

FTIR을 이용한 반응성 액정 혼합물의 분자 배열 연구

배진우 · 송기국[†]

경희대학교 정보전자신소재공학과 영상정보소재기술연구센터
(2015년 5월 1일 접수, 2015년 6월 1일 수정, 2015년 6월 3일 채택)

FTIR Spectroscopic Studies of Molecular Arrangements of Reactive Mesogen Mixtures

Jin Woo Bae and Kigook Song[†]

Department of Advanced Materials Engineering for Information and Electronics,
Materials Research Center for Information Display, Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 446-701, Korea

(Received May 1, 2015; Revised June 1, 2015; Accepted June 3, 2015)

초록: 반응성 액정을 반응기가 없고 크기가 작은 다른 액정과 섞어 액정 혼합물을 만들었을 때, 액정에서 액체상으로 변화하는 전이온도가 낮아지는 현상은 크기가 작은 액정이 반응성 액정의 규칙적 배열을 방해하여 액정상의 형성을 지연시키는 불순물로 작용하기 때문이다. 반응성 액정을 포함한 두 개의 네마틱 액정 혼합물은 하나의 네마틱 상을 보였으며, 액정 혼합물을 경화하면 반응성 액정이 네트워크를 형성하여 액체상으로 변하는 전이온도를 넘어서도 온도에 영향을 받지 않고 액정의 배열 방향을 일정하게 유지하였다. 액정 혼합물에 섞여 있는 반응기가 없는 작은 액정은 네트워크를 형성한 반응성 액정과 π - π interaction을 통하여 반응성 액정이 배열된 방향으로 동일하게 배열되었다.

Abstract: Mixtures of a reactive mesogen with a small size liquid crystal (LC) exhibit a depression of transition temperature from LC to liquid phase. Since small LC molecules impede the formation of regular arrangement of reactive mesogen molecules, they behave like impurities which retard the formation of the LC phase. By curing the LC mixture, which shows a uniform nematic LC phase, a network structure is formed with the reactive mesogen, and the arrangement of LC molecules are maintained over the transition temperature from LC to liquid phase. The small LC molecules in the LC mixture maintain the same molecular arrangement with the reactive mesogen molecule through π - π interactions.

Keywords: reactive mesogen, LC mixtures, LC alignment, FTIR.

서 론

대표적 평판디스플레이인 liquid crystal display(LCD)에는 휘도와 시야각을 보정하기 위하여 다양한 보상필름들이 포함되어 있는데, 기존의 보상필름은 고분자 필름을 연신하여 필름의 복굴절을 제어하는 방법으로 제조하여 왔다. 하지만, 이러한 고분자 광학필름은 보호층이나 점착제 등과 같이 사용되기 때문에 불필요하게 두께가 증가하게 되고 광학적 효율이 제한되는 등의 문제를 가지고 있어, 이러한 단점을 개선하고자 최근 반응성 액정(reactive mesogen)을 이용한 고기능의 보상필름에 대한 연구에 관심이 모이고 있다. 액체의 유동성과 고체의 규칙성을 동시에 가지는 액정 가운데 분자 말

단에 acrylate 그룹과 같은 반응이 가능한 관능기를 포함하고 있는 반응성 액정을 사용하면, 액정상에서 박막으로 코팅할 수 있고, 박막 내 액정 분자들을 원하는 배향으로 유도한 후 경화시켜 필름으로 제조할 수 있는 장점이 있다.¹⁻⁴ 액정의 고유 특성인 분자들의 배열을 쉽게 유도할 수 있는 장점을 이용할 경우, 반응성 액정을 이용하면 모든 분자의 배열을 특정 방향으로 유도한 상태에서 가교된 네트워크를 가지는 고분자 필름으로 얻을 수 있다. 이와 같이 가교된 액정상으로 대면적의 필름을 제조하는 방법은 액정이 가지는 광학 이방성이나 유전율 등의 특성을 그대로 지니면서 매우 균일한 박막 형태로 기판에 직접 코팅된 형태로 제조할 수 있다. 이와 같은 반응성 액정을 이용한 연구는 일반적인 고분자 필름의 연신에 의한 위상지연 필름과 달리 코팅 방식으로 쉽게 액정층의 두께 조절을 통해서 다양한 위상차를 갖는 액정필름으로 제작할 수 있어 기존의 기능성 필름을 대체하는 새로운

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ksong@khu.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

기술로 여겨지고 있다.⁵⁻⁹

전이온도가 다른 두 종류의 네마틱 액정을 섞어 액정 혼합물을 만들었을 때 혼합물의 열적 특성과 전이온도가 순수한 단일 액정의 경우에 비하여 변화되며, 혼합물 내 액정 조성에 따라 두 액정의 상 분리에 대한 연구가 보고되었다.¹⁰ 본 연구에서는 두 종류의 네마틱 액정이 섞여 액정상을 형성할 때 분자 상태에서 어떠한 배열을 유지하는지와 혼합물 내에서 전이온도에 따른 각 액정 분자들의 배열 변화를 조사하였다. 온도에 영향을 받는 액정 분자들의 배열 상태는 온도가 높아짐에 따라 분자들의 움직임이 활발해져 액정 분자간의 상호작용이 약화되므로, 일정하게 유지되고 있던 분자 배열이 흐트러지기 시작해 점점 불규칙적인 배열로 변하게 된다. 두 개의 서로 다른 네마틱 액정이 섞여 액정 분자간 상호작용에 의하여 하나의 네마틱 액정상을 형성하였을 경우와 반응성 액정과 비반응성 액정을 섞은 상태에서 경화를 하여 고체상의 필름을 형성하였을 경우에 각 액정 분자들의 배열 방향 및 정도 그리고 온도에 따른 혼합물 내 각 액정 분자들의 미세한 배열 변화를 편광 FTIR spectroscopy 방법을 이용하여 조사하였다. 그리고 두 종류의 액정을 혼합하였을 때 나타나는 액정상의 전이온도 변화를 DSC를 이용하여 조사하였으며, 액정이 광반응성 말단기를 가지는 경우 반응기가 액정 분자 양쪽 끝에 있는 경우와 한 쪽에만 붙어 있는 경우를 비교하여 온도에 따른 액정 혼합물의 분자 배열 변화를 설명하였다.

실 험

광반응성 액정 단량체로써 분자의 양쪽 말단에 아크릴레이트 반응기를 포함하는 네마틱 액정인 LC242와 한 쪽 끝에만

아크릴레이트 반응기가 붙어있는 네마틱 액정인 LC101을 독일 BASF사에서 구입하여 사용하였으며, 비반응성 네마틱 액정은 상온에서 액상인 Merck사의 5CB(4-cyano-4'-pentylbiphenyl)를 사용하였다(Figure 1). 액정 혼합물은 LC242에 5CB를 30, 50%, 그리고 70% 농도로 각각 혼합한 후 반응성 액정의 액체상 전이온도를 훨씬 넘는 180 °C에서 1시간 동안 교반해서 균일하게 섞어 제조하였다. 반응성 액정 혼합물에는 광반응성 개시제로 Ciba사의 Irgacure 907을 2 wt% 농도로 혼합하여 UV 광반응을 구현하였다.

20×20 mm 크기로 절단한 0.7 mm 두께의 유리기판을 상온에서 acetone, 증류수, isopropyl alcohol, 그리고 다시 증류수 순서로 세척한 후 건조시켰다. 이렇게 준비된 유리 기판 위에 액정 배향막으로 사용되는 polyimide(PI, Nissan Chemical SE-7492K)를 3000 rpm, 40초 조건으로 스핀 코팅하고 80과 240 °C에서 각각 30분, 1시간 열처리를 하여 이미드화 반응을 유도하였다. PI가 코팅된 기판에 영도벨벳의 레이온 러빙포가 장착된 러빙기를 사용하여 회전속도 1000 rpm, rubbing depth 0.3 mm, stage speed 500cm/min으로 러빙하였다. 2회 러빙 후 5 μm의 spacer를 사용하여 planar LC 셀을 제작하였다. 액정 혼합물은 각각 등방상이 나타나는 액체상 온도에서 모세관 효과를 이용하여 LC 셀 내부로 주입하였으며, 액정 배향 안정화를 위해서 10분간 온도를 유지한 후, Nikon사 Optiphot-2 편광현미경을 이용하여 액정 혼합물의 배열 이미지를 40배의 배율로 관찰하였다.

Differential scanning calorimetry(DSC) 실험은 TA instrument사의 DSC Q100을 사용하였고 질소 분위기 하에서 1 °C/min으로 시료의 온도를 변화시키며 측정하였다. 편광 FTIR 실험은 KRS-5 wire grid 편광판과 Perkin-Elmer System 2000 FTIR spectrometer를 사용하여 4 cm⁻¹ resolution으로 스펙트

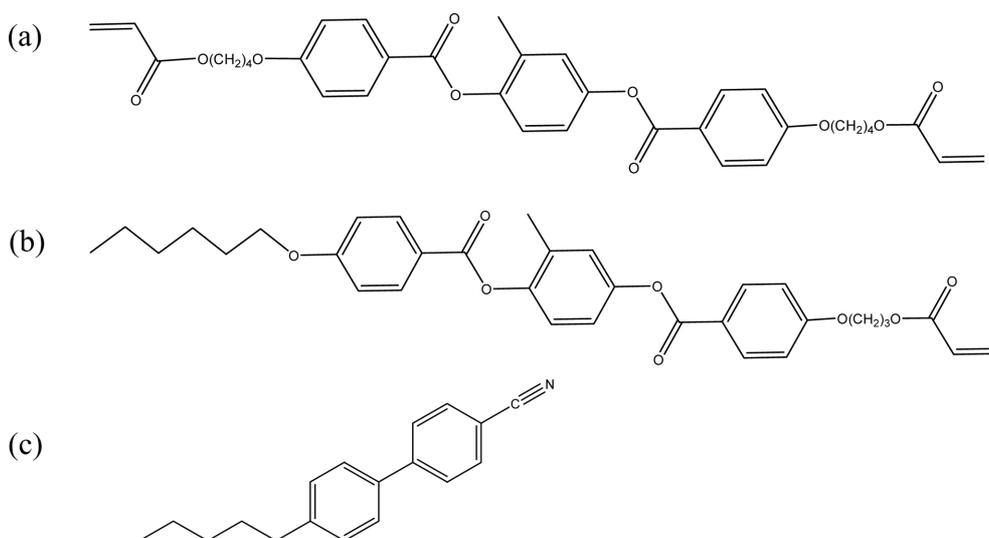


Figure 1. Chemical structures of (a) BASF LC242; (b) BASF LC101; (c) Merck 5CB.

럼을 얻었고, FTIR 실험을 위한 LC242 액정 혼합물 LC 셀은 앞의 유리기판을 이용한 방법 대신 KBr 기판을 이용하여 준비하였다.

결과 및 토론

액정은 액체와 고체의 중간상으로 액체의 유동성과 고체 결정의 규칙성을 동시에 가지는 물질을 의미하는데, 분자 말단에 반응기가 붙어 있어 경화에 의하여 필름으로 만들 수 있는 물질이 반응성 액정이다. 대표적 반응성 액정인 독일 BASF사의 LC242는 상온에서 고체상으로 존재하지만 온도를 78 °C 이상으로 올리면 네마틱 액정으로 상전이가 일어나고 그 후 123 °C에서 액정에서 액체상으로 변이가 일어난다. Figure 2는 반응성 액정인 LC242의 이와 같은 열적 변화를 DSC를 이용하여 측정된 thermogram이다. 처음 구입한 상태의 시료를 가열한 1st heating에서는 두 개의 흡열 피크를 관찰할 수 있는데, 78 °C의 커다란 피크($\Delta H=38.7$ kJ/mol)는 고체 결정에서 액정으로, 123 °C의 작은 피크($\Delta H=2.2$ kJ/mol)는 액정에서 액체로의 상전이가 일어날 때의 엔탈피 변화량을 보여주고 있다. 따라서 78와 123 °C에서 나타난 흡열 피크는 각각 LC242의 T_m (crystal to nematic LC) 전이온도와 T_{ni} (nematic LC to isotropic) 전이온도를 의미하며, 이 온도 구간에서 액정상이 발현되는 것을 보여주는 것이다. 이렇게 DSC heating 실험으로 상 변이가 일어난 LC242 시료를 액체상에서부터 냉각을 시작한 1st cooling에서는 T_{ni} 부근인 120 °C에서 작은 발열 피크가 나타나 등방성의 액체에서 액정상으로 변화한 것을 보여주지만, 액정에서 결정으로 변화하는 발열 피크는 -10 °C까지 냉각하여도 나타나지 않았다. 이것은 액정으로서는 분자량이 큰 LC242가 T_{ni} 부근에서 액체에서 액정상으로 변화한 후, T_m 전이온도인 78 °C에서 다시 결정상으로 변화할 때 냉각속도가 빨라 미처 결정을 형성하지 못하고

서서히 고체상으로 변화하는 것으로 판단된다. 1st cooling 과정에서 미처 결정을 형성하지 못한 LC242 시료를 다시 온도를 올려가며 DSC 측정을 하면(2nd heating) 앞의 1st heating 실험 결과와 마찬가지로 결정에서 액정 그리고 액정에서 액체로 변화하는 두 개의 흡열 피크가 나타나는 것과 더불어 10 °C에서 커다란 발열 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이 발열 피크는 고체상의 LC242가 결정상으로 변화하는 재결정 피크로, 1st cooling 과정에서 결정을 형성하지 못하고 고체상으로 굳어진 LC242가 다시 온도를 올리는 2nd heating 과정에서 annealing 현상에 의해 안정한 구조의 결정상으로 변화하며 열을 방출하는 것이다. 이 LC242 시료를 다시 냉각(2nd cooling)하게 되면 앞의 1st cooling 과정에서 나타난 현상이 반복되는 것을 볼 수 있다. 이러한 DSC 결과로 부터 LC242와 같이 분자량이 큰 반응성 액정 물질은 액정상에서 결정 형태로의 변화가 빠르지 못하여 냉각에 의한 재결정 과정에서는 결정화에 충분한 시간이 필요한 것을 알 수 있다.

Figure 3은 LC242 액정에 상대적으로 분자 크기가 작은 액정인 5CB를 섞어, 두 종류의 네마틱 액정이 섞여 있을 때 액정들의 비율에 따른 DSC 열적 변화를 나타내었다. LC242와 5CB를 123 °C 이상의 액체상에서 각 비율별로 섞은 후 냉각하여 시료를 준비하였다. 순수 LC242 시료의 DSC thermogram에는 78 °C에서 결정상에서 액정으로, 123 °C에서 액정에서 액체상으로 변하는 상 전이 현상이 나타나지만, LC242 시료에 5CB 액정이 섞이게 되면 결정상에서 액정으로 변화하는 T_m 피크는 나타나지 않고, 액정에서 액체상으로 변화하는 피크도 순수 LC242 시료의 T_{ni} 전이온도인 123 °C보다 훨씬 낮은 온도에서 나타나는 것을 볼 수 있다. LC242/5CB 혼합물에서 보여지는 LC242 액정의 T_{ni} 전이온도 강하는 불순물인 5CB의 양이 많아질수록 더 크게 전이온도가 낮아지는 것을 Figure 3에서 볼 수 있다. 이는 네마틱 액정인 5CB가 LC242 분자 사이에 불순물로 섞이면서 LC242 분자들의 규

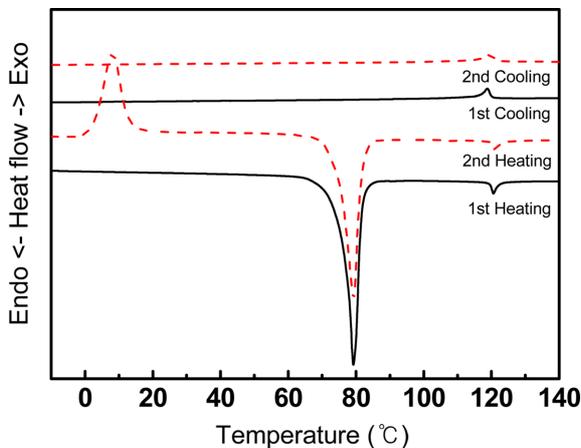


Figure 2. DSC thermograms of LC242.

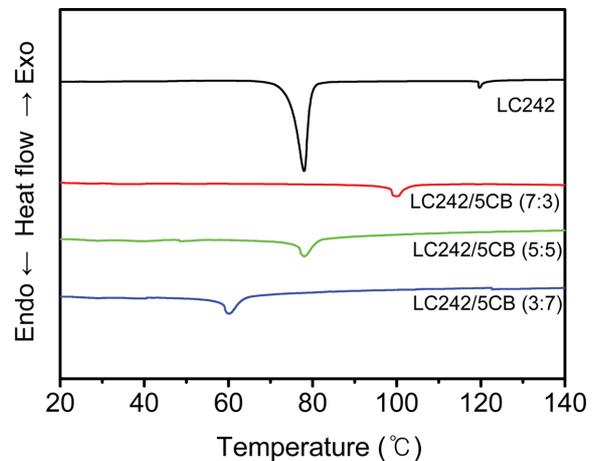


Figure 3. DSC thermograms (2nd heating) of LC242/5CB mixtures.

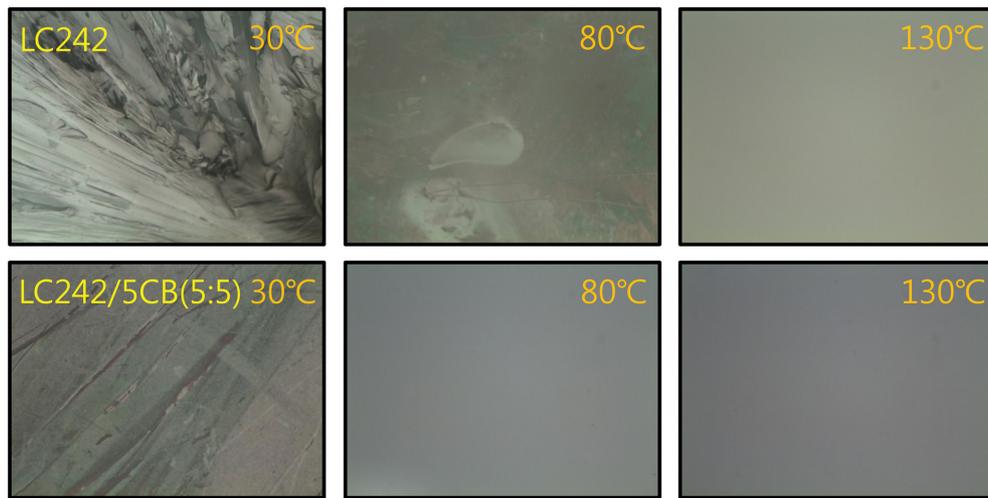


Figure 4. Optical micrographs of LC242 and the LC mixture (LC242/5CB) at various temperatures.

칙적인 배열 형성을 방해하기 때문으로 여겨진다. 결정 형태의 규칙적 구조 형성이 5CB 때문에 방해받게 되는 LC242 분자들은 액체상에서 액정으로 변화할 때, 그리고 고체인 결정상으로 변화할 때 불완전한 결정 형태를 형성하기 때문에, LC242 혼합물을 다시 heating한 DSC 실험에서 T_m 피크는 나타나지 않고 T_m 전이온도가 많이 낮아지는 것이다.¹⁰ 액정 혼합물에서 나타난 이러한 현상은 불순물의 양에 따라 어느점이 강하하는 총괄적 성질로써, 5CB가 LC242/5CB 혼합물에 포함되어 LC242와 분자 상태에서 완전히 섞여 결정 형성을 방해하는 것을 의미하는 것이다.

DSC 실험에서 나타난 순수 LC242와 LC242/5CB 혼합물의 열적 특성은 현미경을 이용한 액정상 이미지 관찰 실험에서도 볼 수 있었다. 온도를 올려가며 현미경으로 관찰한 액정의 상전이 사진을 Figure 4에 나타내었다. 러빙한 PI 배향막이 입혀진 기판으로 액정의 planar 배향을 유도한 LC242 셀과 LC242/5CB 혼합물의 LC 셀을 T_m 전이온도를 넘어 가 열하며 현미경 이미지를 관찰하였다. LC242는 80 °C 이하에서는 고체상의 형상을 보이다가, 80 °C에서 액정상에서만 나타나는 독특한 line disclination이 관찰되었다. 그리고 온도가 T_m 123 °C를 지나 130 °C가 되면 액정에서 등방성의 액체로 변화하여 LC242 분자들이 랜덤하게 배열되므로 전체적으로 균일한 현미경 이미지가 나타나는 것을 볼 수 있다. 하지만, LC242/5CB(5/5) 혼합물에서는 상온에서 액정의 line disclination texture가 관찰되다가 5CB 첨가에 의하여 낮아진 T_m 전이온도보다 높은 80 °C에서는 액체상으로 변한 것을 볼 수 있다.

액정 분자의 장축 방향과 평행한 액정 director를 따라 모든 분자들이 일정하게 배열되어 있는 네마틱 액정상에서도 분자의 미세한 배열 정도는 온도에 따라 영향을 받는다.¹¹⁻¹⁴ 온도가 높아지면 액정 분자들의 움직임이 활발해져 분자간의

상호작용이 약화되고, 결과적으로 분자들의 배열이 액정 director에서 벗어나 흐트러지면 분자 배열 정도가 낮아지게 된다. 온도가 등방상 전이온도 T_m 를 넘어 가면 분자의 움직임은 더 커져 액정 형태를 유지하던 분자간 상호작용 힘을 이겨내게 되므로 액정의 규칙적 배열은 완전히 사라지고 액체상의 랜덤한 분자 배열을 하게 된다. 액정 분자들의 이와 같은 온도에 따른 미세한 배열 변화를 편광 FTIR spectroscopy를 이용하여 조사하였다. LC242 또는 액정 혼합물을 액체상에서 셀에 주입하고 러빙한 PI로 액정의 planar 배향을 유도한 LC 셀의 기판으로 IR 영역에 투명한 KBr을 사용하였다. 편광 FTIR spectroscopy 실험에서는 PI 배향막을 러빙한 방향과 평행하게 편광된 IR beam을 이용하여 러빙 방향을 기준으로 LC 셀을 회전시키며 편광 IR 스펙트럼을 얻었다.

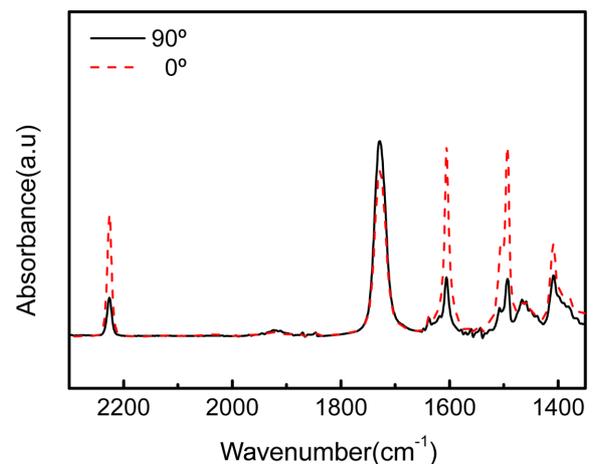


Figure 5. Polarized FTIR spectra of LC242/5CB(5/5) mixture coated on the rubbed PI layer. Solid line (90°): perpendicular to rubbing direction; broken line (0°): parallel to rubbing direction.

Figure 5에 보이는 LC242/5CB(5/5)의 편광 FTIR 스펙트럼에서 LC242의 1764 cm^{-1} 피크는 수직방향 스펙트럼에서 평행방향보다 크게 나타나는데, 이는 C=O 진동운동 transition dipole 방향이 LC242 분자의 장축 방향에 대하여 수직에 가깝기 때문이다. 이와는 반대로 2225 cm^{-1} 에서 나타나는 5CB의 C≡N 진동운동 transition dipole 방향은 5CB 분자의 장축 방향과 일치하므로 평행하게 얻은 편광 IR 스펙트럼에서의 피크 세기가 수직 편광 IR 스펙트럼에서 보다 훨씬 크게 나타나는 것이다. 그러므로 1764 cm^{-1} 피크와 2225 cm^{-1} 피크를 이용하여 액정 혼합물의 편광 IR 스펙트럼을 분석하면 각각 LC242와 5CB 액정 분자들이 배열하고 있는 액정 director 방향을 알아낼 수 있다.

LC242/5CB 혼합물에서 각 액정 분자들의 배열 정도 및 온도에 따른 배열 변화를 조사하기 위하여 편광 FTIR spectroscopy 실험을 수행하였다. 액정 혼합물의 편광 IR 스펙트럼에서 1764 cm^{-1} 피크를 이용하여 LC242 분자 장축에 수직인 방향을, 그리고 2225 cm^{-1} 피크를 이용하여 5CB 분자 장축에 평행한 방향에 관한 정보를 얻었다. 액정들이 planar 배향되어 있는 LC242/5CB(5/5) LC 셀에 대하여 수직으로 입사하는 편광 IR beam을 LC 셀의 러빙 방향과 일치할 때 0° 로 정

의하고, LC 셀을 회전하며 편광 IR 스펙트럼을 얻으면 러빙 방향, 즉 액정 배향을 유도한 방향과 평행으로 배열된 액정 분자들의 양에 관한 정량적 결과를 얻을 수 있다. 액정상변화가 일어나는 각 온도에서 LC 셀을 15° 씩 회전하며 얻은 편광 IR 스펙트럼에서 1764 cm^{-1} LC242 특성피크와 2225 cm^{-1} 5CB 특성피크 세기를 polar plot한 결과를 Figure 6(a)에 나타내었다. LC 셀의 온도가 고체상이거나 액정상태인 30 과 60°C 경우에는 5CB 분자 장축과 평행한 2225 cm^{-1} 진동운동 피크 세기는 러빙 방향과 평행할 때, 즉 0° 에서 가장 크게 나타나다가 러빙 방향과 수직인 방향 90° 까지 피크 세기가 점점 줄어들었으며, 다시 180° 로 갈수록 증가하는 것을 알 수 있다. 마찬가지로 LC242의 배향 방향에 관한 정보를 얻을 수 있는 1764 cm^{-1} 피크는 C=O 진동운동의 transition dipole 방향이 분자의 장축 방향과 수직이기 때문에 러빙 방향과 평행한 0° 에서 C=O 피크 세기가 가장 작게 나타나다가 수직인 90° 까지 피크 세기가 점점 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 액정 혼합물에서도 LC242와 5CB 모두 같이, 액정 배향을 유도한 러빙 방향으로 분자들이 배열하는 것을 의미하는 것이다. 하지만, LC 셀의 온도를 LC242/5CB(5/5) 혼합물의 T_{ni} 전이온도 이상으로 올리면 액정이 등방성의 액체로 변

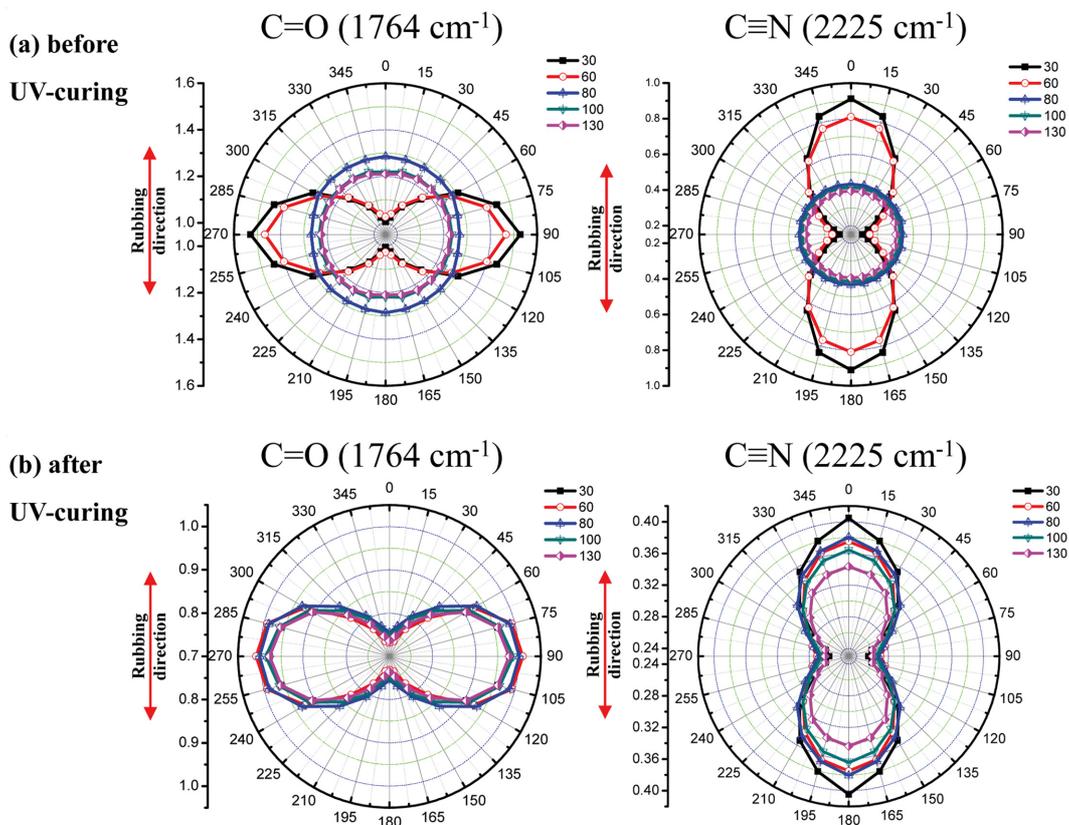


Figure 6. Polar plots of 1764 cm^{-1} and 2225 cm^{-1} peaks of LC242/5CB(5/5) mixtures at different temperatures: (a) Before curing; (b) after photo-curing.

하여 더 이상 러빙 방향을 따른 액정 분자들의 배열이 유지되지 못하고 랜덤한 배열 상태로 변하게 된다. Figure 6(a)의 IR 피크 polar plot에서도 80 °C 이상의 실험 결과는 등방성의 랜덤한 분자 배열을 의미하는 원 모양 plot으로 나타난 것을 볼 수 있다. 이러한 편광 FTIR 실험결과로부터 Figure 3의 DSC 결과에서 설명한 T_{ni} 전이온도의 낮아지는 현상을 확인할 수 있을 뿐만 아니라, 액정 혼합물 내에서 각 액정 분자들이 배열하고 있는 상태에 관한 정보를 얻을 수 있다. 순수 5CB 액정의 경우 T_{ni} 전이온도가 35 °C이므로 60 °C 액정 혼합물 내에서 액체상의 랜덤한 배열을 가져야 하지만, Figure 6(a)의 2225 cm^{-1} 피크에 대한 polar plot을 보면 5CB 분자들이 러빙 방향으로 배열되어 있는 것이 보인다. 그러므로 액정 혼합물 내에서 5CB 분자는 LC242 분자와의 π - π interaction을 통하여 LC242 분자들이 배열되는 방향으로 동일하게 늘어서게 되며, 이를 위하여 LC242와 5CB 두 액정은 하나의 균일한 네마틱 액정상을 형성하는 것을 알 수 있다.

상온에서 하나의 네마틱 상을 보이는 LC242/5CB(5/5) 혼합물을 광경화하면, LC242 분자 양 끝에 acrylate 반응기가 있어 반응이 진행됨에 따라 분자 양 끝이 연결되는 crosslink 구조를 가지게 된다. 그러므로 경화 후에는 LC242 혼합물의 T_{ni} 전이온도를 지나 130 °C까지 온도를 올려도 경화 전과는 다르게 액정 배향의 변화가 거의 없이 러빙 방향으로의 배향을 유지하는 것을 Figure 6(b)의 편광 IR polar plot에서 알 수 있다. 반응기가 없는 5CB는 LC242의 네마틱 액정 배열 내에 섞여서 존재하고 있으므로 LC242가 경화되면 crosslink된 네트워크 내에서 LC242 분자와 동일한 방향으로 배열을 유지하고, 온도를 T_{ni} 전이온도 이상으로 올려도 LC242 분자를 따라 러빙 방향으로 배열을 유지하는 것을 알 수 있다. 하지만, 온도가 올라가면서 LC242 1764 cm^{-1} 피크 세기 변화에 비하여 5CB의 2225 cm^{-1} 피크 세기가 많이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 온도가 올라가면 양 끝이 고정되어 있는 LC242 분자의 네트워크에 섞여 있는 5CB 분자의 움직임이

활발해져 배열의 규칙성이 무너지기 때문인데, 5CB 액정 장축과 평행하게 진동하는 2225 cm^{-1} 피크 세기 자체가 줄어드는 것은 planar하게 배향되어 있던 액정들이 FTIR beam 진행 방향인 수직 방향으로도 움직이기 때문으로 여겨진다.

광반응을 할 수 있는 아크릴레이트 그룹이 분자 한 쪽 끝에만 붙어있는 반응성 액정인 LC101을 이용하여 액정 혼합물 내에서의 액정 배열 변화를 양 끝이 반응하는 LC242와 비교하여 관찰하였다. T_{ni} 전이온도가 146 °C인 LC101에 5CB를 섞으면 LC242 액정 혼합물에서와 동일하게 5CB 액정의 양이 증가함에 따라 T_{ni} 전이온도가 낮아지는데, 이는 LC242 혼합물 경우와 같은 이유에서이다.¹⁰ 경화 전 LC101/5CB 혼합물 내에서 온도에 따른 각 액정 분자들의 배열 변화는 LC242/5CB 혼합물에서의 결과와 동일하였다. 하지만, 광경화를 통하여 반응성 액정을 고정시킨 후 액정 분자들의 움직임을 비교하여 보면, 경화 반응으로 분자의 한 쪽 끝만 연결되는 LC101의 액정 혼합물 내에서 양쪽 끝이 연결되어 네트워크 구조를 가지는 LC242의 액정 혼합물의 경우보다 온도에 따른 분자 배열의 변화가 훨씬 크게 나타났다. T_{ni} 전이온도가 82 °C로 낮아진 LC101과 5CB를 5:5로 섞은 LC101/5CB(5/5) 혼합물을 광경화하여 LC101을 고정시킨 액정 필름의 편광 IR 스펙트럼을 온도에 따라 측정하였다. LC101 액정의 배열 방향을 알 수 있는 1764 cm^{-1} 피크와 5CB 액정 director 방향을 알 수 있는 2225 cm^{-1} 피크의 세기를 15° 씩 편광 IR beam을 회전하며 측정하여, PI 러빙 방향에 대한 편광 IR 방향의 각도로 표시한 polar plot을 Figure 7에 나타내었다. Figure 7의 온도에 따른 polar plot 변화를 보면 광경화로 분자들의 한 쪽 끝이 연결된 LC101 분자들의 배향은 혼합물의 T_{ni} 전이온도 82 °C를 넘어서도 그 상태를 유지하다가 LC101의 T_{ni} 전이온도가 146 °C 이상이 되면 배열 상태가 많이 흐트러지는 것을 알 수 있다. 반면에, LC101 분자들 사이에 π - π interaction을 통하여 섞여 있는 5CB 분자들은 혼합물의 T_{ni} 전이온도 82 °C를 넘으면 분자들이 랜덤한 배열을 가

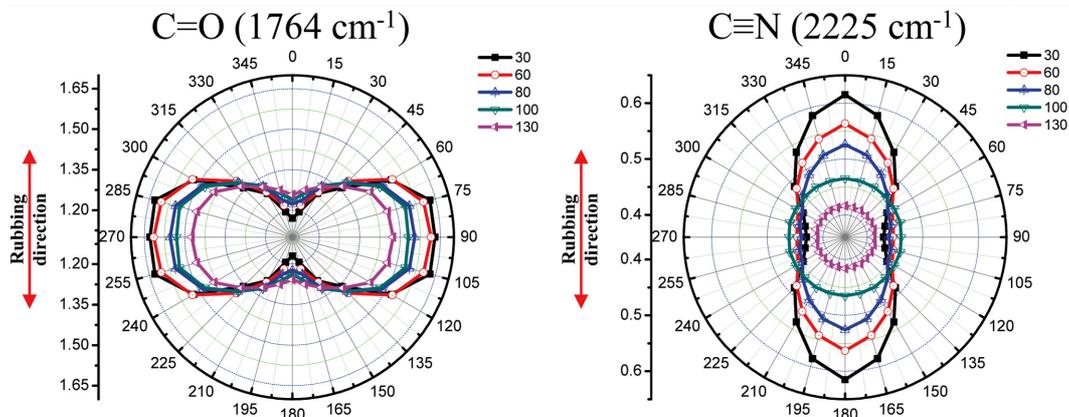


Figure 7. Polar plots of 1764 cm^{-1} and 2225 cm^{-1} peaks of LC101/5CB(5/5) mixtures at different temperatures after photo-curing.

지는 것으로 2225 cm^{-1} 피크의 polar plot에서 나타났다. 온도에 따른 액정들의 배열 변화가 LC242 액정 혼합물 경우보다 훨씬 큰 것을 알 수 있는데, 이것은 LC242 분자가 crosslink 형태로 경화하여 온도를 올렸을 때 배열이 거의 흐트러지지 않는 것에 반해서, LC101의 경우는 한 쪽 끝만 연결되어 반응성 액정이 결시슬 형태로 붙어 있기 때문에 온도가 증가하면 쉽게 움직일 수 있어 분자 배열이 흐트러지는 것이다. LC101과 같이 섞여 있는 5CB는 온도에 따른 반응성 액정의 움직임에 더불어 5CB 분자 자체의 움직임으로 인하여 액정 배열의 규칙성이 많이 흐트러지는데, 경화 후 LC101 분자가 배열 후 유지하고 있음에도 불구하고 LC101/5CB 혼합물의 낮아진 T_{ni} 전이온도 $82\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서 랜덤한 배열을 가지는 것을 알 수 있다.

결 론

광반응성 액정 LC242와 상대적으로 크기가 작은 액정 5CB, 두 액정을 섞어 액정 혼합물을 만들었을 때 혼합물의 열적 특성 변화와 각 액정 분자들의 배열 변화에 대하여 조사하였다. LC242에 5CB 액정이 섞이게 되면 결정상에서 액정으로 변하는 흡열 피크는 DSC 실험에서 관찰되지 않고, 액정에서 액체상으로 변화하는 피크도 순수 LC242의 T_{ni} 전이온도인 $123\text{ }^{\circ}\text{C}$ 보다 훨씬 낮은 온도에서 나타나는 것을 볼 수 있다. 또한 LC242 액정 혼합물에서 5CB 액정의 양이 증가함에 따라 T_{ni} 전이온도가 더 낮아지는데, 이는 5CB 분자가 LC242 분자들의 규칙적 배열을 방해하여 액정상의 형성을 지연시키는 불순물로 작용하기 때문이다. 액정 혼합물의 편광 FTIR 실험에서도 T_{ni} 전이온도가 낮아지는 현상을 확인할 수 있었을 뿐만 아니라, 액정 혼합물 내에서 각 액정들이 배열하고 있는 상태에 관한 정보를 얻을 수 있었다. T_{ni} 전이온도가 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 인 5CB 액정의 경우, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 액정 혼합물 내에서 액체상의 랜덤한 배열을 가지지 않고 러빙 방향으로 분자들이 배열되어 있는 것을 알 수 있다. 이는 액정 혼합물 내에서 5CB 분자는 LC242 분자와의 π - π interaction을 통하여 하나의 균일한 네마틱 액정상을 형성하고, LC242 분자들이 배열되는 방향으로 동일하게 늘어서게 되는 것으로 여겨진다.

하나의 네마틱 상을 보이는 LC242/5CB 혼합물을 광경화하면 LC242 분자 양 끝이 연결되는 네트워크 구조를 가지게 된다. 반응기가 없는 5CB는 LC242의 액정 배열 내에 섞여 있으므로 crosslink된 네트워크 내에서 LC242 분자와 동일한 방향으로 배열을 유지하게 된다. 온도를 T_{ni} 전이온도 이상으로 올려도 crosslink 때문에 움직이지 못하는 LC242 분자를

따라 5CB도 러빙 방향으로 배향을 유지하지만, 온도가 올라가면서 네트워크에 묶여 있지 않고 섞여 있는 5CB 분자의 움직임이 활발해지면서 배열의 규칙성이 조금씩 무너지는 것을 볼 수 있다. 광반응을 할 수 있는 아크릴레이트 그룹이 분자 한 쪽 끝에만 붙어있는 반응성 액정인 LC101을 이용하여 액정 혼합물 내에서의 액정 배열 변화를 양 끝이 반응하는 LC242와 비교하여 관찰하였다. 경화 전 LC101 액정 혼합물 내에서 온도에 따른 각 액정 분자들의 배열 변화는 LC242 액정 혼합물에서의 결과와 동일하였지만, 광경화를 통하여 반응성 액정을 고정시킨 후에는 분자의 한 쪽 끝만 연결되어 있는 LC101 액정 혼합물이 양 쪽 끝이 연결되어 네트워크 구조를 가지는 LC242 액정 혼합물의 경우보다 온도에 따른 분자 배열의 변화가 훨씬 크게 나타났다.

감사의 글: 본 논문은 경희대학교 연구교수 지원사업(KHU-20120344)과 KIST에서 수행한 경희대학교 연구년 지원사업(KHU-20130757)으로 작성되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. Lub, D. J. Broer, R. T. Wegh, E. Peeters, and B. M. I. van der Zande, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **429**, 77 (2005).
2. J. Schirmer and T. Schmidt-Kaler, *Opt. Commun.*, **176**, 313 (2000).
3. S. Hwang, Y. Lim, M. Lee, S. Lee, G. Lee, H. Kang, K. Kim, and H. Choi, *Cur. Appl. Phys.*, **7**, 690 (2007).
4. D. Kwon, Y. Lim, E. Jeon, D. Kim, J. Kim, P. Kumar, M. Lee, and S. Lee, *Cur. Appl. Phys.*, **11**, 725 (2011).
5. L. H. Wu, S. Luo, C. S. Hsu, and S. T. Wu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 5899 (2000).
6. F. Li, F. W. Harris, and S. Z. D. Cheng, *Polymer*, **37**, 5321 (1996).
7. C. D. Hoke, H. Mori, and P. J. Bos, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L642 (1999).
8. Z. Suna, A. Qina, Z. Chena, and Y. Wanga, *Liq. Cryst.*, **37**, 345 (2010).
9. W.-Y. Wu, C.-C. Wang, and A. Y. Fuh, *Opt. Express*, **16**, 17131 (2008).
10. T. Kamal and S.-Y. Park, *Chem. Commun.*, **50**, 2030 (2014).
11. J. Ok and K. Song, *Polym. Korea*, **20**, 1042 (1996).
12. G. Jung, I. Seo, M. Lee, S.-W. Choi, and K. Song, *Polym. Korea*, **34**, 242 (2010).
13. G. Jung, M. Lee, I. Seo, and K. Song, *Polym. Korea*, **35**, 272 (2011).
14. M. Lee, M. Y. Shin, S. H. Kim, and K. Song, *Polym. Korea*, **35**, 493 (2011).