

가교된 Epoxy Resin 분산 액정의 제조 및 상분리 거동

박 이 순[†] · 안 원 술^{*} · 금 창 대

경북대학교 고분자공학과, *계명대학교 화학공학과

(1996년 8월 27일 접수)

Synthesis of Crosslinked Liquid Crystalline Epoxy Polymer and LMWLC Phase Separation Behavior

Lee Soon Park[†], Wonsool Ahn^{*}, and Chang Dae Kum

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-710, Korea

^{*}Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

(Received August 27, 1996)

요 약: 말단에 NH_2 기를 가지는 저분자 액정 4-[4-(n-aminoalkoxy) phenylazo]benzonitrile AAB ($n=6, 8$)을 합성하였으며 DSC 및 편광 현미경 관찰을 통해 nematic texture를 확인하였다. AAB(6)과 ethyleneglycol diglycidyl ether (EGDE)를 반응시켜 선형 epoxy계 측쇄 액정 고분자 (ELCP)를 얻었으며 액정 전이온도 (T_{iso})는 저분자 액정, AAB(6)보다 낮게 나타났다. AAB ($n=6, 8$)과 EGDE 및 가교제로서 1,10-diaminodecane (DA) 및 triglycidyl isocyanurate (TGI)를 이용하여 각각 가교된 epoxy계 액정 중합체 XDLCP 및 XTLCPS를 얻었으나 가교 효율은 낮게 나타났다. XTLCPS의 경우 TGI 함량이 30 mol% 이상에서 액정성을 나타내지 않았다. 상용품 저분자 액정 (E7)을 EGDE/DA 단량체와 혼합하여 polymerization induced phase separation 법으로 가교 고분자 분산액정을 제조하였으며 E7의 무게 비율이 35 wt% 이상에서 저분자 액정의 상분리가 관찰되었다. 분산상의 전이온도는 저분자 액정 E7의 $T_{\text{NI}}=60.5$ 와 유사하게 나타났다.

ABSTRACT: Liquid crystals with terminal NH_2 functional group, 4-[4-(n-aminoalkoxy) phenylazo]benzonitrile, AAB($n=6, 8$) were synthesized and nematic textures were observed by the polarized optical microscope. AAB(6) was reacted with ethyleneglycol diglycidyl ether (EGDE) to give linear epoxy type liquid crystalline polymers (ELCPs). The liquid crystal-isotropic transition temperature (T_{iso}) of ELCPs was lower than that of low molecular weight liquid crystal, AAB(6). Crosslinked epoxy type liquid crystalline polymers, XDLCPs and XTLCPS were synthesized by using 1,10-diaminodecane (DA) and triglycidyl isocyanurate (TGI) crosslinker, respectively in addition to EGDE and AAB ($n=6, 8$). The efficiency of crosslinking reaction was not high either DA or TGI as crosslinker. A commercial liquid crystal (E7) sample from BDH company was mixed with EGDE/DA as crosslinking monomers and polymerization induced phase separation was conducted to give crosslinked polymer dispersed liquid crystal (PDLC) samples. The crosslinked type PDLC samples showed no phase separation up to 30 wt% of E7 in the EGDE/DA mixture. Phase separation of E7 was observed above 35 wt% of E7 in the PDLC mixture of which T_{iso} was very close to that of E7 (60.5 °C) itself. It was also noted that the size of dispersed liquid crystal (E7) phase was dependent on the temperature and weight percent of E7 in the E7/EGDE/DA mixture.

Keywords: *polymer dispersed liquid crystal (PDLC), polymerization induced phase separation (PIPS), epoxy based liquid crystalline polymer.*

서 론

최근 각 분야에 걸친 정보화의 전개와 더불어 표시 소자의 중요성이 증대되고 있다. 현재 많이 쓰이고 있는 CRT (cathod ray tube)의 경우 크기 및 중량이 장애가 되고 있어 소비전력이 적고 경량, 박형 화면의 요구를 충족시켜 줄 수 있는 각종 평판 표시소자의 개발이 진행되고 있다.¹⁻³

액정 표시소자는 액정 재료 자체와 전계 인가 방식에 따라 몇 종류로 구분되나, 일반적으로 많이 쓰이는 TN (twisted nematic)형 액정표시기의 경우 배향막 처리를 한두장의 유리기판 (ITO)을 스페이서를 넣어 일정간격 (약 3~5 μm)으로 마주보게 하여 봉착제 처리를 한 후 그 사이에 저분자 액정 물질을 주입하고 유리기판 외측면에는 편광필름이 부착된 구조로 되어 있다.⁴ 같은 액정 재료를 사용하나 고분자를 매체로한 고분자 분산액정 (polymer dispersed liquid crystal, PDLC) 표시소자의 구조는 필름화된 스폰지 모양의 기재 고분자 (matrix polymer)에 유전율이 양 (+)인 네마틱 저분자 액정을 함침시킨 구조로 되어 있다. 이와 같은 구조에서 전계를 인가하지 않은 경우 저분자 액정은 고분자 기재의 기벽을 따라 무질서하게 배열된다. 이러한 무질서한 배열 및 저분자 액정과 고분자 기재와의 계면에서의 굴절률 (reflective index)의 차이에 의해 입사된 광은 산란하게 되며 필름은 불투명하게 된다. 그러나 전계 인가시에는 액정분자는 전장과 평행한 방향으로 배열하게 되어 필름은 투명하게 된다. 따라서 PDLC를 이용한 액정 표시소자는 편광판 및 배향막을 필요로 하지 않으며 높은 휘도의 표시가 가능하다.⁵⁻⁷

PDLC형 액정 표시 소자에서 고분자 기재를 가교된 형태로 바꾸어 주면 분리된 상들의 안정성이 증가되므로 가교된 형태의 PDLC가 표시장치로 이용되고 있다.⁸ 본 연구에서는 가교된 형태의 PDLC에 대한 기초 연구로서 epoxy계 측쇄 액정 고분자의 합성, 가교 반응 및 상분리 거동에 대한 조사를 하였다.

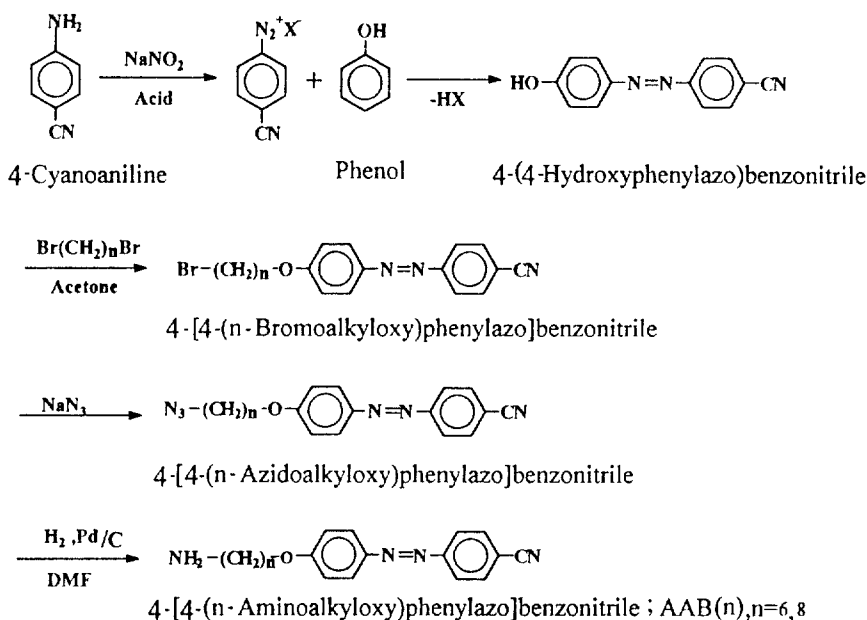
실 험

시 약. 말단에 NH_2 를 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 epoxy형 가교 고분자 분산 액정의 합성에 사용된 ethyleneglycol diglycidyl ether (EGDE) 및 1,10-diaminodecane (DA)은 Aldrich사의 시약급을 그리고 triglycidyl isocyanurate (TGI)는 고체 (주)의 중합 grade를 정제없이 사용하였다. Epoxy형 가교 고분자 분산 액정의 제조에 사용된 저분자 액정 혼합물 (E7)은 BDH사의 상용품을 사용하였다.

말단에 NH_2 를 가지는 저분자 액정의 합성. 주쇄에 epoxy 연결기와 측쇄에 액정성 치환기를 가지는 epoxy계 가교 고분자 분산 액정을 제조하기 위하여 먼저 spacer 말단에 $-\text{NH}_2$ 기를 가지는 저분자 액정을 합성하였다. 합성과정 및 중간체들의 구조를 Scheme 1에 나타내었다.

4-[4-(6-Bromohexyloxy)phenylazo]benzonitrile의 합성: 4-Cyanoaniline 8.0 g을 sodium nitrite 4.68 g과 염산 촉매 27.32 g을 사용하여 얼음물 440 mL에서 diazo화하고, sodium carbonate 6.56 g을 포함하는 수용액 200 mL에 phenol 6.36 g을 넣은 혼합액을 천천히 적하하면서 coupling하여 노란색의 침전물을 얻었다. 이를 석출시켜 여과한 다음 건조하여 4-(4-hydroxyphenylazo)benzonitrile을 얻었으며 수율은 81%이었다. 원소분석 결과 분석치는 C (69.83%), H (4.03%), N (19.25%)이었고 계산된 이론치는 C (69.95%), H (4.06%), N (18.82%)로 나타났다. 또 DSC 분석 결과 4-(4-hydroxyphenylazo)benzonitrile의 용점은 $T_m = 202.9^\circ\text{C}$ 로 나타났다.

이상과 같이 합성된 4-(4-hydroxyphenylazo)benzonitrile과 1,6-dibromohexane을 같은 mole비로 하고 K_2CO_3 를 촉매로 사용하여 acetone에서 24



Scheme 1. Synthesis of low molecular weight liquid crystal containing amino functional group.

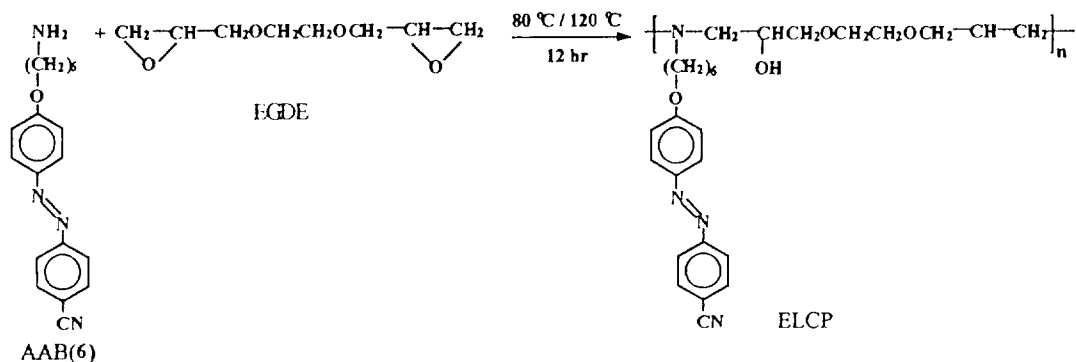
시간 동안 환류하에서 교반하면서 반응시켰다. 생성된 부산물 KBr을 hot filtration에 의하여 제거시킨 후, 여과액을 증류수에 부어, 반응물을 석출시켰다. 석출된 침전물을 여과, 건조한 후, 에탈올로 재결정하여 4-[4-(6-bromohexyloxy)phenylazo]benzonitrile을 얻었다.

4-[4-(6-Azidoalkoxy)phenylazo]benzonitrile의 합성: 위에서 합성된 4-[4-(6-bromohexyloxy)phenylazo]benzonitrile 1 g과 sodium azide 0.62 g을 40 mL의 THF/H₂O (v/v=60/40) 혼합용매에 가하여 녹였다. 이 용액에 상 이동 촉매인 tetrabutyl ammonium bromide 0.12 g을 가하여 용해시킨 후 66 °C의 steam bath에서 24시간 reflux시켰다. 상온으로 냉각된 반응물은 두 층으로 분리된 상태였으며, 이 용액을 분별 깔대기를 이용하여 하부의 수용액 층과 상부의 THF 층을 분리하였다. 분리된 하층의 수용액은 ethyl ether로 수회 추출하여 회수하고 상부의 THF 층을 물로 수회 추출하여 THF 층을 회수하였다. 회수된 용액을 혼합시키고, 이 용액에 magnesium sulfate를 가하여 잔류 수분을 제거하였다. Magnesium sulfate를 여과하여 제거하고, 회전 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 진공 건조하여 적색의 4-

[4-(6-azidoalkoxy)phenylazo]benzonitrile을 얻었다.

4-[4-(n-Aminoalkoxy)phenylazo]benzonitrile, AAB(n)의 합성: 앞에서 합성된 4-[4-(6-azidoalkoxy)phenylazo]benzonitrile 0.88 g을 DMF 70 mL에 용해한 후 palladium 촉매 (Pd/C, 10%) 0.22 g을 가하여 교반시켰다. 이 용액에 H₂ 기체를 불어 넣으면서 6시간 상온에서 반응시켰다. 반응 후 반응액을 여과하여 Pd/C를 제거하고 반응 용매인 DMF를 회전증발기를 이용하여 제거시켰다. 소량의 DMF가 남아있는 반응물에 ethyl ether를 가한 후 물을 첨가하여 수회 추출하였으며, 상층의 ethyl ether 층을 회수하였다. 회전 증발기를 이용하여 ethyl ether를 제거하고 에탈올로 재결정한 후 여과 건조하여 연노랑색의 4-[4-(6-aminoalkoxy)phenylazo]benzonitrile, AAB(6)을 얻었다.

선형 Epoxy계 측쇄 액정 고분자의 합성. Ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE)의 THF용액 (5 wt%) 0.54 g (EGDE=0.15 mmol 상당)과 앞에서 합성된 amine 말단의 저분자 액정 AAB(6) 0.1 g (0.30 mmol)을 12 mL의 glass tube에 넣고 잘 용해시킨 다음 진공 펌프를 이용하여 THF 용매



Scheme 2. Synthesis of linear epoxy type liquid crystalline polymers (ELCPs).

를 증발시키고 glass tube를 sealing하였다. Sealing 된 유리관 반응기를 oil bath에 넣고 먼저 80 °C에서 4시간 동안 예열하여 두 반응물을 균일상으로 한 다음, 반응 온도를 120 °C로 올리고 주어진 시간 동안 중합 반응을 시켰다 (Scheme 2).

합성된 선형의 epoxy형 측쇄 액정고분자 (ELCP)는 boiling cyclohexane으로 수회 wash한 후 여과, 회수하고 진공 건조시켜 중합 수율 및 열적 성질을 측정하였다.

가교형 Epoxy계 액정 고분자의 합성. Ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE)를 amine 말단기의 저분자 액정 AAB(6) 및 AAB(8)과 반응시킴에 있어서 1,10-diaminodecane (DA) 및 triglycidyl isocyanurate (TGI) 두 가지 가교제를 동시에 사용하여 가교형 epoxy계 액정 고분자를 합성하였다 (Scheme 3 및 4 참조). 여기에서 AAB(8)은 AAB(6)보다 space의 methylene linkage가 두개 더 많은 것 외에는 AAB(6)과 유사한 구조를 가지고 있다. 가교제를 도입한 경우에 있어서는 중합반응을 80 °C에서 4시간 및 150 °C에서 10시간의 두 단계로 수행하였다. 이것은 EGDE의 기상으로의 손실을 방지하고, oligomer의 형성을 거쳐 가교반응을 유도하기 위한 것으로서 일단계로 중합하는 것보다 중합 수율이 높게 나타났다.

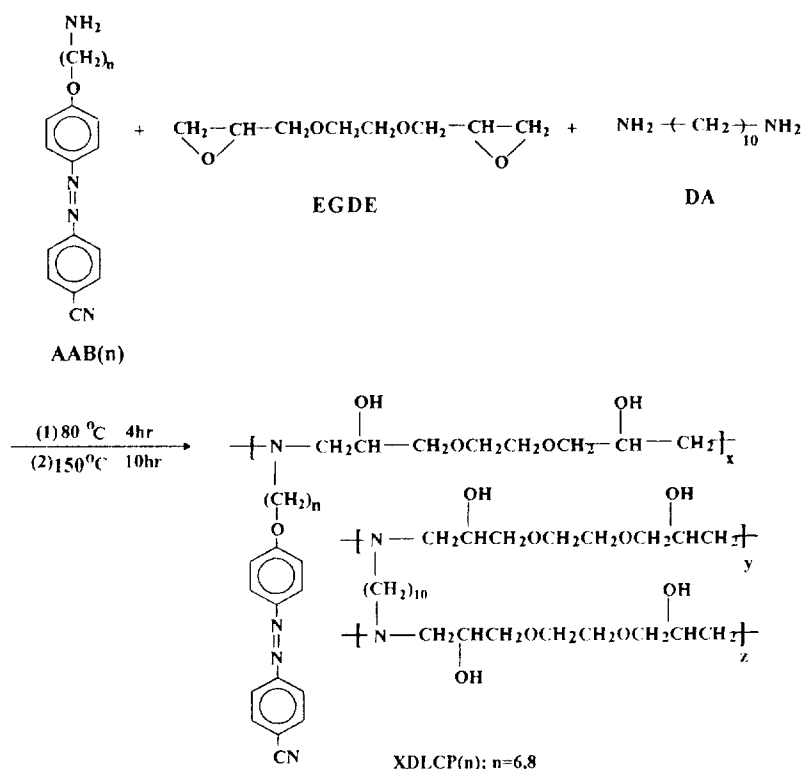
생성된 중합체는 THF 및 에탈올로 수회 wash하여 미반응 단량체 들을 제거한 후 30 °C 진공 오븐에서 8시간 건조한 후 액정 및 열적 성질의 변화를 조사하였다.

Epoxy계 가교 고분자 분산 액정의 합성.

Polymerization induced phase separation (PIPS) 법을 응용하여⁹ EGDE와 가교제인 DA만을 사용하고 BDH사의 상용품 저분자 액정 E7을 혼합한 다음, 가열하여 EGDE와 DA 사이에 3차원 망상 구조의 epoxy형 polymer matrix를 형성함과 동시에 저분자 액정 (E7)은 상분리되는 가교 고분자 분산 액정을 형성하고 이 때의 상분리 거동을 관찰하였다.

EGDE, DA 및 E7을 사용한 가교 고분자 분산 액정의 제조과정은 다음과 같다. 먼저 EGDE (50 wt%) 0.05 g과 DA 0.5 g을 THF에 용해하였으며, E7은 ethyl alcohol에 3 wt%로 용해하였다. EGDE/DA 혼합용액 1 g과 3 wt%의 E7용액 0.33 g을 취하여 혼합한 다음 slide glass에 적하하였다. Slide glass에 열을 가하여 용매를 제거시키고 cover glass를 덮은 후 80 °C에서 4시간 예열하고 120 °C에서 10시간 방치시켜 E7이 함유된 가교 고분자 분산 액정을 제조하였다. 여기에서 EGDE/DA 건조 중량 대비 E7의 무게 함량을 10-45%로 변화시켜 가며 가교 고분자 분산 액정을 제조하였으며 이들 각각의 전이온도 및 상분리 거동을 DSC 및 편광 현미경으로 조사하였다.

기기분석. NH₂ 말단 저분자 액정의 합성 과정 확인을 위하여 ¹H-NMR 분석을 하였으며 기기로는 300 MHz Bruker AM300을 사용하였다. 시료의 적외선 스펙트럼은 KBr pellet법으로 Midac FT-IR 분광광도계를 사용하여 2 cm⁻¹ resolution으로 얻었다. 시료의 C, H, N 함량은 Carlo Elba model 1106 원소분석기를 사용하였다. 질량분석은 Finnigan사의 model MAT95Q를 사용하여, electron energy



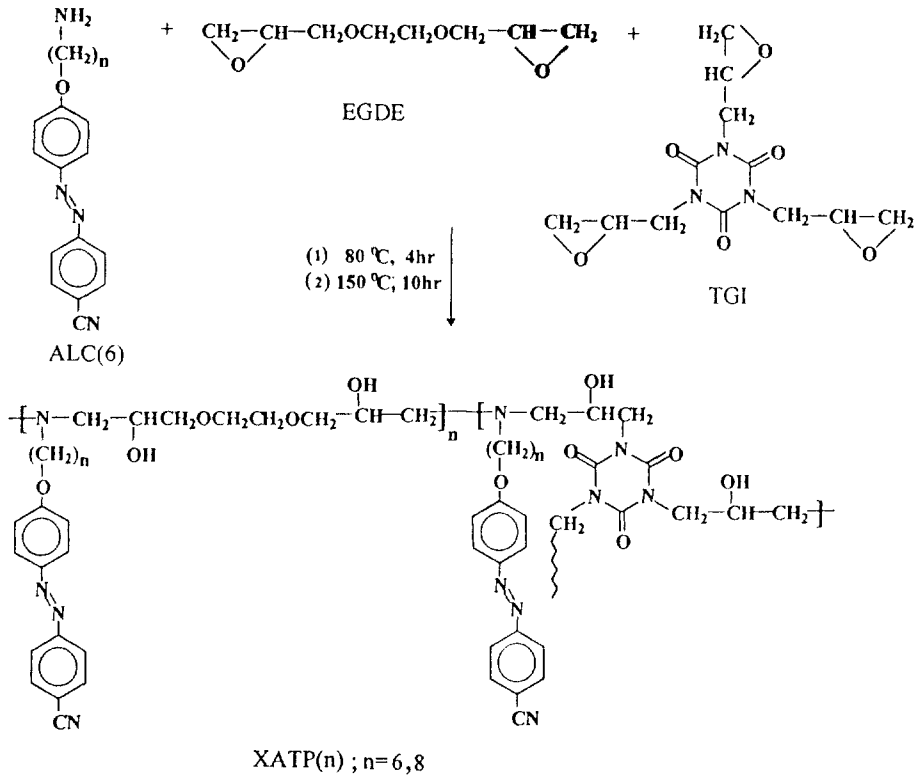
Scheme 3. Synthesis of crosslinked epoxy type liquid crystalline polymers (XTLCPs) with DA as crosslinker.

70 eV, 0.8 mA 조건 하에서 direct probe (DIP) 온도로는 50-250 °C 범위를 scan하여 측정하였다.

합성된 중합체의 분자량은 Waters 410 differential refractometer와 Waters 510 HPLC pump가 부착된 GPC에서 Waters styragel HR 5E column을 사용하여 얻었다. 용매로는 THF를 선택하였으며 흐름속도 1.0 mL/min에서 polystyrene 표준시료를 사용하여 수 평균 및 중량 평균 분자량을 구하였다. 합성된 중합체의 T_g , 액정 전이온도 및 전이열을 측정하기 위하여 Perkin Elmer DSC-7 및 DuPont TA 2000을 사용하였다. 시료 약 5-10 mg을 사용하였으며 10 °C/min의 가열 및 냉각 속도로 -20~140 °C 범위를 scan하였고, T_g 및 액정 전이온도는 2차 가열곡선에서 구하였다. 온도에 따른 저분자 액정 및 고분자 분산 액정 시료의 texture 변화를 관찰하기 위하여는 온도가 ± 0.1 °C로 조절되는 Mettler FP82 hotstage를 Zeiss사의 편광 현미경에 장착하여 사용하였다.

결과 및 고찰

말단에 NH_2 를 가지는 저분자 액정의 합성과정 및 확인. 먼저 중간체인 4-[4-(6-bromohexyloxy)phenylazo]benzonitrile의 FT-IR 분석 결과를 살펴보면 -CN 3중 결합 연선에 의한 피크가 2222.1 cm^{-1} , phenyl ring의 연선이 1601 cm^{-1} 에서 aromatic CH 연선과 aliphatic CH 연선이 $2900\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ 에서, arC-O-alC 연선이 1251 cm^{-1} 에서 나타났다. 또한 NMR 분석 결과 $-(\text{CH}_2)_6$ -기에 있는 12개의 H에 의한 피크가 4.0 ppm, 3.4 ppm, 1.8 ppm, 1.5 ppm에서 각각 2:2:8:8의 비로 나타났고, aromatic ring에 있는 8개의 H에 의한 피크가 7-8 ppm 사이에서 나타났다. Beilstein 불꽃반응 테스트로는 alkyl기 말단에 있는 Br을 확인할 수 있었다. 그리고 원소분석 결과는 계산된 이론치가 C (59.08%), N (10.88%), H (5.22%) 이었고, 분석치는 C (60.02%), N (10.26%), H (4.99%)로 나타났다.



Scheme 4. Synthesis of crosslinked epoxy type liquid crystalline polymers (XTLCPs) with TGI as crosslinker.

4-[4-(6-bromohexyloxy)phenylazo]benzonitrile로부터 합성된 4-[4-(6-azidohexyloxy)phenylazo]benzonitrile의 FT-IR 분석에서는 azido기에 의한 흡수 피크를 추가로 2094 cm^{-1} 에서 확인하였다. 또 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과 $\text{N}_3\text{-CH}_2\text{-}$ 의 수소 피크가 4.01 ppm에서, $-\text{CH}_2\text{-O-}$ 의 수소 피크가 3.3 ppm에서, $-\text{C}-(\text{CH}_2)_4\text{-C-}$ 연결기의 수소 들에 의한 피크가 1~2 ppm 사이에, 그리고 phenylene ring에 결합된 수소 피크가 7~8 ppm에서 나타났으며 이로부터 원하는 중간체의 합성을 확인할 수 있었다.

말단에 NH_2 기를 가지는 저분자 액정 4-[4-(n-aminoalkyloxy)phenylazo]benzonitrile, AAB(n)은 4-[4-(6-azidohexyloxy)phenylazo]benzonitrile의 환원 반응에 의해 합성되었다. Fig. 1은 AAB(6)의 FT-IR spectrum으로서 3400 cm^{-1} 에서 $-\text{NH}_2$ 의 연신에 의한 흡수 피크, 2900 cm^{-1} 에서 aliphatic $-\text{CH}$ 연신에 의한 흡수 피크 및 2216 cm^{-1} 에서 $-\text{CN}$ 연신에 의한 흡수 피크가 관찰되었다. Fig. 2는

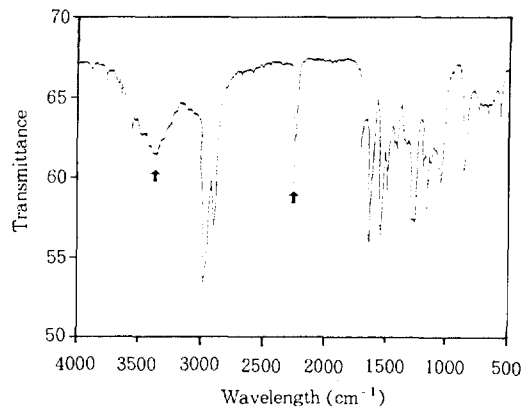


Figure 1. IR spectrum of AAB(6).

AAB(6)의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum으로서 $-\text{NH}_2$ 의 수소에 의한 피크가 2.8 ppm에서, $-\text{CH}_2\text{-O-}$ 기의 수소에 의한 피크가 4.1 ppm에서, alkyl chain의 수소 피크가 1~2 ppm, phenylene ring의 수소 피크가 6.5~8.5 ppm에 나타났다. 또 AAB(6)의 GC-mass

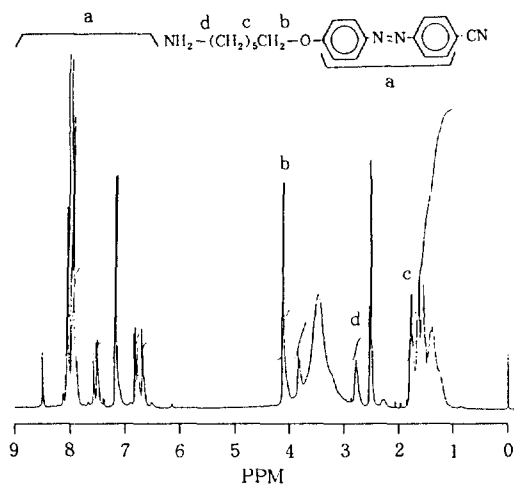


Figure 2. ^1H -NMR spectrum of AAB(6).

분석으로부터 $M^+(m/e)=322$ 를 확인하였으며, 원소분석 결과는 이론치가 C (70.78%), H (6.88%), N (17.39%)으로 그리고 분석치가 C (69.56%), H (6.06%), N (17.17%)로 나타났다.

AAB(6)는 구조에서 보듯이 액정성을 나타낼 것으로 예상되었으며 액정성의 확인은 DSC 및 편광 현미경으로 하였다. DSC 실험 결과 $T_{KN}=110.2^\circ\text{C}$, $T_{NI}=124.6^\circ\text{C}$ 로 나타났으며 Fig. 3의 전이온도 들은 편광 현미경 관찰에서도 거의 동일하게 관찰되었다. Fig. 4의 편광 현미경 사진으로부터 AAB(6) 액정은 nematic상을 나타냄을 알 수 있었다. 그리고 spacer 길이가 다른 저분자 액정 4-[4-(8-amino-octyloxy) phenylazo] benzonitrile, AAB (8)은 4-[4-(8-bromodocetyloxy)phenylazo] benzonitrile 중 간체로부터 유사한 방법을 거쳐 합성되었다.

선형 Epoxy계 측쇄 액정 고분자 ELCP물성. 말단에 NH_2 기를 가지는 저분자 액정 AAB(n)과 ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE)를 반응시켜 선형의 epoxy계 측쇄 액정 고분자 (ELCP)들을 얻었다. 합성된 ELCP 시료 들의 120°C 에서의 중합시간에 따른 수율, 분자량 및 전이온도 측정 결과를 Table 1에 나타내었다. 중합시간이 길어짐에 따라 수율 및 분자량이 증가하였으며 이에 따라 유리 전이온도 (T_g) 및 액정상-등방상 전이온도 (T_{iso})도 증가됨이 관찰되었다. Table 1에서 T_g 는 DSC로 측정된 결과이며 T_{iso} 는 편광 현미경으로 측정된 결과를 수

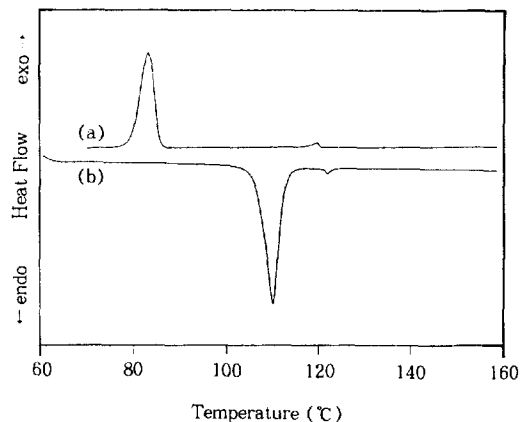


Figure 3. DSC thermodiagrams of AAB(6): (a) cooling run and (b) heating run.

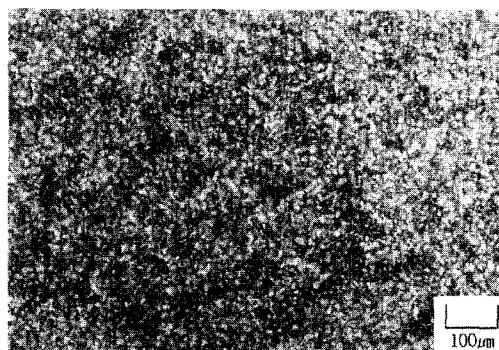


Figure 4. Polarized optical micrograph of AAB(6).

Table 1. Yield, Molecular Weight, Thermal Transition Temperatures of Linear Epoxy Type Liquid Crystalline Polymers (ELCPs)

No.	Rx time (hr)	yield (%)	$M_w (\times 10^3)$	$T_g (^\circ\text{C})$	$T_{NI} (^\circ\text{C})$
ELCP-1	2	23.6	3.5	10.6	23.1
ELCP-2	4	45.7	3.0	14.7	30.9
ELCP-3	12	66.1	3.4	17.4	34.8
ELCP-4	20	92.9	5.6	26.5	43.0

록하였다. ELCP 시료에 있어서 액정상-등방상 전이온도는 저분자 액정 AAB(6)의 T_{NI} 온도보다 낮게 나타났는데 이것은 저분자 액정의 경우 말단기인 NH_2 및 cyano기 사이에 polar interaction에 의한 힘이 작용하기 쉬운 반면 측쇄 액정 고분자 (ELCP)에서는 steric effect에 의해 이러한 interaction이

Table 2. Effect of Mol Ratio of Crosslinker on The Transition Temperatures of Crosslinked Type Epoxy Liquid Crystalline Polymers

mol ratio(%)		XDKCP(6)		XDLCP(8)	
DA/AAB(n)		$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{iso}(^{\circ}\text{C})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{iso}(^{\circ}\text{C})$
1/99		27.1	43.8	12.7	26.5
2.5/97.5		26.9	44.9	15.0	25.0
5/95		24.1	46.4	13.6	29.0
10/90		24.9	46.2	16.7	30.0
13/87		27.2	47.7	15.2	27.5
mol Ratio(%)		XDKCP(6)		XDLCP(8)	
TGI/AAB(n)		$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{iso}(^{\circ}\text{C})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{iso}(^{\circ}\text{C})$
2/98		18.8	36.0	12.7	27.1
5/95		16.9	32.4	13.7	32.6
10/90		17.7	33.7	18.5	32.4
20/80		16.7	28.3	13.5	32.5
30/70		—	—	—	—

작용하기 어렵기 때문에 해석하였다.

가교형 Epoxy계 액정 고분자의 합성 및 물성.

Table 2에 가교제로서 DA를 사용하여 합성된 가교형 epoxy계 액정 중합체 (XDLCP) 및 가교제로서 TGI를 사용한 epoxy계 액정 중합체 (XTLCP)의 가교제 함량에 따른 물성의 변화를 나타내었다. Table 2에서 가교제로서 DA를 쓴 경우 DA의 함량을 1~13 mol%의 범위로 변화시켜도 T_g 및 T_{iso} 는 선형 epoxy계 액정 고분자 (Table 1의 ELCP-4)와 크게 변화하지 않았다. 이것은 EGDE, AAB(6) 및 DA로 만들어지는 가교형 epoxy 액정 중합체 (XDLCP)의 분자량이 높지 않고 또 가교제로 쓰인 DA가 methylene기를 10개나 가진 매우 유연한 가교제인 것에 기인하는 것으로 생각되었다.¹⁰ 한편 XDLCP에 있어서 저분자 액정으로서 spacer의 길이가 긴 AAB(8)을 쓴 XDLCP(8)시료는 XDLCP(6)보다 T_g 및 T_{iso} 가 낮게 나타남이 관찰되었는데 이것은 긴 측쇄에 의해 free volume이 증가된 효과에 기인한 것으로 해석하였다.

가교제로서 triglycidyl isocyanurate (TGI)를 사용한 경우는 TGI의 함량이 20 mol%까지는 액정성을 나타내었으나 TGI의 함량이 30 mol%인 경우는 전체적인 가교 반응의 진행으로 인해 편광 현미경으로 액정성이 관찰되지 않았다. 그러나 TGI를 가교제로 20 mol% 사용한 XTLCP 시료에 있어서는 DA를 가교제로 사용한 XDLCP 시료보다 T_g 및 T_{iso} 가

Table 3. Dependence of Phase Separation of LMWLC (E7) on Initial Composition in the Crosslinked Type Polymer Dispersed Liquid Crystal Samples

sample No.	composition (wt%) E7/EGDE+DA	$T_{NI}(^{\circ}\text{C})$
EDE-1	10/90	—
EDE-2	20/80	—
EDE-3	30/70	—
EDE-4	35/65	61.7
EDE-5	40/60	60.8
EDE-6	45/55	60.7

더 낮은 온도에서 관찰되었는데 이것은 첫째로 TGI의 가교 효율이 DA보다도 낮음을 시사하고 있으며 둘째로 TGI가 반응하여 고분자 주쇄에 참여한다 하더라도 가교점으로 보다는 오히려 bulky한 구조 때문에 free volume의 증가를 일으키는 효과를 나타내기 때문이라고 생각되었다.

Epoxy계 가교 고분자 분산 액정의 상거동. 앞 절에서 EGDE 및 NH_2 말단의 저분자 액정 (AAB(n))에 가교제로서 DA 및 TGI를 사용하여 가교형 epoxy계 액정 중합체를 합성함에 있어서 가교 효율이 높지 않음을 알 수 있었다. 따라서 상용품 액정인 E7을 EGDE 및 DA와 혼합한 다음 polymerization induced phase separation (PIPS)법으로 가교된 고분자 분산 액정 (PDLC)시료를 제조하였으며 EGDE/DA 함량 대비 E7의 무게%에 따른 T_g 및 T_{NI} 를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 저분자 액정으로서 E7을 포함하는 epoxy계 가교 고분자 분산 액정 시료에 있어서 저분자 액정이 전체 질량비로서 10~30 wt%까지 포함된 시료는 편광 현미경을 통하여 저분자 액정의 분산상을 관찰할 수 없었는데 이것은 저분자 액정이 polymer matrix내에 매우 밀접히 섞여져 상분리를 일으키지 않는 것으로 해석하였다. 한편 E7의 함량이 35 wt% 이상에 이르면 저분자 액정은 상분리되어 T_{iso} 를 나타내었으며 이 때의 온도는 E7의 T_{NI} 온도 60.5 $^{\circ}\text{C}$ 와 근사하게 나타났다. 이 T_{iso} 는 편광 현미경으로 관찰하였으며, 액정이 완전히 사라질 때를 기준으로 하였다. 액정 함량이 40 wt%인 가교된 고분자 분산 액정 시료 (EDE-5)의 DSC 데이터 (Fig. 5)를 보면 T_g 는 저분자 액정의 영향으로 매우

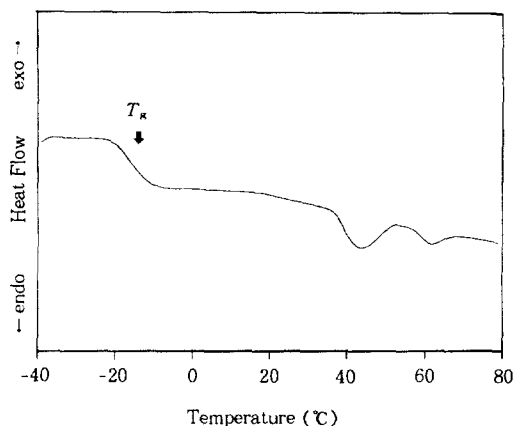


Figure 5. DSC thermodiagram of EDE-5.

낮게 나타났다. 그리고 43 °C 및 60 °C 정도에서 두 흡열 피크가 나타났는데 이를 Fig. 6의 편광 현미경 결과와 함께 해석해 보면 43 °C 부근의 흡열 피크는 저분자 액정 분산상과 polymer matrix의 계면에 있는 polymer matrix에 의해 anchoring되어 있어 액정의 배열도가 낮아진 액정의 T_{NI} 로 생각되며 60 °C 부근의 흡열 피크는 상대적으로 배열도가 높은 저분자 액정 분산상의 중심부분에 존재하는 액정의 T_{NI} 로 생각된다. Fig. 6의 편광 현미경 결과에서 크기가 작은 저분자 액정 분산상들이 큰 크기의 저분자 액정 분산상보다 더 낮은 온도 (43 °C 부근)에서 사라진 것도 두 상의 계면에서 polymer matrix에 의해 anchoring되어 액정의 배열도가 낮아진 액정의 부피 비율이 크기가 큰 저분자 액정 분산상보다 작은 크기의 저분자 액정 분산상이 더 크므로 더 낮은 온도에서 액정상이 사라진 것으로 생각된다.¹¹

결 론

NH₂기를 말단에 가지는 저분자 액정 AAB($n=6, 8$)을 합성하였으며 이를 ethyleneglycol diglycidyl ether (EGDE) 및 가교제로서 1,10-diaminodecane (DA), triglycidyl isocyanurate (TGI)과 반응시켜 선형 epoxy계 측쇄 액정 고분자 (ELCP) 및 가교된 epoxy계 액정 고분자를 얻었다. 그리고 상용품인 저분자 액정 (E7)을 EGDE/DA 혼합물과 직접 반응시켜 가교 고분자 분산 액정 시료를 얻었으며 중요 결

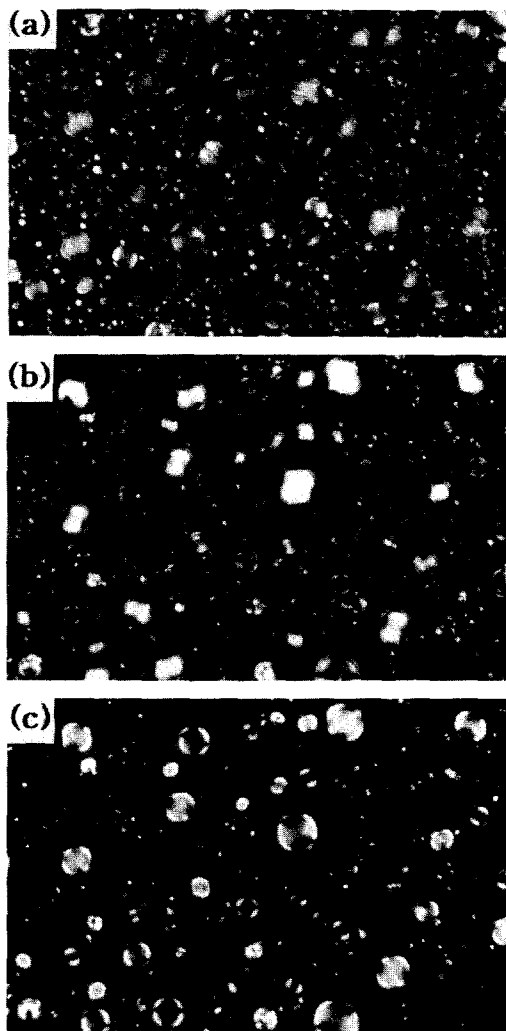


Figure 6. Effect of temperature on the phase separation of LMWLC (E7) in the crosslinked type polymer dispersed liquid crystal samples (EDEs): (a)30.8 °C, (b)50 °C, and (c)57 °C.

과는 다음과 같다.

1. 말단에 NH₂기를 가지는 저분자 액정 4-[4-(*n*-aminoalkoxy)phenylazo]benzonitrile, AAB(n) 들은 nematic texture를 나타내었으며 AAB(6)과 EGDE를 반응시켜 얻은 선형 epoxy계 측쇄 액정 고분자(ELCP)는 저분자 액정 AAB(6)보다 낮은 액정 전이온도를 나타내었다.

2. AAB ($n=6,8$)와 EGDE 및 가교제로서 DA

및 TGI를 이용하여 각각 가교된 epoxy계 액정 중합체 XDLCP 및 XTLCp를 얻었으며 이 때 가교 효율은 낮게 나타났다. XTLCp의 경우 TGI 함량이 30 mol% 이상에서는 액정성을 나타내지 않았다.

3. 상용품 저분자 액정 (E7)을 EGDE/DA 단량체와 혼합하여 polymerization induced phase separation 방법으로 가교 고분자 분산 액정을 제조하였다. 편광 현미경 관찰 결과 E7의 무게 비율이 35 wt% 이상에서 저분자 액정의 상분리가 관찰되었으며 분산상의 전이온도는 저분자 액정 E7의 $T_{NI}=60.5$ 와 유사하게 나타났다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단의 특정기초 연구(과제 번호 95-0300-20-01-3) 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Gunjima, *Polymer*, **43**, 293 (1994).
2. M. A. Karin, ed., "Electro-Optic Displays", Marcel Dekker, N. Y., 1992.
3. J. L. Bredas, W. R. Salaneck, and G. Wegner, eds., "Organic Materials for Electronics", North-Holland, 1994.
4. K. C. Lee and Y. C. Kang, "Fundamental Principle and Application of Liquid Crystal Electronics", Kijeon Pub., 1992.
5. T. Kamada et al., Japan Display '92, Hiroshima, PD-12, 1992.
6. H-S. Kitzerow, *Liquid Crystals*, **16**, 1 (1994).
7. P. P. Crooker and D. K. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2529 (1990).
8. L.-C. Chien, C. Lin, D. S. Fredly, and J. W. McCarrar, *Macromolecules*, **25**, 133 (1992).
9. J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **157**, 427 (1988).
10. L. G. Cada and L.-C. Chien, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1733 (1994).
11. G. W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **180B**, 201 (1990).