공학부\* · (주)동영화성\*\* · 인천전문대학  
화상매체과\*\*\*

(2000년 7월 22일 접수, 2000년 8월 19일 최종수정본 접수)

## Development and Applications of New Thermochromism Inks used Chiral Nematic Liquid Crystal-UV Curing Resin

Jun-kon Kim · Su-Yong Nam · Chul-Whoi Koo · Jong-Tae Youn · Sung-Bo  
Shim\* · Doo-Hoon Kim\*\* · Jong-Won Kim\*\*\*

Image and information Eng. · \*Mechanical & Automotive Eng. Pukyong National  
University, Pusan, Korea, \*\*Dong Young Chemical Co., Ltd

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

(Received 22 July 2000, in final form 19 August 2000)

### Abstract

It is well known that 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 filed and high responsiveness.

In this study, we have investigated to the best optimal mixing rates chiral nematic liquid crystals and UV-curable resins having different properties acrylate moleculars. The purpose of this study has been the development of new functional application with liquid crystal polymer composite films. For example the films were applied a new thermal sensor.

In results, best phase separation behaviors turned out liquid crystal/ monomer/oilgomer mixture system.

## 1. 서 론

콜레스테릭 액정은 액정이 최초로 발견되었을 때 식물중의 콜레스테롤에서 발견되었기 때문에 그 이름이 부여된 것이다. 최근에는 네마틱 액정에 광학 활성분자를 도입함으로써 콜레스테릭 액정과 같은 나선구조를 취한다는 키랄 네마틱액정이 내광성, 화학적 안정성, 광범위한 액정상 형성 등의 면에서 우수하다는 것으로 알려져 있다. 따라서 재현성이나 높은 신뢰성을 요구하는 의학적 용도 및 온도측정 등에는 대부분 키랄 네마틱액정이 사용되고 있다<sup>(1)</sup>. 이와 같은 키랄 네마틱액정에서 나타나는 나선구조의 주기는 온도나, 전계, 자계, 가스 등의 외부자극에 의해서 변화되므로 빛의 파장에 따라 선택적으로 반사한다. 즉 외부 자극에 의해서 원하는 색을 발색시킬 수 있다는 것이다<sup>(2)</sup>. 따라서 액정을 이용한 변색성 잉크의 응용분야는 Table 1에 나타낸 것과 같이 매우 다양하다.

Table 1. Typical application for microcapsule liquid crystal inks.

Temperature ranges (°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.

상기와 같은 변색성 잉크는 현재 액정을 고분자 물질로 피복 시키는 마이크로캡슐법이 이용되고 있으며, 이 제조 방법은 상당히 복잡하고, 인쇄 시에 강한 압력이 가해지면 캡슐이 파괴되기 쉬운 단점이 있다.

그래서 우리들은 이러한 복잡한 방법을 취하지 않고 보다 간단한 방법으로 변색성 잉크를 개발하는 방법을 검토하였다. 그 결과 액정과 UV경화성 수지를 혼합하여 중합 상분리를 이용하면 간단한 방법으로 변색성 잉크를 제조할 수 있다

는 것을 이전에 보고하였다.<sup>3,4)</sup> Fig.1에 액정마이크로캡슐제작법과 UV 중합 상분리법을 비교하여 나타내었다.<sup>5,9)</sup>

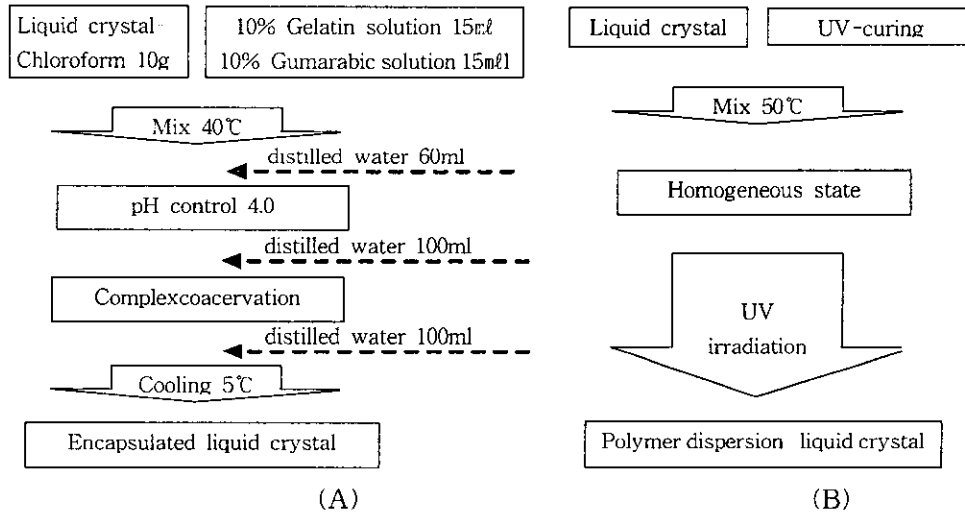


Fig. 1. The method of encapsulated Liquid crystal compares the present(A) with the application(B)

액정-고분자 복합막의 제작법에는 몇 가지 방법이 알려져 있으나 자외선을 조사하여 제작하는 UV중합 상분리법이 생산성이나 경제적인 면에 있어서 가장 적합하다.

본 연구는 UV중합 상분리법을 이용하여 매트릭스 재료에 따른 변색특성 및 복합막의 구조, 열안정성에 대해서 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1 시 료

본 연구에서 사용한 액정은 키랄 네마틱 액정( Hallcrest Ltd. England. TM 1001 )으로서 발색 온도 범위는 27~36°C이다. 27°C부터 red(27°C)↔green(28.7°C)↔blue(35.4°C)순으로 장파장에서 단파장으로 파장별 선택반사를 일으킨다. 액정-고분자 복합막에 있어서 매트릭스재료는 액정과 의 상용성이 우수한 HX-620 (일본화약)을 사용하였다. 이 모노머는 2관능 모노머로 평균분자량은 768 이고, 점도는 265cps(25°C)이고 굴절률은 1.486이며 용해성 및 가교성이 크고 유연성이 상당히 우수한 특징이 있다. HX-220 (일본화약)은 2관능 모노머로 평균분자량은 540이고, 점도는 70~140cps(25°C)이다. 올리고머는 EB-600(선경 UCB)를 사용하였다. EB-600은 경화속도가 빠르고

내열성이 뛰어나며 수지자체의 점착력이 뛰어나다. 광경화의 경우는 다른 올리고머 보다는 공기의 영향이 적다. 광 개시제는 내부경화성이 우수한 Irgacure-907(일본화약, 2,2-dimethoxy-2-2-phenyl-acetophenone)과 표면경화성이 우수한 Irgacure-651(일본화약, benzildimethyl-ketal)을 사용하였다. 이들 광 개시제는 내부 광개열 형으로서 2개의 라디칼이 중합에 기여하기 때문에 반응성이 상당히 빠르고, 열 안정성이 우수하다.

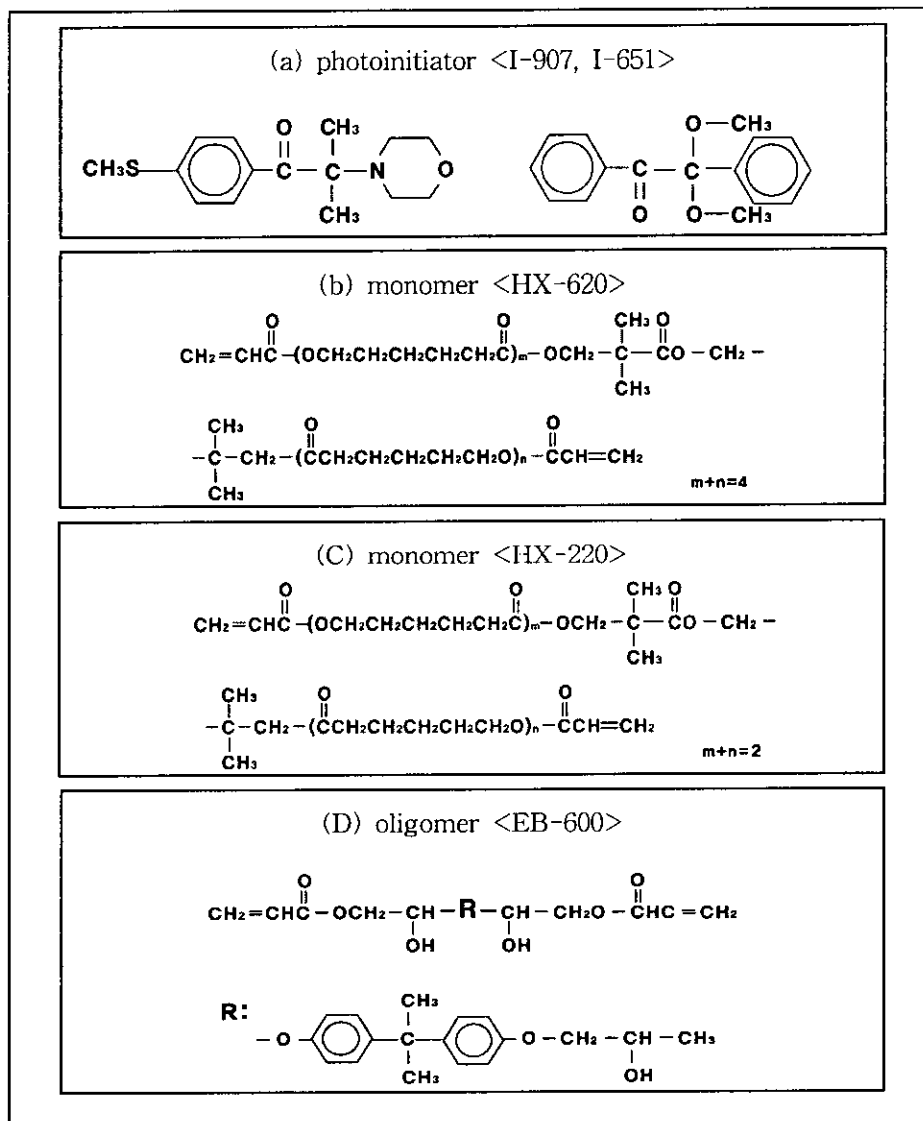


Fig. 2. Chemical structures of (a)photoinitiator, (b)monomer(HX-620), (c)monomer(HX-220) and (d)oligomer.

## 2-2 액정-고분자 복합막의 제작

액정과 상용성이 우수한 2관능 모노머 HX-620에 광 중합 개시제로서 I-907과 I-651을 5:5로 혼합하여 아크릴레이트에 대해서 5wt%를 첨가하여 고온(55~60℃)에서 완전히 용해시킨 다음 올리고머와 액정을 첨가하여 30분간 교반한 후에 상온에서 다시 30분간 교반 시켜 혼합액이 투명한 등방성 액체로 되는 것을 확인한 후에 시료로서 사용하였다. Table 2.에는 본 연구에서 사용한 매트릭스 재료, 액정 그리고 광 개시제의 혼합비율을 나타내었다.

Table 2. Mixture systems of LC/monomer, LC/monomer/oligomer and monomer/oligomer

Sample No.	HX-620 (wt%)	EB-600 (wt%)	Acrylate/LC	Sample No.	HX-220 (wt%)	EB-600 (wt%)	Acrylate/LC
1	14	6	20:80	7	14	6	20:80
2	10	10	20:80	8	10	10	20:80
3	6	14	20:80	9	6	14	20:80
4	14	6	30:70	10	14	6	30:70
5	10	10	30:70	11	10	10	30:70
6	6	14	30:70	12	6	14	30:70

각각의 시료 제작 시에 산소에 대한 UV중합 장애를 방지하기 위해서 두 장의 글라스 사이에 스페이서로 일정한 두께(10 $\mu$ m)를 유지시켜 샌드위치한 후 1분간 UV조사를 했고 고압수은등 UV조사 장치(5,200 mW/cm<sup>2</sup>)에서 복합막을 제작하였다. 제작한 복합막의 온도에 따른 변색특성을 검토하기 위해서 핫스테이지가 부착된 광학 현미경(Olympus BX 60)을 사용했고, 캡처한 이미지는 화상분석기(Optimas 6.2)를 이용해서 분석했다. 복합막의 내부구조 관계를 검토하기 위해서 액정을 용제(50℃)로 추출한 다음 광학현미경과 화상분석기를 이용해서 내부구조를 분석하였다. 복합막의 전기거동을 검토하기 위하여 DSC(Differential Scanning Calorimetry, Perkin-elmer, Pyris 1)를 사용하였고 이 때 기준 물질 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 사용하고 이 때 측정온도 영역은 -70~200℃로 하였다.

## 2-3 동적점탄성 측정

혼합계의 경화 거동을 검토하기 위해 동적 점탄성을 측정했다. 동적 점탄성은 Rheo-stress RS 150(Haake Germany)를 이용해 측정했다. 동적 점탄성 측정에 사용한 UV조사 장치는 200W 크세논 수은램프(시료대와 램프의 거리 10mm일때 UV강도는 365nm에서 2,000mW/cm<sup>2</sup>)를 사용하였다.

동적 점탄성 측정에 사용한 Rheo stress RS150(HAAKE, Germany)은 에어베어링을 사용하여 마찰을 적게 하므로 미소한 토크크로 측정 가능하며 안정하고 정확한 응력을 샘플에 가할 수 있고, 고분해능(1,000만/회전)을 가지고 있는 것이 특징이다.

본 실험에서는 경화과정에 있어서 형성된 내부구조를 파괴시키지 않기 위해서 상당히 작은 토크(1Hz)를 주어서 측정하였다. 경화된 필름 상태에서도 검출되는 오차값을 최소화하기 위하여 시료에 부여하는 응력을 반응초기의 10분간은 10Pa, 10~15분간은 500Pa, 15분부터는 2,000Pa로 설정하여 측정을 하였다.

측정온도는 25℃로 하고 UV램프와 시료대의 거리는 7cm, 피막두께는 100 $\mu$ m로 하였다. 그리고 모든 시료에 대해서 균일한 피막을 형성시킨 후에 경화시키기 위해서 처음 1분간은 UV를 조사하지 않고 일정한 응력만을 가하여 측정하였다. 동적 점탄성 측정 장치의 개략도는 Fig. 3에 나타내었다.

측정방법은 UV조사 및 응력은 컴퓨터에서 조절하도록 되어 있으며 시료에 일정한 응력(토크)을 주어서 검출되는 변형을 검출하는 방법으로 측정하였다.

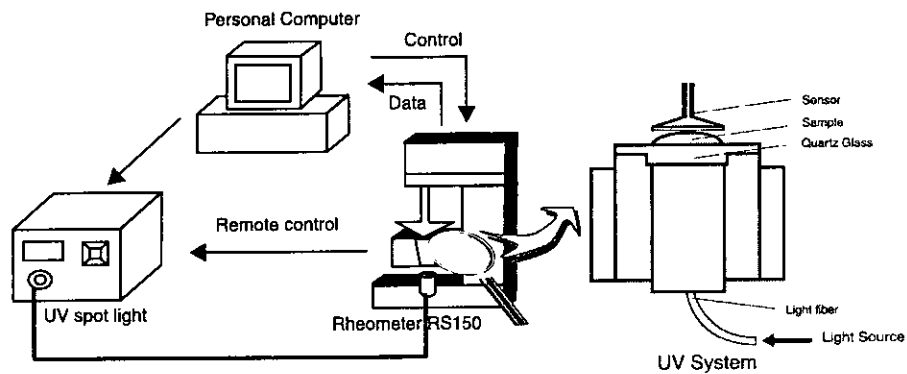
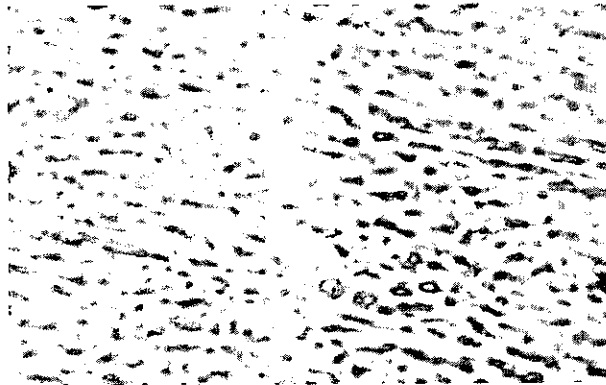


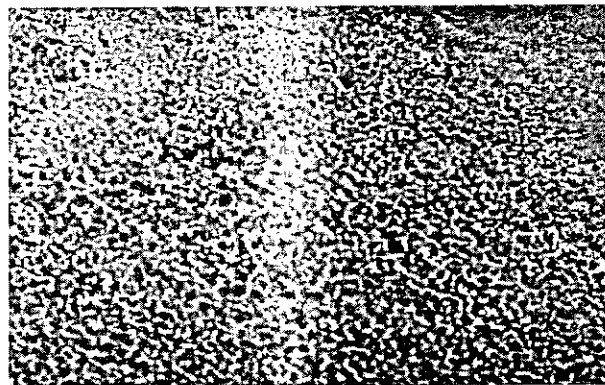
Fig. 3. Schematic diagram of apparatus for measurements of Viscoelasticity

### 3. 결과 및 고찰

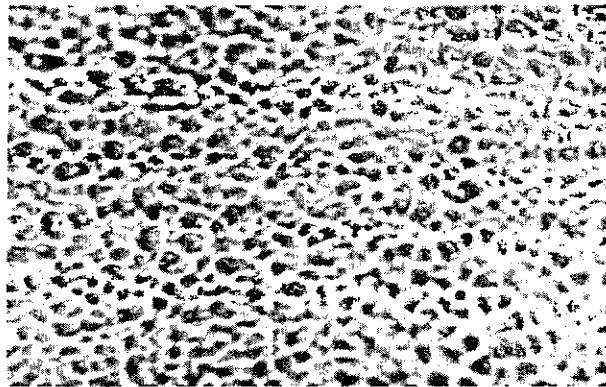
모노머와 키랄 네마틱 액정과와의 비를 5:5, 3:7, 2:8wt%으로 복합막을 제작하여 온도에 따른 변색 특성을 조사해 본 결과 5:5의 경우에는 red~green까지는 변화되었지만 그 이후의 온도에서는 변색이 나타나지 않았다. 그리고 3:7 및 2:8의 경우에는 거의 유사한 변색특성을 나타냈지만 후자가 보다 순수액정에 가까운 변색을 나타냈다. 그래서 우리들은 이들 복합막의 망목구조를 검토하기 위해서 액정을 에탄올로 추출한 후에 표면구조를 광학 현미경으로 촬영(2,500배)하여 얻어진 결과를 Fig. 4에 나타냈다.



(a) HX-620 : LC=5:5



(b) HX-620:LC=3:7



(c) HX-620:LC=2:8

Fig. 4. Structures of chiral nematic liquid crystal-polymer composite films.

Fig. 4로부터 알 수 있듯이 모노머와 액정의 비가 5:5wt%일 경우에는 액정이 연속상을 이루지 못하고 드롭렛(droplet) 형태로 이루어져 있었다. 따라서 키랄 네마틱 특유의 나선구조를 형성하지 못하기 때문에 온도에 따른 변색특성이 명확하게 나타나지 않았다고 생각할 수 있다. 그리고 3:7 및 2:8의 경우에는 전자에 비해서 후자의 망목구조가 조밀하지 않음을 알 수 있다. 따라서 2:8이 충분한 상분리가 형성되어 순수액정과 유사한 나선구조를 취하기 때문에 양호한 변색특성이 얻어진다고 생각된다. 이들의 결과를 좀더 구체적으로 검토하기 위해서 상기의 비율로 제작된 복합막에 대해서 DSC측정으로 전이열 피크에 대해서 검토하여 얻어진 결과를 Fig. 5에 나타냈다.

Fig. 5으로부터 액정의 함량이 증가할수록  $N^*$ -I전이 피크가 커진다는 것을 알 수 있다. 따라서 액정함량이 많을수록 상 분리되어진 액정량이 증가하기 때문에 순수액정에 가까운 특성을 나타낸다고 할 수 있다. 상기의 결과로부터 HX-620과 액정이 2:8이 가장 우수한 변색특성이 나타났기 때문에 여기에 프리폴리머를 첨가하여 복합막의 특성을 검토해 보았다. 그 결과 프리폴리머의 양이 적을수록 보다 막 전체에 균일한 상 분리가 형성됨을 알 수 있었다.



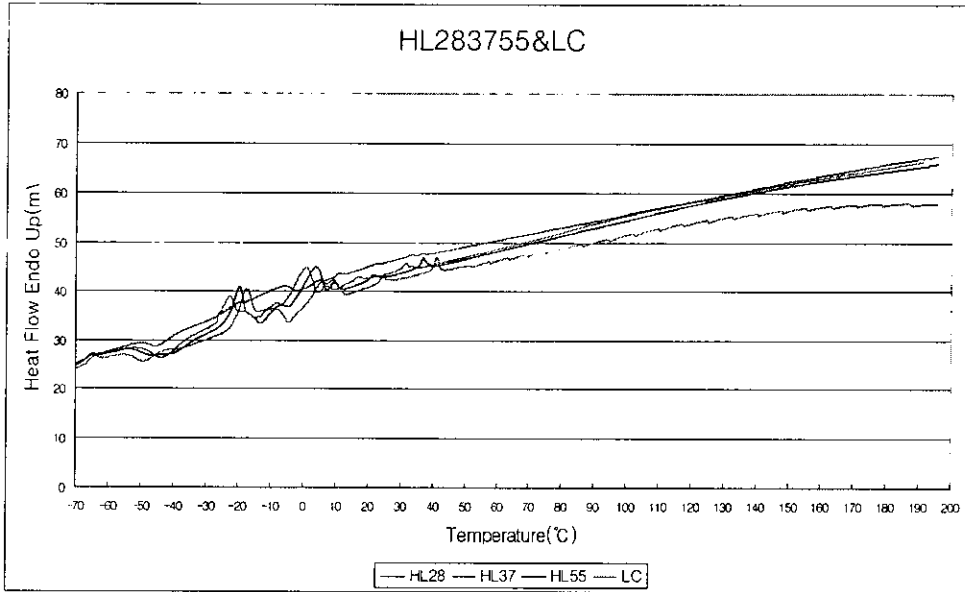


Fig. 5. DSC curves of chiral nematic liquid crystal-polymer composite films.

모노머의 관능기반 거리에 따라 물성분석을 하기 위해서 HX-620과 HX-220의 DSC 측정결과를 Fig. 6으로 나타내었다.

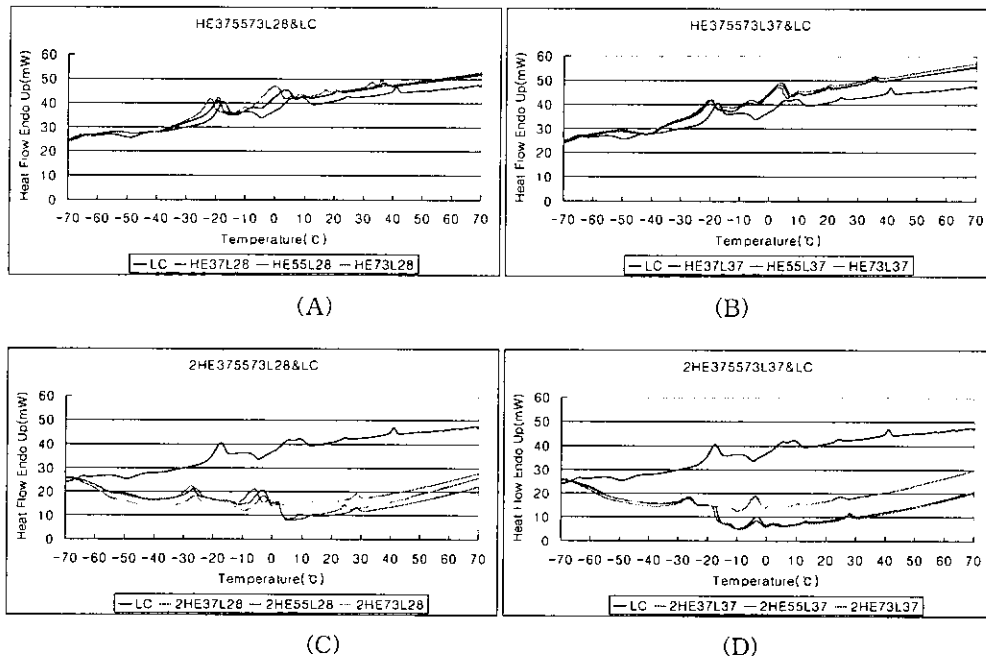


Fig 6. DSC curves for various mixture systems.

Fig 6으로부터 관능기간 거리가 먼 HX-620이 함유된, 액정-고분자 복합막이 순수 액정과 유사한 거동을 나타냄을 알 수 있다. 이와 같은 원인은 관능기간 거리가 먼 HX-620이 액정의 나선 구조 형성에 더욱더 용이함을 주는 것으로 사료된다. 그리고, 관능기간 거리가 짧을수록 변색을 나타내는 온도 범위가 순수액정과 비교하여 본 결과 저온 측으로 이동함을 알 수 있다. 이 결과 모노머의 관능기간의 거리로서, 온도변화의 범위를 조절할 수 있는 가능성이 있음을 알 수 있다. 모노머의 함유량이 많아질수록 순수액정과 유사한 거동을 나타내며, 올리고머 함유량이 많아질수록 변색 온도 범위가 저온 측으로 이동됨을 알 수 있다.

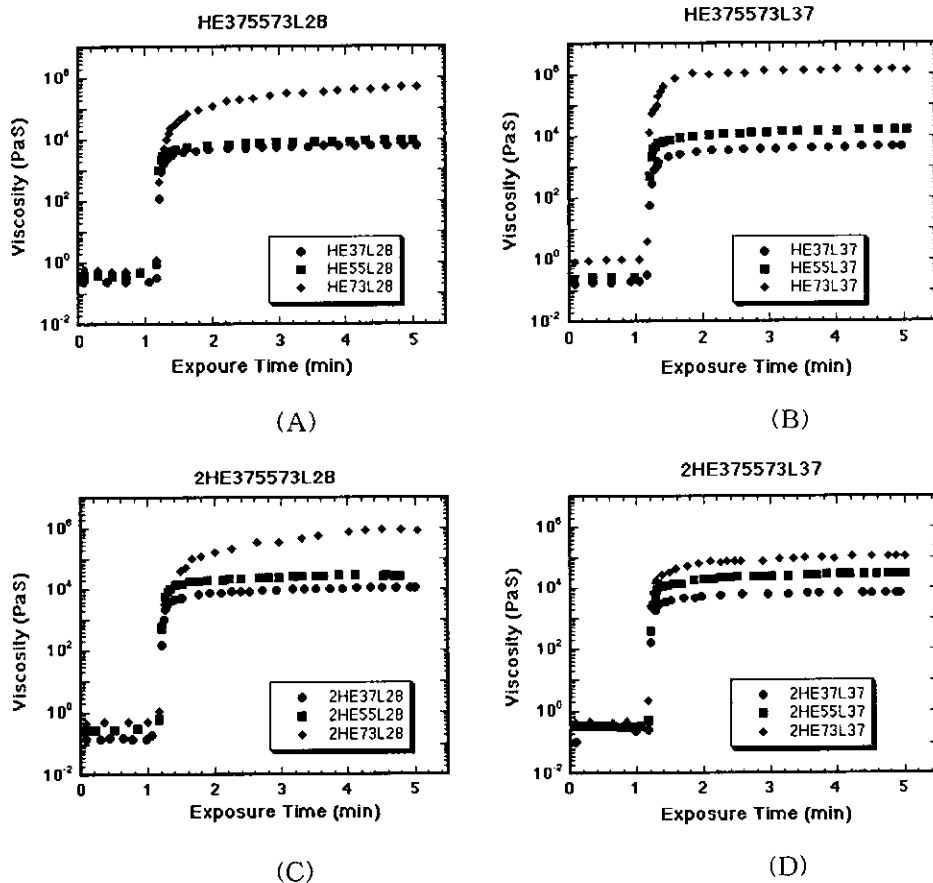


Fig 7. Plot of dynamic viscosity vs. exposure time for various mixture systems.

올리고머의 함유량이 많을수록 중합속도가 빨라진다는 것은 이전에 보고되어졌다.(14) Fig 7.로부터 모노머와 올리고머 혼합에 따른 액정-고분자 복합막의 저장 탄성율( $G'$ )을 비교해보면, 모노모(HX-620)와 올리고머의 혼합비가 3:7일 경우 가장 강하다는 것을 알 수 있다. 관능기간 거리가 짧은 HX-220은 액정과 아크레이트기의 함유율이 2:8일 경우 저장탄성율이 강함을 알 수 있다.

## 4. 결 론

키랄네마틱액정과 UV 경화형 수지를 이용하여 복합막을 제작한 후에 변색특성, 복합막 구조, 열 안정성에 대해서 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 모노머(HX-620)와 액정의 혼합용액으로 액정-고분자 복합막에 대해서 온도에 따른 변색특성을 추정해 본 결과 2:8의 경우가 가장 우수하였다.
- 2) DSC 측정 결과로부터 모노머와 액정의 비가 2:8일 경우가 전이 엔탈피가 가장 크게 나타남을 알 수 있었다.
- 3) 모노머/프리폴리머/액정 혼합계에서 프리폴리머의 함량이 적을수록 복합막 전체에 균일한 상 분리가 형성됨을 알 수 있었다.
- 4) 관능기간의 거리가 다른 모노머를 비교해 본 결과 관능기간 거리가 먼 HX-620이 순수액정과 유사거동을 보임을 알 수 있었고, 관능기간 거리가 짧은 HX-220은 저온 축으로 이동됨을 알 수 있었다.
- 5) 액정-고분자 복합막에서 모노머의 함유량이 증가할수록 순수액정과 비슷한 거동을 보이고, 올리고머의 함유량이 많을수록 변색온도 범위가 저온 축으로 이동됨을 알 수 있었다.
- 6) 액정-고분자 복합막에서 모노머 올리고머 함유량이 3:7경우에 피막강도가 가장 강함을 알 수 있었다.

## 감사의 글

“이 논문은 1998년도 부경대학교 학술진흥재단 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음”

## 참고 문헌

1. BDH Limited (advanced Material Div) : "Merck Licritherm", (1992)
2. Hori, Sikizai : 58, 1F. 8(1984)
3. 남수용, 이병직, 김종원, 한국 인쇄학회지, 16, 1, 25(1998)
4. 김종원, 한국인쇄학회지, 18, 1, 59(2000)
5. C. Grand. M. F. Achard , F. Hardouin : Polymer dispersed liquid crystals : relation between formulation, electro-optical properties and morphology(1996)
6. 内田龍男, 編著 : 液晶ディスプレイ入門, 第1回 液晶の光學モード, EKISHO Vol3
7. David Coates : Polymer-dispersed Liquid Crystals
8. Munekazu DATE, Yoshie TAKEUCHI, and Kinya KATO : "Phase Seperation of Liquid Crystal from Mixture Include Crystalline Monomer" IDW(1998)
9. 液晶研究會 編 : 液晶ディスプレイの 最先端, 7. ポリマー配向膜
10. (株) 關西新技術研究所 : UV / EB キュアリングの基礎と實驗 (1999.6)
11. チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) : 光重合開始劑の現状と展望(1999.6)
12. W. E. Woodmansee, Appl. Optics, 7. 1721(1968)
13. 加膜清規, 中原正二 共著 : UV 硬化技術入門 (29-70)
14. 남수용, 김종원, 김용욱, 한국인쇄학회지, 16, 3, 15(1998)