

아크릴 아미드계 공중합체에 의한 액정의 분산 안정성

박수진[†] · 김문한 · 이재락

한국화학연구소 화학소재연구단

(1998년 11월 4일 접수)

Stabilization of Liquid Crystal Dispersions with Acrylamide Copolymers

Soo-Jin Park[†], Mun-Han Kim, and Jae-Rock Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

[†]e-mail : psjin@pado.kRICT.re.kr

(Received November 4, 1998)

요약: 수용성 고분자인 acrylamide와 소수성 단량체인 styrene 및 methyl methacrylate를 공중합한 다음, 네마틱 액정 혼합물인 E-7을 분산시키고 nematic curvilinear aligned phase (NCAP) 방법을 이용하여 수분산된 액정의 안정성을 조사하였다. 분산된 액정의 입체 안정성은 액정표면에 공중합체의 소수성 사슬이 선택적으로 흡착되어, 계면면을 형성함으로써 향상되었음을 계면장력의 증가와 액정 크기의 감소로 확인할 수 있었다. 계면장력, 응집시간 및 침강층 두께 실험 등으로부터 소수성 사슬들과 액정의 결합은 액정과 친수성 고분자간의 anchoring 효과를 감소시키는 역할을 함을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT: The effects of hydrophobic moieties (styrene and methyl methacrylate) on the stability of a liquid crystal (LC, E-7)-in-water dispersion stabilized by copolymers of hydrophilic acrylamide with hydrophobic monomers have been studied in terms of nematic curvilinear aligned phase (NCAP) system. It was observed that the preferential adsorption hydrophobic moieties onto LC droplet surface resulted in steric stabilization of the dispersion, due to increasing the interfacial tension of LC and reducing the LC droplet size. According to the interfacial tension, coalescence time, and sedimented layer thickness measurements, it was proposed that the presence of hydrophobic moieties allows to form the apolar microenvironment in the round of LC droplet and finally reduces the anchoring effect between LC and the polymeric wall.

Keywords: acrylamide copolymers, liquid crystal, steric stabilization, adsorption.

서론

Ferguson 이래로¹ 전기 광학적 특성을 나타내는 고분자 신소재에 액정을 이용하는 액정 표시소자 분야의 연구가 지난 15년 동안 활발히 진행되어 왔다. 그 중 저분자의 네마틱 액정을 고분자 매트릭스에 직경 1~10 μm 의 구형 상으로 분산시켜 고분자 매트릭스와 액정으로 분리된 계면에서의 투과광의 산란

정도를 액정의 전기적 에너지에 따른 반응으로 조절하는 고분자/액정 복합 필름, 즉 polymer dispersed liquid crystal (PDLC) 필름이 새로운 액정 표시소자로 이용되고 있다.¹⁻⁴

이와 같은 PDLC 필름을 제조하는 방법에는 저분자 네마틱 액정이 고분자 매트릭스에 고루 분산되도록 상분리 (phase separation) 과정을 일반적으로 거쳐야 하는데, 사용되는 상분리 방법에 따라 다음과

같이 3가지로 구분된다. 즉, polymerization induced phase separation (PIPS), thermally induced phase separation (TIPS), solvent induced phase separation (SIPS) 등이 있으며 각각은 적용 방법상 최종적으로 다른 morphology와 액정 droplets의 크기와 형태를 가지게 된다.⁵⁻⁷ 그리고 상분리 방법은 아니지만 PDLC 필름이 갖는 고분자/액정 복합막이 생성되도록 하는 nematic curvilinear aligned phase (NCAP) 방법은 액정 droplets이 서로 연결되었거나 일정 크기로 분포되어 있지 않는 분산 기술에 기본을 두고 있다. 이런 방법으로 제조된 PDLC 필름을 때때로 NCAP 필름이라 부르며 높은 contrast ratio를 나타내는 것으로 알려져 있다.^{6,7}

이러한 PDLC 소재의 장점으로는 다른 액정 표시 장치 (liquid crystal display, LCD)와 비교할 때 편광판의 사용이 없기 때문에 투과 광량이 다른 편광판 소재보다 커서 훨씬 휘도가 좋으며, 액정의 배향을 유도해야 하는 까다로운 과정이 없기 때문에 제조 과정이 비교적 간단하다는 점이 있고 대형판으로도 제조가 가능하여, 광 조절용 창, 대형 액정 디스플레이, 광 차단 장치 등 다양한 응용 가능성을 보여주고 있다.^{2,6}

초창기 NCAP 방법은 수용성 고분자 용액에 네마틱 액정을 분산시켜 전도성 투명판 위에 casting한 뒤 물을 증발시키고 다시 한층의 전도성 투명판을 적층하여 PDLC 필름을 제조하는 방법이었다. 그러나 이것은 현재 많이 사용되고 있는 twisted nematic (TN)이나 supertwisted nematic (STN) 모드를 이용하는 LCD의 경우보다 비교적 구동전압이 높은 것이 문제점이었다. 따라서 NCAP 필름에 사용되는 고분자는 매트릭스로서의 역할뿐만 아니라 동시에 수분산된 액정의 분산 안정성을 향상시켜야만 한다. 분산 안정성이 나쁘면 최종 형성되는 액정 droplets의 크기와 형태의 분포가 불균일하게 되어 NCAP 필름의 구동전압이 상승하며 contrast ratio가 낮아지는 등, 전기 광학적 특성이 저하되는 것을 초래하기 때문이다. 이러한 분산 안정성은 고분자 매트릭스와 액정 droplet간의 계면에서 상호작용에 기인하여 액정의 배향에 중요한 역할을 하는 것으로 보고되어지고 있으며, 특히 고분자 매트릭스의 특성은 분산된 액정의 크기나 형태와 함께 매우 중요한 인자라고 할 수 있

다.^{8,9}

따라서, 본 연구에서는 NCAP 필름제조에 적용하기 위한 매트릭스로서 친수성인 acrylamide의 일부에 소수성인 styrene, methyl methacrylate를 공중합하는 방법을 통하여 소수성을 도입하였고, 소수성인 액정 표면에 이들 소수성 사슬들이 흡착되게 함으로써 그것의 분산성과 분산된 액정의 안정성을 조사하였다.

실 험

시약 및 공중합체의 합성. 소수성 단량체인 styrene (St)과 methyl methacrylate (MMA)는 Junsei Chem. Co. 제품을 사용하였으며, 친수성 단량체로는 acrylamide (AAm)를 Aldrich Co.로부터 제공받은 것을 사용하였다. 100 mL 플라스크에 환류장치와 stirring 장치를 설치한 다음 acrylamide 5 g과 St 또는 MMA의 농도를 14, 17, 20 wt%로 맞추어 dioxane 용액 26 mL중에서 라디칼 중합하여 랜덤 공중합체 P(AAm-co-St)와 P(AAm-co-MMA)를 각각 합성하였다. 중합반응의 개시제로는 azo-bis-isobutyronitrile (AIBN)의 농도를 2 wt%로 사용하였으며, 질소분위기 하에서 반응온도를 60 °C로 유지하였다. 반응이 끝난 후 원심분리기를 이용하여 acetone으로 여러 번 세척한 후 진공건조기에 2일 동안 건조시켜서 사용하였으며, 본 실험의 반응경로는 Fig. 1에 나타내었다. 합성된 공중합체는 300 MHz ¹H-NMR과 FT-IR을 이용하여 확인하였으며, 공중합체의 조성은 원소분석기 (EA)를 사용하여 acrylamide의 질소 (N)함량으로부터 조사하여 Table 1에 나타내었다.¹⁰ 액정은 저분자량의 nematic 액정 혼합물인 E-7

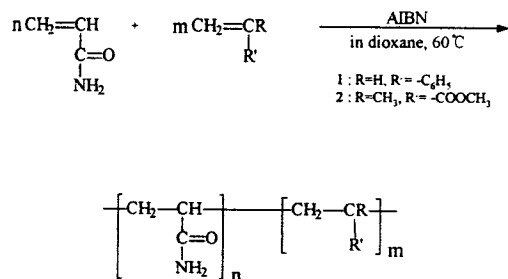


Figure 1. Synthesis of copolymers.

Table 1. Contact Angle Data and Copolymer Composition for Polymer Films

	copolymer composition ^a (wt%)		content of N (%)	contact angle (°)
	(AAm)	(hydrophobic polymer)		
P(AAm-co-St)	82.38	17.62	15.0	20
	81.16	18.84	14.7	15
	79.92	20.08	14.4	13
P(AAm-co-MMA)	82.45	17.55	15.2	23
	80.77	19.23	14.7	19
	79.80	20.20	14.5	18
PS	0	100		8
PMMA	0	100		10

^a Determined by elemental analysis (EA).

(Merck Co.)을 구입하여 그대로 사용하였다.

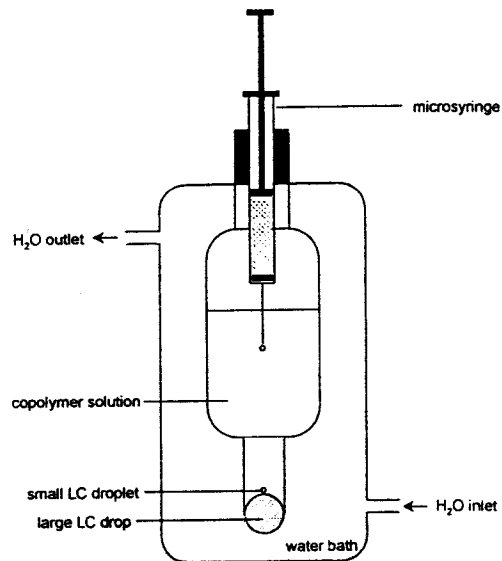
점도 및 점축각 측정. Acrylamide homopolymer (PAAm)와 공중합체를 6 wt% NaCl 수용액에서 공중합체의 농도에 따른 환원점도를 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정하였다. 여기에서 acrylamide에 소량 함유된 acrylic acid의 polyelectrolyte를 제거하기 위해 NaCl 수용액을 사용하였다.¹¹

액정과과의 상용성을 조사하기 위한 점축각의 측정은 acrylamide 공중합체들을 1.2 wt% 수용액으로 만든 다음 slide glass 위에 도포시켜 건조시킨 후 사용하였다. 이렇게 만들어진 공중합체 필름 위에 액정을 떨어뜨려 Goniometer (Model 10000115, Ramo-Hart, Inc.)를 사용하여 측정하였다.

계면장력 측정. 두 액상사이의 분산 안정성을 검토하기 위한 방법으로 Adamson의 drop weight 방법을¹² 이용하였으며, 공중합체를 0~0.7 wt% 수용액으로 만들고, 그 안에 미세주사기를 이용하여 액정을 주입하여 수분산된 droplet을 형성시킨 후 (약 5분 동안 평형이 유지된 후) 아래의 식을¹³ 이용하여 계면장력을 측정하였다.

$$\gamma = \frac{V \cdot (d_{LC} - d_{sol'n}) \cdot g \cdot F}{R} \quad (1)$$

여기에서 V 는 액정 droplet의 부피, d_{LC} , $d_{sol'n}$ 은 각각 액정과 고분자 수용액의 밀도이고, g 는 중력가속도, R 은 주사기 tip의 반지름이며, F 는 standard

**Figure 2.** Schematic drawing of glass cell used for coalescence time measurement.

table에¹² 의한 보정계수이다.

Coalescence Time 및 Sedimented Layer Thickness 측정. 수분산된 액정 droplets의 안정성은 oil-in-water dispersion system에서 사용하고 있는 coalescence 경향으로 조사하였다. Fig. 2와 같이 합성된 공중합체 수용액이 채워져 있는 특별히 고안된 glass cell의 바닥에 구형의 액정 상을 위치하게 하고 그 위에 작은 액정 droplet을 놓아 두 액정이 합체되는 시간으로 안정성을 관찰하였다.

Droplet 자체의 안정성을 조사하기 위하여 March와 Napper의 방법을¹⁴ 적용하여 액정 droplet이 시간에 따라 가라앉아 액정 층의 두께가 증가하는 sedimentation 경향을 비교하는 방법으로 안정성을 논하였다. 합성한 공중합체를 0.7, 15 wt% 수용액으로 만들어 바이알에 넣은 후 액정을 1.4 wt% 첨가하여 1분 동안 shaking 장치로 분산시켜 항온조에 고정하여 catheto meter (Gaertner Sci. Co.)로 creaming 상태에서 시간에 따른 LC의 sedimentation layer의 두께변화를 관찰하였다.

NCAP 필름의 제조 및 전기 광학적 특성. 합성한 공중합체 P(AAm-co-St, 80:20)를 15 wt% 수용액으로 제조한 후 액정 (E-7)의 농도를 공중합체에 대

해 60 wt% 첨가하여 UV-Turrey Model TU 5/6 emulsifier를 이용하여 2500 rpm에서 5분 동안 분산시켰다. 제조된 혼합물을 24시간 동안 degassing 한 다음 indium-tin-oxide (ITO) glass 위에서 두께 조절이 가능한 applicator를 이용하여 도포시킨 후 48시간 동안 건조시켜 두께가 10 μm 인 NCAP 필름을 제조하였다. NCAP 필름의 전기 광학적 특성을 조사하기 위하여 사용된 조사 투과광의 파장은 632.8 nm의 He-Ne laser로 출력이 0.5 mW이며, NCAP 필름에 조사되기 전에 광의 세기를 조절하기 위한 1차 필터와 통과된 레이저광의 산란에 의한 non-linear elastic light를 제거하기 위해 2차 필터를 설치하였다. 최종적으로 photo-diode에 의해 투과된 빛의 세기 변화는 전류의 변화로 바뀌고 A/D convertor를 통하여 PC로 입력되도록 하였다. 투과도는 photo-diode에 전혀 빛이 닿지 않을 때를 0으로 하고, 필름이 들어있지 않는 두장의 ITO glass를 통과한 빛이 닿았을 때의 투과도를 100으로 하였다.

결과 및 고찰

공중합체의 특성. Fig. 3에서 나타낸 것과 같이 PAAm의 경우 농도가 증가함에 따라 환원점도가 직선적으로 증가하는 반면, 공중합체 P(AAm-co-St)는 농도가 증가함에 따라 비직선적으로 증가함을 알 수 있다. 이것은 용해된 공중합체 분자 사이에 inter-혹은 intra-molecular interaction이 있을 때 보여지는 현상으로서 소수성 사슬이 포함되어 있는 친수성 고분자에서 고분자의 농도가 증가함에 따라 소수성 사슬들간의 회합 (association) 현상이 나타나며, 비교적 높은 농도에서는 intermolecular interaction이 intramolecular interaction보다 우선한다고 보고되어져 있다.¹¹ 따라서 낮은 농도에서는 불규칙하게 분포된 소수성 사슬들이 공중합체내에서 interaction이 발생하지만 일정농도 이상에서는 인접한 공중합체의 같은 성질을 가진 소수성 사슬들 사이에 interaction이 일어난다. 그러므로 공중합체 P(AAm-co-St)의 농도가 0.46 wt%에서 환원점도의 임계점이 나타난 것을 확인할 수 있었다.

공중합체의 상용성. Nematic 액정 혼합물인 E-7은 4-cyano-4'-alkyl biphenyl이 주성분으로 구성되

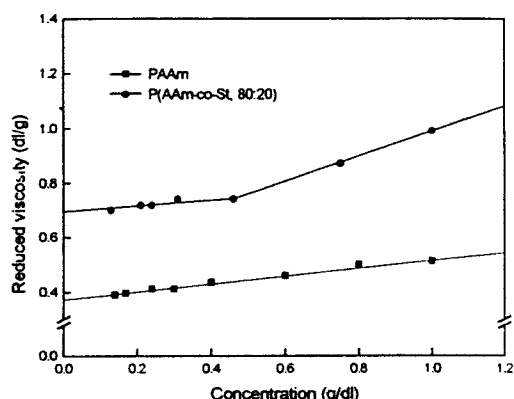


Figure 3. Reduced viscosity of polymer in aqueous NaCl (6 wt%) solution as a function of polymer concentration at 25 $^{\circ}\text{C}$.

어 있어 물에 대한 용해도가 매우 낮으며, 또한 점도가 높고 상온에서는 nematic ordered structure를 가지기 때문에 액정의 수분산을 위해서는 액정의 분산 안정성을 높일 수 있는 분산제의 사용이 필수적이라 할 수 있다. 두 액상사이의 분산 안정성을 측정하는 방법중 한 방법인 계면장력의 변화를 조사하였다. 고분자 수용액에 의해 둘러싸인 액정 droplet과 의 경계면에서의 계면장력은 고분자의 화학적 성질, 조성, 농도 및 표면특성에 큰 영향을 받게 된다. Fig. 4에서 보면 합성된 공중합체 P(AAm-co-St), P(AAm-co-MMA)들은 소수성 사슬의 도입으로 계면장력을 증가시키지만, PAAm은 농도변화에 따라 계면장력의 변화가 거의 없음을 알 수 있었다. 특히 St이 공중합된 공중합체 P(AAm-co-St)는 공중합체 P(AAm-co-MMA)보다 우수한 증가효과가 나타났으며, 이 결과로부터 공중합체의 소수성이 클수록 사슬들이 액정 droplet에 흡착되는 경향이 크기 때문에 상용성이 증가되어 계면장력을 증가시키는 것으로 해석된다. 또한 이런 상용성은 접촉각의 측정에 의해서도 알 수 있는데, 합성된 공중합체의 얇은 필름 위에서 측정된 액정과 의 접촉각은 Table 1에서 나타낸 것과 같이 공중합체내 소수성 농도가 증가할수록 그 값이 작아지는 것을 확인하였다. 이는 액정이 공중합체 필름에 대한 젖음성이 좋아지기 때문인데 소수성의 증가가 액정과 의 상용성을 증가시킨다고 볼 수 있다. 또한 공중합체 P(AAm-co-St)가 공중합체

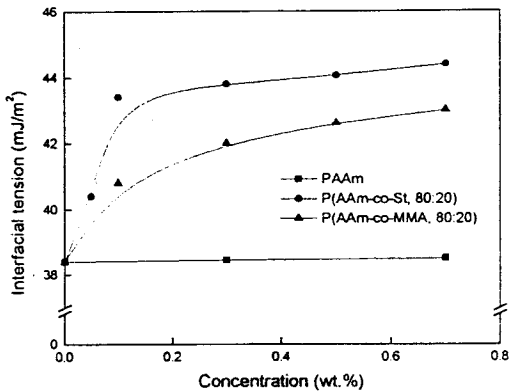


Figure 4. Effect of aqueous polymer concentration on interfacial tension between aqueous polymer and LC droplet, measured at 25 °C.

P(AAm-co-MMA)보다 더 작은 값이 나타났다. 이것은 공중합체 P(AAm-co-St)가 수용액 상태에서 액정의 분산성과 안정성을 더욱 향상시킬 수 있음을 시사해준다.^{8,16}

액정 Droplet의 안정성 및 전기 광학적 특성. 친수성 고분자 수용액내에 분산된 액정 droplets는 더 작은 표면적을 가지기 위해 큰 부피의 droplet으로 합쳐지게 된다. 그러므로 액정 droplet은 공중합체의 소수성 사슬이 액정 표면에 흡착되어 평형상태에 도달하는 충분한 시간을 필요로 한다. Fig. 5에서 살펴보면 공중합체의 소수성 사슬이 많아질수록 coalescence time이 길어지며, Fig. 6에서는 공중합체 P(AAm-co-St)가 공중합체 P(AAm-co-MMA)보다 상대적으로 긴 coalescence time을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 공중합체 농도가 증가함에 따라 분산된 액정 droplets의 크기가 작아지며, 농도가 4 wt% 이상에서는 droplets의 크기가 크게 변하지 않았다. 공중합체 농도의 증가는 상대적으로 액정표면에 흡착되어질 수 있는 소수성 사슬이 많아지는 것을 의미하여 수용액에 대한 액정의 용해도가 증가했다는 것을 알 수 있다. 또한 이것은 수용액에 분산된 액정의 안정성이 4 wt% 이상의 농도에서 흡착되는 소수성 사슬들이 평형상태에 도달하게 되므로 그 이상의 농도에서는 크기변화가 크게 나타나지 않았다. Fig. 8의 SEM 사진에서도 알 수 있듯이 공중합체 P(AAm-co-St)가 P(AAm-co-MMA)보다 평균 droplets의 크기가 상

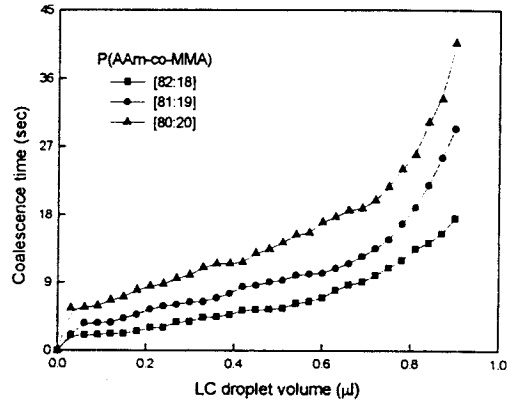


Figure 5. Coalescence time as a function of LC droplet volume in the different P(AAm-co-MMA) aqueous solutions made with 0.7 wt% P(AAm-co-MMA) concentration.

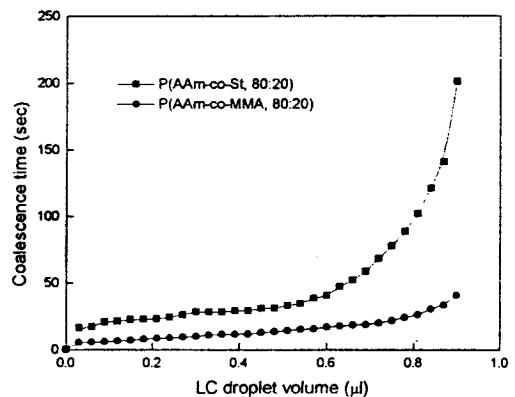


Figure 6. Coalescence time as a function of LC droplet volume in P(AAm-co-St) and P(AAm-co-MMA) aqueous solution made with 0.7 wt% copolymer concentration.

대적으로 더 작다는 것을 알 수 있으며, 크기분포 (size distribution)도 또한 일정하게 나타나 액정의 분산성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 9에서는 공중합체 P(AAm-co-St)의 농도가 0.7 wt%일 때 분산시킨 후 처음 10분 동안에는 두께가 1.4 mm까지 급속히 증가한 다음 곧 안정화되어지고, 15 wt%에서는 수시간이 지난 후에도 sedimentation이 전혀 일어나지 않았다. 이것은 sedimentation 동안에 액정 droplets이 수용액 내에 고루 분산되어 입체적으로 안정화됨으로서 가라앉은 액

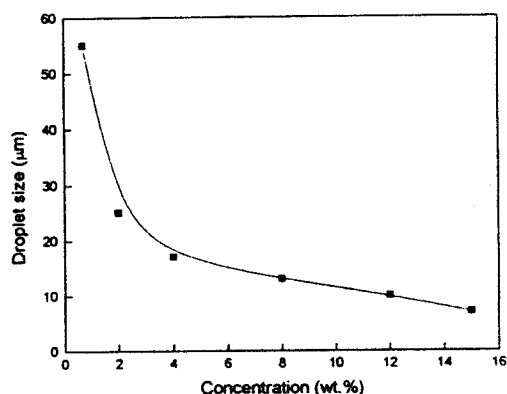


Figure 7. Effect of aqueous P(AAm-co-St, 80:20) concentration on average LC droplet size at 25 °C. [LC]=1.4 wt%.

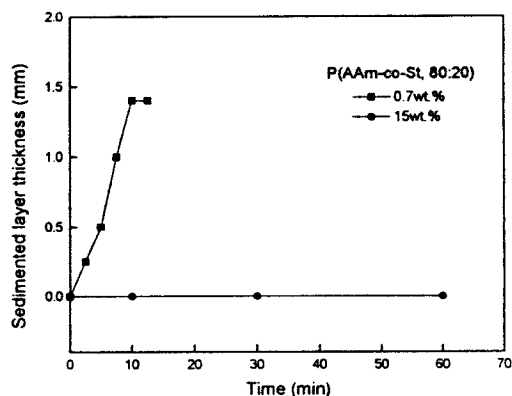
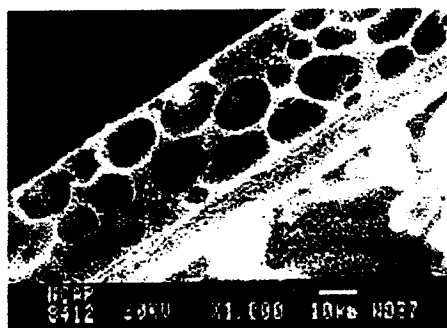
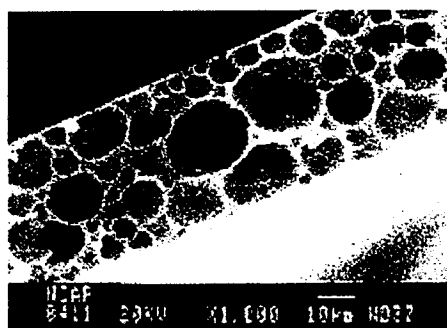


Figure 9. Thickness change of sedimented LC droplet layer as a function of time for LC-in-water dispersion stabilized by copolymer. [LC]=1.4 wt%.



(a)



(b)

Figure 8. SEM microphotos of NCAP composite films on the base of copolymers. (a) P(AAm-co-St, 80:20) and (b) P(AAm-co-MMA, 80:20); The composite films were fractured in liquid nitrogen and then the LC was extracted with hexane at 25 °C.

정이 없음을 의미한다. Sedimentation이 일어나지 않고 처음 상태로 액정 droplet이 유지되는 성질은

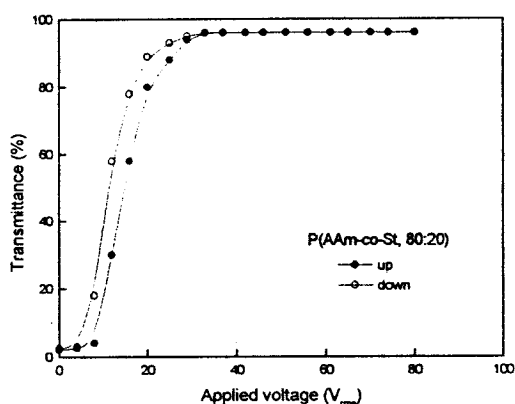


Figure 10. Dependence of electrooptical properties of NCAP system on applied voltage.

NCAP 필름을 제조할 때 필수적인 조건이다. 왜냐하면 NCAP 필름의 제조할 때 건조를 통해 수분을 제거하게 되는데 이때 공중합체 수용액내에서 그 어떤 sedimentation도 일어나지 않아야 하기 때문이다. 또한, NCAP 필름에 있어서 액정 droplets의 크기분포는 적어야 하며, 특히 2~4 μm에서 최고의 성능을 발휘하는 것으로 알려져 있다.² 그러므로 이 공중합체의 농도를 적절히 조절하면 액정 droplets의 크기를 조절할 수 있기 때문에 P(AAm-co-St) 수용성 공중합체의 응용은 NCAP 필름을 제조하는데 있어 매트릭스뿐만 아니라 분산체로서도 좋은 재료라 사료된다.

Fig. 10은 본 실험에서 제조된, P(AAm-co-St)

(80:20) NCAP 필름의 전기 광학적 특성을 나타내었으며, 구동전압과 이력현상(hysteresis)이 각각 $13 V_{rms}$, $3 V_{rms}$ 로 나타났으며, contrast ratio는 48로서 우수한 NCAP 필름의 제조가 가능하였다.

결 론

소수성 단량체를 공중합시킨 수용성 acrylamide 공중합체에 의한 액정 droplets의 분산성과 안정성을 조사한 결과, 수용성 공중합체의 소수성 사슬이 증가할수록 액정 droplet의 표면에서 우선적인 흡착현상이 일어나 계면장력이 증가하였으며, 또한 공중합체의 농도변화에 따라 수분산된 액정 droplets의 크기를 조절 가능하게 함으로서 매우 안정한 LC-in-water dispersion의 제조가 가능하였다.

특히 본 연구에서 합성한 공중합체 가운데 공중합체 P(AAm-co-St)가 공중합체 P(AAm-co-MMA)보다 분산 안정성이 우수하였으며, 이러한 조건에서 고분자상과 액정 droplet상으로 구성된 시스템을 응용하여 구동전압 및 이력현상이 감소된 우수한 NCAP 필름의 제조가 가능하였다.

참 고 문 헌

1. J. L. Fergason, *SID (Society for Information Displays)*

- Int. Symp. Dig. Tech. Paper*, **16**, 68 (1985).
2. P. S. Drzaic, *J. Appl. Phys.*, **60**, 2142 (1986).
3. J. W. Doane, *MRS Bull.*, **Jan.**, 22 (1991).
4. H. Ono and N. Kawatsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 6268 (1994).
5. J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **157**, 427 (1988).
6. H. S. Kitzerow, *Liq. Cryst.*, **16**, 1 (1994).
7. D. Coates, *Displays*, **14**, 94 (1993).
8. N. Kawatsuki and H. Ono, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 911 (1995).
9. T. Tadros and B. Vincent, "Encyclopedia of Emulsion Technology", ed. by P. Becher, vol. 1, chap. 3, Dekker, New York, 1982.
10. A. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 119 (1998).
11. E. Glass, "Polymers in Aqueous Media", ACS, Washington, 1989.
12. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surface", 5th ed., Wiley, New York, 1990.
13. M. K. Sharma and S. N. Srivastava, *Colloid Polym. Sci.*, **255**, 45 (1977).
14. G. C. March and D. H. Napper, *J. Colloid Interface Sci.*, **61**, 383 (1977).
15. S. J. Park and M. Brendlé, *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 336 (1997).
16. Y. Ji, J. R. Kelly, and J. L. West, *Liq. Cryst.*, **14**, 1885 (1993).