

## 측쇄 액정 공중합체와 저분자 액정 블렌드의 상거동과 전기 광학적 성질

### Part I. 합성, 열적 성질 및 상거동

박 이 순<sup>†</sup> · 하 기룡<sup>\*</sup> · 이 순남

경북대학교 고분자공학과, \*계명대학교 화학공학과

(1994년 7월 5일 접수)

### Phase Behavior and Electro-optical Properties of Blends of Side-Chain Liquid Crystal Copolymers with Low Molecular Weight Liquid Crystals

### Part I. Synthesis, Thermal Properties, and Phase Behavior

Lee-Soon Park<sup>†</sup>, Ki Ryong Ha<sup>\*</sup>, and Soon Nam Lee

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

\*Dept. of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu 704-200, Korea

(Received July 5, 1995)

**요약 :** 4-Cyano-4'-alkylbiphenyl형 메소겐을 측쇄에 포함하는 아크릴산 메틸 단량체(MC)를 합성하고 이를 이용하여 단독 중합체(MCH) 및 메타크릴산 메틸파의 공중합체(MCC)를 라디칼 중합법으로 합성하였다. MCC 공중합체의 조성 및 분자량을 각각  $^1\text{H-NMR}$  및 GPC로 측정하였으며, 분자량은 20,500~339,000 g/mol ( $M_w$ )의 범위에 그리고 공중합체 조성은 MC/MMA 단량체 공급비와 거의 일치하였다. 편광 현미경 및 DSC로 부터 MCH 단독 중합체는 스메틱 액정상 을 나타내었으나 MMA 반복 단위가 31.6 mol%에 이른 MCC 공중합체(MCC-2)에서는 액정상이 소멸되었다. 한편 유사한 구조의 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (K15) 저분자 액정을 사용 MCC-2 공중합체와 블렌드 (MCC-2/K15=66.7/33.3 wt%)를 만들 경우 액정상이 다시 나타남을 확인하였다. 무게 조성비를 90/10에서 10/90으로 변화시켜 제조된 MCH/K15 블렌드 시료의 액정상-등방상 전이 온도는 단순 평균값과 유사한 온도에서 나타났으며 DSC와 편광 현미경 측정치가 잘 일치하였다. 그리고 MCH/K15=20/80 (wt%) 블렌드 시료의 경우 온도 변화에 따른 MCH 액정상의 상분리 거동 및 domain size의 변화를 편광 현미경 관찰로 설명할 수 있었다.

**Abstract :** 4-[ $\omega$ -(2-Methylpropenoyloxy)-]hexyloxy]-4'-cyanobiphenyl mesogen-containing monomer (MC) was synthesized. MC homopolymer (MCH) and MC copolymers with methyl methacrylate (MCC) were prepared by free radical polymerization. Weight average molecular weight of polymer samples obtained by GPC was in the range of 20,500~339,000 g/mol ( $M_w$ ) and MC copolymer compositions obtained by  $^1\text{H-NMR}$  analysis were almost same as comonomer feed compositions. It was found from DSC and polarized optical microscope (POM) that the homopolymer had smectic-isotropic transition ( $T_{Si}$ ) at 110.0 °C, but the copolymer with more than 31.6 mol% of MMA unit (MCC-2) lost liquid crystallinity. MCC-2, however, recovered liquid crystalline phase by blending with low molecular weight liquid crystal, 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (K15), at MCC-2/K15=66.7/33.3 (wt%). MCH/K15 blends showed average values of mesomorphic/isotropic transition temperatures ( $T_{iso}$ ) correspond-

ing to their compositions while weight ratio varied from MCH/K15=90/10 to 10/90 (wt %). The phase separation and resulting domain size of MCH/K15=28/80 (wt%) blend sample with temperature were also observed polarized optical microscope with hot stage.

*Keywords : side-chain liquid crystal polymer (SCLCP), phase behavior, mesogenic monomer.*

## 서 론

고분자를 매트릭스로 사용하여 저분자 액정 물질을 분산시킨 액정-고분자 복합체 혹은 polymer dispersed liquid crystal (PDLC)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1~7</sup> 저분자 액정이 sub-micron size로 분산된 고분자 필름은 전기적으로 조절 가능한 광 밸브(light valve)의 기능을 가진다.<sup>8,9</sup> 이의 응용으로는 소위 smart window 제품이 출현하였으며 저분자 액정만을 이용한 액정 표시기와는 달리 편광판을 요하지 않고 저가격으로 제조할 수 있는 이점 때문에 투사형(projection) TV 혹은 대화면 표시기의 용도로 연구되고 있다. 이러한 연구에 있어서 액정상의 크기, 균일도, 고분자와 저분자 액정의 상분리 메카니즘, 계면에서의 상호 작용 등이 중요한 파라미터로 인식되고 있다.<sup>10,11</sup> 본 연구에서는 유전율 이방성 차가 큰 시아노기를 가진 4-cyano-4'-alkylbiphenyl계 저분자 액정을 사용하고 상용성을 높이기 위하여 같은 구조의 메소겐을 측쇄에 가진 측쇄 액정 고분자를 합성한 다음, 액정-고분자 복합체의 열적 성질 및 상분리 거동에 대하여 조사하였다.

## 실험

**시약.** Mesogenic 단량체 합성에 사용된 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl, 6-bromo-1-hexanol, methacryloyl chloride, triethylamine (TEA)들은 Aldrich Chemical사의 시약급을 그대로 사용하였다. 메타크릴산 메틸 (MMA), tetrahydrofuran (THF)은 시약급을  $\text{CaH}_2$ 로 탈수한 다음 사용 직전 증류하여 사용하였다. 메탄올, 에탄올, 벤젠,

dimethylformamide (DMF)등의 용매는 시약급을 그대로 사용하였다. 저분자 액정으로는  $T_{KN}=24^\circ\text{C}$ ,  $T_N=35.3^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_{KN}=4.1(\text{kcal/mol})$ 로 보고된 BDH사의 4-cyano-4'-pentylbiphenyl(K15)를 사용하였다.

**기기분석.** 단량체 합성의 확인 및 공중합체의 조성을 결정하기 위하여  $^1\text{H-NMR}$ 분석을 하였으며 기기로는 300 MHz Bruker AM300을 사용하였다. 시료의 적외선 스펙트럼은 KBr 펠렛법을 사용하였으며, Midac FT-IR 분광광도계를 사용하여  $2\text{ cm}^{-1}$  resolution으로 구하였다. 시료의 C, H, N 함량은 Carlo Elba model 1106 원소분석기를 사용하였으며 질량분석은 Finnigan사의 model MAT95Q를 사용하여, electron energy 70 eV, 0.8 mA, direct probe (DIP) 온도는 50-250°C, 50-700 amu 범위를 scan하여 측정하였다.

**겔 투과 크로마토그래피(GPC).** 합성된 중합체의 분자량은 Waters styragel HR 5E column을 사용하여, Waters 410 differential refractometer와 Waters 510 HPLC pump가 부착된 GPC로 분석하였다. 흐름속도 1.0 mL/min에서 THF를 용매로 사용하고, 폴리스티렌 표준시료를 사용하여 중합체의 수 평균 및 중량 평균 분자량을 구하였다.

**Differential Scanning Calorimetry (DSC).** 합성된 중합체의  $T_g$ , 액정 전이 온도 및 전이열을 측정하기 위하여 Perkin Elmer DSC-7을 사용하였다. 시료 약 10 mg에 대하여  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  가열 및 냉각속도로  $-20\sim140^\circ\text{C}$  범위를 scan하였으며  $T_g$  및 액정 전이 온도는 2차 가열 곡선에서 구하였다.

**Polarizing Optical Microscopy (POM).** 온도에 따른 액정-고분자 복합체 시료의 texture변

화를 관찰하기 위하여 온도가  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 까지 조절 가능한 Mettler FP82HT hot stage가 장착된 Zeiss사 편광 현미경을 사용하였다.

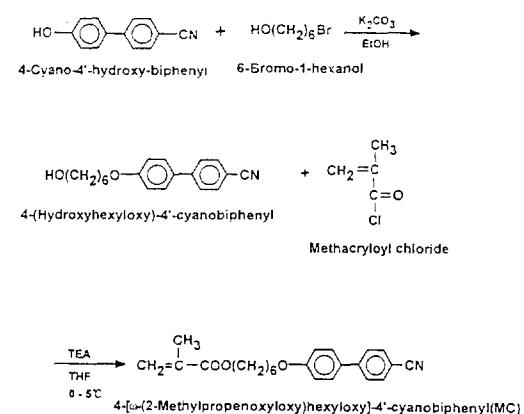
**단량체 및 중합체의 합성.** 시아노기를 가진 mesogenic 단량체의 합성<sup>12</sup> 및 이를 이용한 공중합체 합성 scheme을 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl 5.00 g을 에탄올 90 mL에 가열 용해시키고 여기에  $\text{K}_2\text{CO}_3$  5.00 g을 가하여 20분 동안 교반 후 6-bromo-1-hexanol 5.00 g을 DMF 16.75 mL에 용해시킨 용액을 가한 후, 24시간 동안 교반하면서 환류하여 반응시켰다. 생성된 부산물  $\text{KBr}$ 을 hot filtration에 의하여 제거시킨 후, 여과액을 증류수에 부어, 반응물을 석출시켰다. 석출된 침전물을 여과, 건조한 후, 벤젠으로 재결정하여 중간체 4-(hydroxyhexyloxy)-4'-cyanobiphenyl을 얻었으며 yield=66%,  $T_m=94\sim95^{\circ}\text{C}$ ,  $M^+(m/e)=295.2$ 이었다. 또 중간체의 원소분석 결과는 계산된 이론치가 C(77.26%), H(7.17%), N(4.74%)이었고 분석치는 C(77.30%), H(7.20%), N(4.76%)으로서 잘 일치하였다.

다음 시아노기를 가진 mesogenic 단량체의 합성은 200 mL 반응 플라스크를 질소로 치환하고, 중간체 4-(hydroxyhexyloxy)-4'-cyanobiphenyl 7.00 g을 THF 90 mL에 실온에서 용해시킨 후, TEA 3.83 g을 가하여 20분 정도 교반하고, ice-water bath에  $5^{\circ}\text{C}$ 이하로 유지하였다. 여기에 methacryloyl chloride 3.71 g을 THF 70 mL에 혼합한 용액을 천천히 적하하고, 적하 완료 후 24시간 교반하면서 반응시켰다. 반응이 진행되면서 석출하는 부산물인 TEA염은 반응 완료 후 여과하여 제거하고, 여액은 rotary evaporator를 사용하여 THF를 제거하였다. 석출된 생성물을 여과, 건조한 후, 메탄올을 사용하여 재결정하여 mesogenic 단량체 4-[ $\omega$ -(2-methylpropenoxyloxy)hexyloxy]-4'-cyanobiphenyl (MC)를 얻었으며 yield=50%,  $T_m=74\sim75^{\circ}\text{C}$ ,  $M^+(m/e)=363.2$ 이었다. 원소 분석 결과는 이론치가 C (76.01%),

H (6.93%), N (3.85%)이고 측정치가 C (75.51%), H (6.96%), N (3.84%)로 잘 일치하였다.

위에서 합성된 mesogenic 단량체 (MC)와 MMA를 사용하여 측쇄 액정 중합체를 합성하였다.<sup>13</sup> 즉 mesogenic 단량체의 단일 중합체와 MC 및 MMA의 공중합체는 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) (0.3 mol%)을 개시제, THF를 용매로 사용하여 자유 라디칼 용액 중합법(단량체 농도 : 15%)으로  $60^{\circ}\text{C}$ 에서 질소 기류하에서 50 mL의 반응기를 사용하여 5시간 중합하였다. 생성되는 공중합체의 조성을 변화시키기 위하여 MC와 MMA 단량체의 공급 비율을 100/0, 80/20, 66.7/33.3, 50/50 (mol%)으로 변화시켰다. 생성된 중합체는 메탄올에 침전시켜 분리하고, 재침전하여 미반응의 단량체를 제거한 후, 진공 건조하여 수율을 측정하였다.

**측쇄 액정 공중합체/액정 복합체(PDLC)의 제조.** MCH 단독 중합체 및 MCC 공중합체와 저분자 액정인 K15의 고분자/액정 복합체(PDLC)를 제조하기 위하여, SIPS (solvent induced phase separation)법을<sup>2,14</sup> 사용하였다. 즉 10 mL의 vial에 일정량의 MC 고분자 시료와 K15를 칭량하여 넣고, 고분자와 액정의 공용매인  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 에 녹인 후, 이를 petri-dish에 부은 다음 용매를 휘발시



**Fig. 1.** Reaction scheme for the synthesis of mesogenic monomer (MC).

**Table 1.** Yield, Molecular Weight, and Molar Composition of Mesogenic Homopolymer and Copolymer Samples

Polymer No.	Comonomer (mol %)	Comonomer (mol %)	Feed MC: MMA	Comp. MC: MMA	Yield (%)	Mol. Wt. $M_w \times 10^{-4}$	Polydispersity $M_w/M_n$
MCH	100:0	100:0	50	2.05	2.33		
MCC-1	80:20	79.2:20.8	27	8.05	5.57		
MCD-2	66.7:33.3	68.4:31.6	36	7.20	4.00		
MCC-3	50:50	55.3:44.7	40	33.9	5.47		

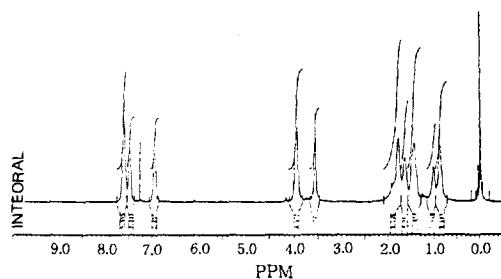
키고 25°C에서 24시간 진공 건조한 후, 열적 전이 및 상분리 실험에 사용하였다.

## 결과 및 고찰

**측체 액정 고분자의 확인, 조성 분석 및 분자량.** Cyanobiphenyl기를 가진 MC 단량체의 단독 중합체(MCH) 및 MMA와의 공중합체(MCC)의 수율, 분자량 및 공중합체 조성을 Table 1에 정리하였다. MC 공중합체의 수율은 MMA 단량체의 비율이 증가됨에 따라 증가하였다. MC 공중합체(MCC)의 수율은 MC 단독 중합체(MCH)의 수율 보다 낮게 나타났는데 이것은 중합체 회수시 용해도 차이 때문으로 생각되었다.

GPC를 사용하여 측정된 중합체들의 분자량은 중량 평균 분자량( $M_w$ )이 20,500~339,000 g/mol 범위로 나타났다. MCH의 경우에는 비교적 분자량이 낮은데 이것은 mesogenic unit의 입체 효과 때문이라고 생각되고, MCC의 경우에는 공단량체 중 MMA의 비율이 높아질 때 입체 장애 효과의 감소 때문에 분자량이 증가하는 경향을 보였다. 다분산성은 2.33~5.57의 범위로서 MCC의 경우가 MCH보다 높은 다분산성을 나타내었다.

단량체 feed ratio에 따른 공중합체 중의 MC와 MMA의 조성 비율을 측정하기 위하여  $^1\text{H-NMR}$  을 사용하였다. MC/MMA 50/50의 feed ratio로 중합된 MCC-3 시료의 대표적인  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 MMA의



**Fig. 2.**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of MCC-3 copolymer with  $\text{CDCl}_3$  solvent.

-OCH<sub>3</sub>기에 있는 3개의 H에 의한 피이크가 3.6 ppm에서, 그리고 MC 단량체의 biphenyl ring에 있는 8개의 H에 의한 피이크가 7~8 ppm 사이에서 나타났다. 이것으로 부터 공중합체중의 MC의 함량은 아래식 (1)을 사용하여 계산하였다.

$$\frac{A/8}{A/8 + B/3} \times 100(\%)$$

= 공중합체 중의 MC의 mol% (1)

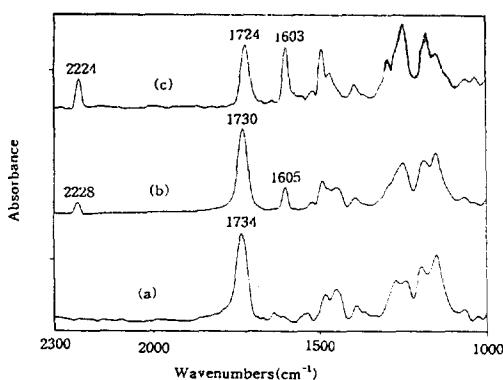
여기에서

A=7~8 ppm에서의 biphenyl ring의 H에 의한 피이크 면적

B=3.6 ppm에서의 -OCH<sub>3</sub>의 H에 의한 피이크 면적

Table 1에서 공중합체 중의 MC/MMA 조성비는 단량체 공급비와 거의 같게 나타났는데 이것은 MC 단량체중의 메소겐기가 스페이서에 의해 충분히 떨어져 있어 MMA와 유사한 반응성을 나타내는 것으로 생각되었다.

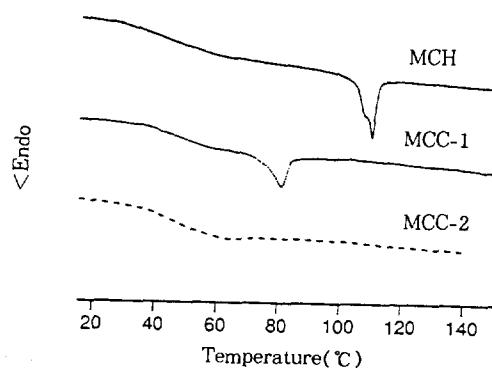
MC 공중합체의 합성은 FT-IR 분광 분석으로 부터도 확인할 수 있었는데 Fig. 3의 (a)는 PMMA, (b)는 MCC-2, (c)는 MCH 시료의 2,300~1,000 cm<sup>-1</sup>영역에서의 FT-IR 스펙트럼을 각각 나타내고 있다. PMMA (a)를 보면, 1,734 cm<sup>-1</sup>에서 C=O 연신에 의한 ester carbonyl bond가 강하게 나타났다. MCH (c)의 경우에는 -CN 3중 결합 연신에 의한 흡수가 2,224 cm<sup>-1</sup>, ester의 C=O 연신이 1,724 cm<sup>-1</sup>, phenyl ring의 연신이



**Fig. 3.** FT-IR absorption spectra of (a) PMMA, (b) MCC-2 copolymer, and (c) MCH homopolymer (2,300~1,000  $\text{cm}^{-1}$  region).

1,603  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다. MCC-2 (b)의 경우에는 MCH의 특징적인 피이크들, 즉 2,228  $\text{cm}^{-1}$ 의 -CN에 의한 피이크, 1,605  $\text{cm}^{-1}$ 의 phenyl ring의 연신 피이크들이 나타나고, C=O의 연신에 의한 피이크는 MCH와 PMMA의 중간 위치인 1,730  $\text{cm}^{-1}$  위치에서 나타나서, 공중합체의 생성을 확인하였다. 특히 MCH (c)의 특징적인 2,228  $\text{cm}^{-1}$  혹은 1,605  $\text{cm}^{-1}$ 의 피이크 크기를 MCC-2 (b)와 비교하여 보면, MMA 공중합체 조성으로 인한 MC의 상대적 농도 감소로 인해 이 두 특성 피이크들의 세기가 감소함을 알 수 있었다.

**측쇄 액정 공중합체의 열적 성질.** Cyanobiphenyl mesogen을 측쇄에 가진 MCH 및 MCC 측쇄 액정 고분자(SCLCP) 시료들의 열적 전이는 편광 현미경 및 DSC로 확인하였으며 대표적인 DSC thermogram을 Fig. 4에 나타내었다. MC 단독 중합체(MCH)의 경우 DSC 실험에서 유리 전이 온도( $T_g$ )는 48°C에서 관찰되었으며, 스메틱상(smectic phase)-등방상(isotropic) 전이 온도( $T_{SI}$ )는 110 °C에서 흡열 피이크로 나타났다.<sup>15</sup> 편광 현미경 관찰에서 MCH는  $T_{SI}=110^\circ\text{C}$ 보다 낮은 온도에서 smectic texture를 나타내었다. MMA 반복단위를 약 21 mol% 포함하는 MCC-1 공중합체는  $T_g$ 가 53.1 °C에서 그리고 액정상-등방상 전이 온도( $T_{iso}$ )가 84.1 °C로 나타났다. 그러나 MMA 반복단위가



**Fig. 4.** DSC thermograms of MCH homopolymer and MCC copolymer samples (2nd heating runs).

31.6 mol%인 MCC-2 공중합체의 경우 액정상을 보이지 않았다. 이것은 SCLCP내에 도입된 MMA unit가 mesogenic (MC) unit의 배향을 방해하기 때문이고, mesogenic unit 2개에 대하여 MMA unit가 1개씩만 도입되어도 액정성이 완전히 파괴됨을 나타내고 있다. 이상의 결과를 Table 2에 정리하였다.

한편 PMMA의  $T_g$ 가 MC 단일 중합체보다 높기 때문에 SCLCP 공중합체내의 MMA 함량이 증가할 수록  $T_g$ 가 증가하였으며 이를 Fox's equation<sup>16</sup> (2)를 사용하여 조사하였다.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (2)$$

여기에서  $T_g$ =공중합체의 유리 전이 온도

$T_{g1}$ ,  $T_{g2}$ =각 중합체의 유리 전이 온도

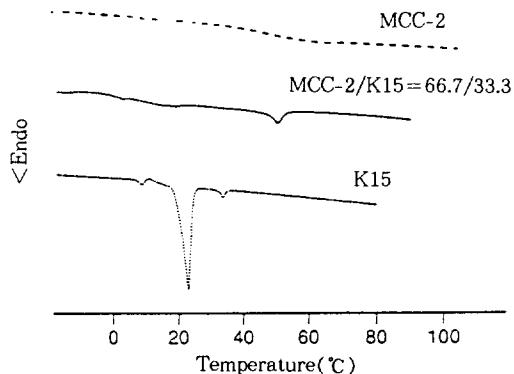
$W_1$ ,  $W_2$ =각 조성의 무게 분율

MC를 1 성분, MMA를 2 성분으로 할 때 계산된  $T_g$ 와 DSC로 측정된 실험치를 Table 2에 나타내었으며, 이로부터  $T_g$ 변화가 Fox's equation을 잘 따를 수 있었다.

**측쇄 액정 공중합체/액정 복합체(PDLC)의 상거동.** SIPS법을 사용하여 MCH 단독 중합체 및 MCC 공중합체와 저분자 액정인 K15의 고분자/액정 복합체(PDLC)를 제조하여 열적 전이 및 상분리

**Table 2.** Thermal Transition Temperatures (°C) of Mesogenic Homopolymer and Copolymer Samples

Polymer No.	Copolymer MMA(mol%)	$T_g$ Comp. MC: (MMA)	$T_g$ (Experi- mental)	$T_{iso}$ (Fox's Eqn.)	$\Delta H_{iso}$ (J/g)
MCH	100:0	48.0	-	110.0	4.69
MCC-1	79.2:20.8	53.1	54.11	84.1	3.46
MCC-2	68.4:31.6	55.1	57.94	none	none
MCC-3	55.3:44.7	66.3	63.38	none	none
PMMA	0:100	105	-	-	none

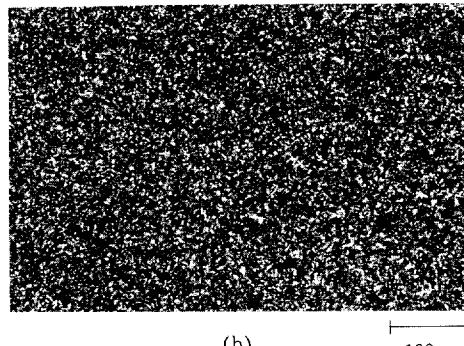
**Fig. 5.** DSC thermograms of MCC-2, MCC-2/K15 = 66.7/33.3 PDLC blend, and K15.

실험에 사용하였다. 또 MCC-2 공중합체와 저분자 액정인 K15의 혼합 비율을 66.7/33.3 (wt%)으로 하여 SIPS법으로 PDLC 시료를 제조하고 열 전이 현상을 DSC 및 편광 현미경을 이용하여 TIPS (thermally induced phase separation)법으로<sup>2,14</sup> 관찰하였다.

먼저 DSC thermogram (Fig. 5)에서 MMA 반복단위가 31.6 mol% 포함된 MCC-2 공중합체는 액정상을 나타내지 않는데 비해 MCC-2/K15 = 66.7/33.3 wt%로 제조된 PDLC 시료는 액정상-동방상 전이 온도를 53.5°C에서 나타내었다. 이것은 저분자 액정인 K15가 MCC-2 공중합체 중의 MMA 반복 단위가 차지하는 공간에 들어가서 이웃한 mesogenic unit의 배향을 도와주는 역할을 하기 때문으로 생각되었다. 이것은 또 저분자 액정 K-15 단독으로는  $T_{KN}=24^{\circ}\text{C}$ ,  $T_N=35.3^{\circ}\text{C}$ 의 액정 전이 온



(a)

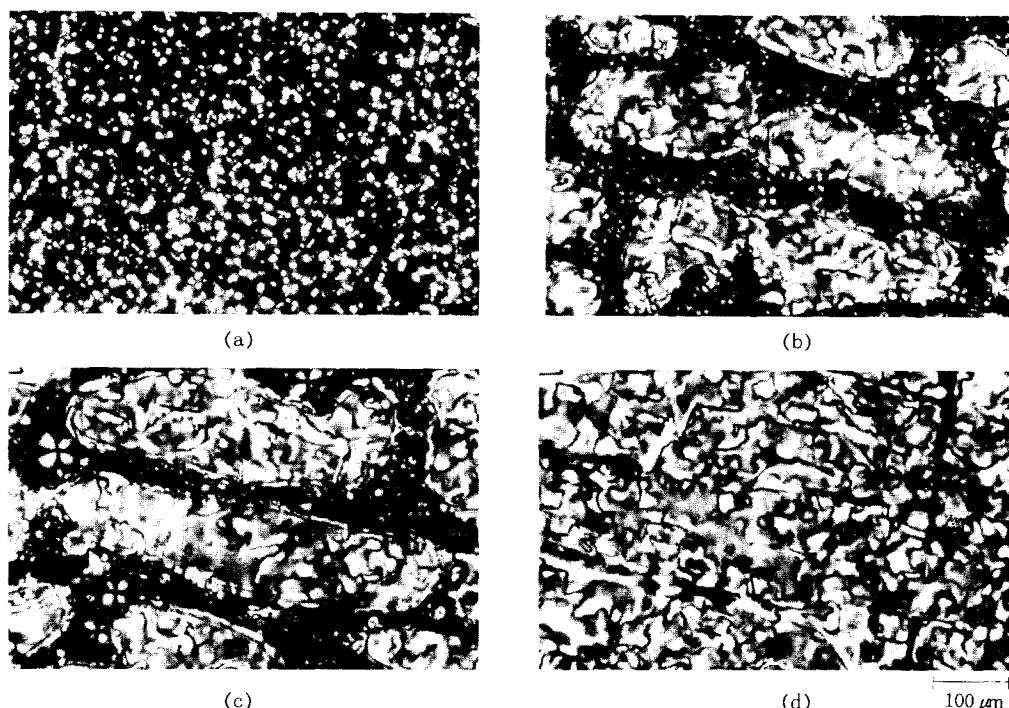


(b)

**Fig. 6.** Polarization optical microscope photographs of MCC-2 and MCC-2/K15 = 66.7/33.3 (wt%) blend sample at different temperature during heating run with a rate of 1°C/min. (a) MCC-1(115°C) and (b) MCC-2/K15 = 66.7/33.3 blend (52°C).

도를 나타내지만, MCC-2/K-15 = 66.7/33.3 PDLC 시료의 경우 위 두 온도에서의 피이크가 사라지고 PDLC 전체로서 액정상-동방상 전이 온도 (53.5°C)를 나타내는 것으로 부터도 알 수 있었다. MCC-2/K15 = 66.7/33.3 PDLC 시료 및 저분자 액정 K-15를 포함하지 않는 MCC-2 공중합체 단독 시료의 편광 현미경 관찰을 Fig. 6에 나타내었다. MCC-2 공중합체 단독 시료는 DSC 실험에서와 같이 전 온도 범위에서 액정상을 나타내지 않는 반면 MCC-2/K15 = 66.7/33.3 PDLC 시료는 액정상-동방상 전이 온도 (53.5°C)보다 약간 낮은 52°C에서 네마틱 액정과 유사한 texture를 나타냄을 볼 수 있었다.

MCH 단독 중합체와 K-15 저분자 액정을 혼합한 PDLC 시료를 SIPS법으로 중량비를 바꾸어 가면서



**Fig. 7.** Polarization optical microscope photographs of the MCH/K15=20/80 blend at different temperature during cooling with a rate of 1°C/min. (a) 50.6°C, (b) 40.3°C, (c) 37.4°C, and (d) 28.6°C

**Table 3.** Phase Transition Temperatures of the MCH/K15 PDLC Samples by DSC and Polarizing Optical Microscope

MCH(wt%):K15(wt%)	$T_{iso}$ (°C) (DSC)	$T_{iso}$ (°C) (POM)
100:0	110.2	110.2
80:20	93.7	96.4
60:40	84.1	86.7
50:50	82.7	82.3
40:60	73.9	64.6
20:80	51.6	51.9
0:100	35.5	35.3

제작하였다. MCH/K15로 이루어진 PDLC 시료는 전 조성 범위에 걸쳐 액정상-등방상 전이를 나타내었으며 Table 3에서 나타낸 것과 같이 DSC 및 POM으로 관찰된 전이 온도가 잘 일치하였다. 그리고 MCH/K15=20/80으로 혼합한 PDLC 시료의 온도에 따른 상분리 거동을 Fig. 7에 나타내었다. Fig.

7은 MCH/K15=20/80 시료를 두께가 약 10  $\mu\text{m}$  가 되도록 고정한 cover glass 사이에 넣고 hot stage의 온도를 올려 등방상이 되도록 가열한 후 1 °C/min의 속도로 서서히 냉각하면서 편광 현미경으로 상분리 현상을 관찰한 것으로서 MCH/K15=20/80 시료의  $T_{iso}$  (51.85°C) 온도보다 약간 낮은 50.6 °C에서의 상분리 현상 (a)이 관찰 되었다. 여기에서 검은 바탕의 매트릭스는 K15 저분자 액정이고 bright domain은 MCH의 액정상을 나타낸다. 온도를 40.3°C (b) 및 37.4°C (c)로 더 냉각하면 K15는 등방상을 유지하고 MCH는 액정상이 증가되어 합쳐지므로 domain size의 증대가 관찰되었다. 그리고 (b)와 (c)에서 MCH는 네마틱 액정의 특징적인 schlieren 조직을 나타냄을 볼 수 있다. 온도를 28.6 °C (d)로 냉각시키면 K15의  $T_{KN}=24$  °C,  $T_{NI}=35.3$  °C이므로 MCH와 K15가 동시에 액정상을 나타냄을 볼 수 있다. 한편 다른 MCH/K15 PDLC 시료

들에서 MCH의 중량비를 MCH/K15=20/80보다 높일 경우 PDLC 시료의 점도 증가 때문에 상분리 현상은 서서히 진행되고 분산상의 크기가 작아짐이 관찰되었다.

감사의 글 : 이 연구는 94년도 한국과학재단 연구비 지원(과제번호 : 941-1100-034-2)에 의한 결과로 지원 기관에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Whitehead Jr., and B.-G. Wu., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 511 (1988).
2. J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **157**, 427 (1988).
3. G. W. Smith and N. A. Vaz, *Liq. Cryst.*, **3**(5), 543 (1988).
4. N. A. Vaz and G. P. Montgomery Jr., *J. Appl. Phys.*, **62**(8), 3161 (1987).
5. B.-G. Wu, J. L. West, and J. W. Doane, *J. Appl. Phys.*, **62**(9), 3925 (1987).
6. N. A. Vaz and G. P. Montgomery Jr., *J. Appl. Phys.*, **65**(12), 5043 (1989).
7. A. Miyamoto, H. Kikuchi, S. Kobayashi, Y. Morimura, and T. Kajiyama, *Macromolecules*, **24**, 3915 (1991)
8. J. L. Fergason, *SID Int. Symp. Dig. Tech.*, **16**, 68 (1985).
9. P. S. Drzaic, *J. Appl. Phys.*, **60**, 2142 (1986).
10. T. Kajiyama, A. Miyamoto, H. Kikuchi, and Y. Morimura, *Chem. Lett.*, 813 (1989).
11. T. Kajiyama, H. Kikuchi, J. C. Hawng, A. Miyamoto, S. Moritomi, and Y. Morimura, Proc. 1st Pacific Polym. Conf., p.343 (1991).
12. V. P. Shibaev, S. G. Kostromin, and N. A. Plate, *Eur. Polym. J.*, **18**, 651 (1982).
13. I. Cabrera and V. Krongauz, *Macromolecules*, **20**, 2713 (1987).
14. J. W. Doane, N. A. Vaz, B.-G. Wu., and S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 269 (1986).
15. V. P. Shibaev and N. A. Plate, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1589 (1985).
16. L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", p.227, John Wiley & Sons, New York, 1986.