

반응성 액정 혼합물의 조성에 따른 분자 배열 연구

정재현 · 김석현 · 이승혁 · 조민기 · 왕혁식 · 송기국[†]

경희대학교 정보전자신소재공학과, 영상정보소재기술연구센터
(2018년 9월 12일 접수, 2018년 12월 24일 수정, 2018년 12월 28일 채택)

Effects of Composition of Reactive Liquid Crystal Mixture on Molecular Arrangements

Jae Hyun Jung, Seok Hyeon Kim, Seung Hyuk Lee, Min Ki Cho, Hyuck Sik Wang, 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 September 12, 2018; Revised December 24, 2018; Accepted December 28, 2018)

초록: 광반응성 네마틱 액정 LC242(2-methyl-1,4-phenylene bis(4-(((4-(acryloyloxy)butoxy)carbonyl)oxy)benzoate))와 분자 크기가 상대적으로 작은 액정 5CB(4'-pentyl-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile), 분자구조는 액정과 유사하지만 액정이 아닌 PBN(4-phenylbenzotrile)을 이용하여 액정혼합물을 제작하였다. 두 혼합물의 온도에 따른 분자 배열 변화를 편광 FTIR 분광실험을 이용하여 비교 조사하였다. 온도가 증가함에 따라 액정상에서 뿐만 아니라 경화시킨 액정 필름에서도 분자들이 액정 축의 방향은 유지하지만 배열 정도가 감소하였다. 액정성을 띠지 않는 PBN도 액정 5CB와 비슷하게 LC242 액정의 네마틱 배열 사이에 끼어들어 같이 배열이 되며 온도에 따른 움직임도 동일하게 나타났지만, order parameter 값으로 계산한 분자들의 배열 정도는 5CB에 비하여 낮게 나타났다.

Abstract: Polarized FTIR spectroscopy experiments were carried out to investigate the effects of temperature on molecular arrangement of liquid crystal mixtures. Photo-reactive nematic liquid crystal LC242 (2-methyl-1,4-phenylene bis(4-(((4-(acryloyloxy)butoxy)carbonyl)oxy)benzoate)) was compared with a mixture of 5CB (4'-pentyl-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile) having a relatively small molecular size and a mixture of PBN (4-phenylbenzotrile) which is similar in molecular structure but not liquid crystal. As the temperature increased, the orientation of the liquid crystal axes remained the same in the liquid crystal film as well as in the cured liquid crystal film, but the degree of alignment decreased. PBN was interposed between the nematic arrays of LC242 similarly to 5CB, and the movement according to the temperature was the same. However, the order of the PBN molecules calculated by the order parameter value was lower than that of 5CB.

Keywords: reactive liquid crystal, mixtures, LC alignment, FTIR.

서 론

Liquid crystal display(LCD)에는 휘도와 시야각을 보정하기 위한 다양한 보상필름들이 포함되어 있는데, 기존의 보상 필름은 고분자 필름을 연신하여 필름의 복굴절을 제어하는 방법으로 제조한다. 이러한 고분자 광학필름은 보호층이나 점착제 등과 함께 사용되기 때문에 두께가 증가하고 광학적 효율이 제한되는 문제를 가지고 있다. 이러한 단점을 개선하고자 반응성 액정(reactive mesogen)을 이용한 고기능 보상필름에 대한 연구가 대두되고 있다. 액정분자 말단에 acrylate 관

능기를 포함하고 있는 반응성 액정을 사용하면 액정 분자들을 원하는 배향으로 유도한 후 경화시켜 박막으로 제조할 수 있다.¹⁻⁶ 반응성 액정을 이용한 박막은 고분자 필름의 연신에 의한 위상지연 필름과 달리 코팅 방식으로 쉽게 제작할 수 있고, 박막층 두께 조절을 통해 다양한 위상차를 갖는 필름으로 제작할 수 있어 기존의 위상지연 필름을 대체하는 새로운 기술로 여겨지고 있다.⁷⁻¹⁰

편광판을 통해 선편광이 된 적외선을 이용하여 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR)을 측정하면 분자의 배향상태를 확인할 수 있다.^{11,12} 선편광 적외선이 시료 내 분자들의 진동운동에 의해 형성되는 transition dipole 방향과 이루는 각도에 따라서 IR 흡수 피크의 세기가 달라지는 것을 통해 분자의 배열상태를 확인할 수 있다.¹³ 전이온도가 다른

[†]To whom correspondence should be addressed.
ksong@khu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0003-2032-3627
©2019 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

두 종류의 네마틱 액정을 섞어 만든 액정 혼합물뿐만 아니라 액정과 결정성 분자 혼합물의 열적 특성과 전이온도는 순수한 단일 액정의 경우와 다르며, 액정혼합물 내 분자 조성에 따라 두 액정의 상 분리에 대한 연구가 보고되었다.^{14,15}

본 연구에서는 광반응성 네마틱 액정 LC242와 비반응성 액정 5CB를 혼합한 액정-액정 혼합물과 액정 LC242와 액정이 아닌 PBN을 혼합한 액정-비액정의 두 가지 혼합물의 광경화 전후 온도에 따른 각 분자들의 배열변화를 편광 FTIR spectroscopy 방법을 이용하여 조사하였다. 그리고 두 종류의 혼합물에서 나타나는 액정상의 전이온도 변화를 DSC(differential scanning calorimetry)를 이용하여 조사하였다. LC242와 PBN의 액정-비액정 혼합물의 경우 PBN의 함량이 30% 이상이 되면 상온에서 서서히 상 분리가 진행되는데, LC242와 PBN의 FTIR 특성피크를 이용하여 상 분리된 부분의 분자들의 구성 및 배향을 편광 IR imaging spectroscopy 방법을 이용하여 분석하였다.

실 험

분자의 양 말단에 아크릴레이트 반응기를 가지고 있는 네마틱(nematic) 액정인 LC242(2-methyl-1,4-phenylene bis(4-(((4-(acryloyloxy)butoxy)carbonyl)oxy)benzoate))와 비반응성 네마틱 액정인 5CB(4'-penty-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile)는 BASF사에서, 5CB와 구조가 유사하지만 액정성을 갖지 않는 분자인 PBN(4-phenylbenzonitrile)은 Tokyo Chemical Industry에서 구입하여 사용하였다(Figure 1). 배향막으로 사용한 폴리이미드(PI)는 일본 NCK사의 PI7492K를 사용하였으며 KBr 기판에 4000 rpm으로 40초간 스핀 코팅하였다. 액정의 배향을 유도하기 위하여 코팅된 PI를 영도벨벳의 레이온 러빙(rubbing)포가 장착된 러빙기를 사용하여 회전속도 1000 rpm, rubbing depth 0.3 mm, stage speed 500 cm/min으로 PI 필름

을 러빙하였다. 액정 혼합물은 LC242와 5CB 또는 PBN을 7:3 wt%로 섞은 뒤에 두 혼합물의 등방상 온도 높은 온도에서 5분간 교반하여 균일하게 섞은 후 사용하였다. PI 필름이 코팅된 두 기판 사이에 액정이 샌드위치 형태로 들어 있는 셀(cell)을 ball spacer를 사용하여 4.75 μm 두께로 제작하였고, 액정을 두 기판 틈 사이로 모세관 현상을 이용하여 주입하였다. 모세관 현상으로 주입되면서 생성된 액정의 배향을 제거하기 위해 LC셀을 등방상 온도보다 높은 온도에서 5분간 열처리(annealing)하였다.

UV 경화는 초고압 수은등에 365 nm 파장 필터를 이용하여 단파장으로 시료에 50 mW/cm²를 함착 후 액정주입이 완료된 LC셀에 직접 노광하여 수행하였다. 광개시제 Irgacure 184)과 benzophenone을 Sigma-Aldrich에서 구입하여 1:1 비율로 혼합하여 사용하였다.

DSC 실험은 TA instrument의 DSC Q100을 사용하였고 질소 분위기 하에서 5 mg의 시료를 2 °C/min 속도로 온도를 변화시키며 측정하였다. 편광현미경을 이용한 액정의 상 분리 관찰 실험은 Nikon의 Optiphot-2 microscope를 사용하였고, 편광(polarized) FTIR 실험은 KRS-5 wire grid 편광판과 JASCO의 FTIR-6000 spectrometer를 이용하여 4 cm⁻¹ 분해능으로 36번 scan하여 스펙트럼을 얻었다. LC셀 내 배향된 액정의 order parameter는 KBr 위에 코팅된 PI의 러빙방향과 평행하게 편광판을 배치하여 얻은 편광 FTIR 스펙트럼의 C \equiv N(2225 cm⁻¹) 피크 세기(A_{||})와 수직한 방향 편광판으로 얻은 피크 세기(A_⊥)를 사용하여 식 (1)과 같이 계산하여 얻었다.

$$\text{Order parameter } (S) = \frac{A_{\perp} - A_{\parallel}}{A_{\perp} + A_{\parallel}} \quad (1)$$

FTIR 이미징(imaging) 분광실험은 JASCO의 IMV-4000 Imaging System을 이용하였다. 이미징 실험을 위한 FTIR

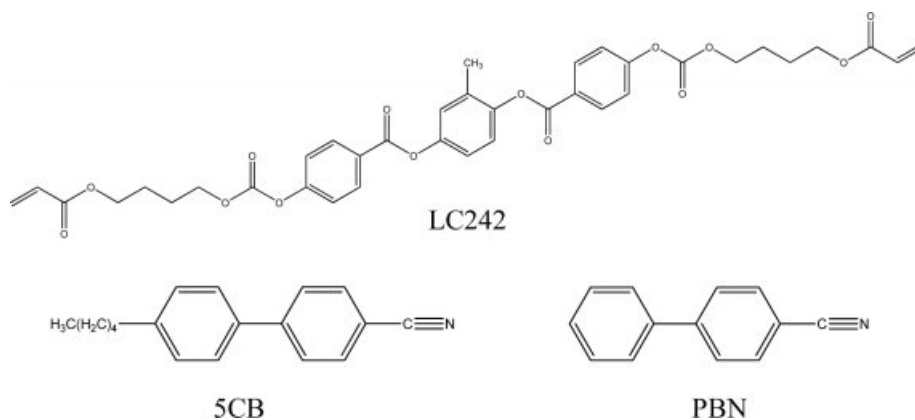


Figure 1. Chemical structures of LC242, 5CB, and PBN.

spectrometer의 검출기로 MCT(mercury cadmium telluride) detector를 액체질소로 냉각하여 500번 스캔한 후 이를 평균하여 IR 이미징 사진을 얻었다.

결과 및 토론

광반응성 네마틱 액정인 LC242에 분자 크기가 상대적으로 작은 비반응성 네마틱 액정 5CB를 섞은 액정-액정 혼합물과 5CB와 분자구조는 유사하지만 액정이 아닌 PBN을 LC242와 섞은 액정-비액정 혼합물의 열적거동을 DSC로 조사하여 Figure 2에 표시하였다. Figure 2(a)에서 보듯 액정-액정(LC24-5CB) 혼합물 DSC thermogram에서 순수 LC242 액정은 결정에서 액정으로 변하는 상전이(crystal-nematic) 온도 T_{cn} 은 80 °C, 액정상에서 등방의 액체상으로 변하는 상전이(nematic-isotropic) 온도 T_{ni} 는 120 °C에서 나타나고, 상온에서 액정상인 순수한 5CB의 nematic-isotropic 전이는 38 °C에서 나왔다. 하지만, 두 물질을 섞은 액정-액정 혼합물에서는 두 액정의 비율에 따라 LC242와 5CB의 T_{ni} 전이온도 사이에서 액정혼합물의 T_{ni} 가 형성되었다. 액정혼합물은 혼합 비율에 무관하게 결정에서 액정으로 변하는 T_{cn} 은 나타나지 않고, 액정상에서 등방성의 액체로 변하는 T_{ni} 는 5CB의 함량에 따라 순수한 LC242의 전이온도보다 낮은 온도에서 나타났다. 액정-액정(LC24-5CB) 혼합물은 조성에 따라 변하는 하나의 T_{ni} 피크를 보여주는데, 이는 두 네마틱 액정 LC242와 5CB가 하나의 액정 상으로 잘 섞이는 것을 보여주는 것이다. 만약 혼합된 두 액정 분자들이 균일하게 섞이지 않고 각각의 도메인을 형성하여 분산된 형태로 존재한다면, DSC thermogram에서 각 액정들의 T_{ni} 피크들이 따로 나타나야 할 것이다.

액정 5CB와 구조는 비슷하지만 액정이 아닌 PBN과 액정 LC242를 혼합한 액정-비액정 혼합물 경우에도 각 분자들의 고유 전이온도는 나타나지 않고, 혼합물 내 PBN의 양이 증가함에 따라 LC242 액정의 T_{ni} 피크가 점점 낮은 온도로 옮

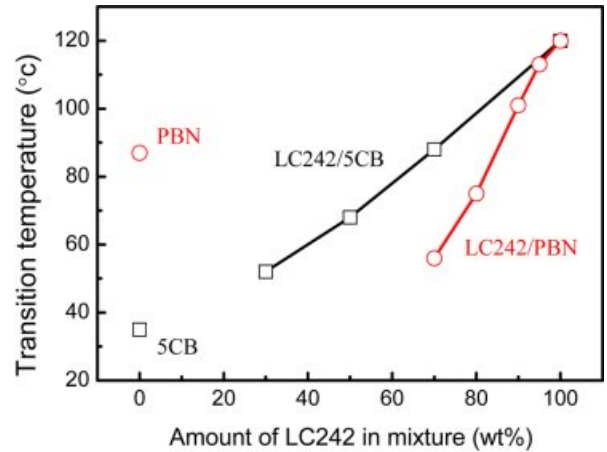


Figure 3. Effect of LC242 amount on T_{ni} transition temperature of LC242 mixtures.

겨가고, PBN의 양이 30%를 넘어서면 상분리된 PBN의 녹는 점이 나타나는 것을 Figure 2(b)에서 확인할 수 있다. 이는 액정-비액정(LC24-PBN) 혼합물에서 비액정인 PBN이 30%까지만 용해되고 상분리하여 존재하기 때문으로 여겨진다. 이러한 액정혼합물의 전이온도 변화 이유는 LC242 액정분자의 규칙적 네마틱 배열에 다른 분자들이 혼합물로 섞여 액정분자의 규칙적 배열을 방해하기 때문이다. 액정상태를 유지하고 있는 LC242에 5CB나 PBN을 첨가하면, 첨가된 분자들이 불순물로 LC242에 섞여 LC242 분자간의 이차결합을 방해하여 LC242 분자가 규칙적 배열 형성하는 것을 어렵게 하므로 순수 LC242 경우보다 더 낮은 온도에서 쉽게 액정 배열이 깨지게 된다. 따라서 5CB나 PBN의 양이 LC242 액정혼합물 내에서 증가함에 따라 액정혼합물의 전이온도 T_{ni} 가 더 낮은 온도에서 나타나는데, 본 논문에서는 이와 같은 현상을 분자적 관점에서 편광 FTIR 실험을 이용하여 관찰하고자 하였다.

LC242에 5CB를 첨가한 액정-액정 혼합물에서 LC242 양

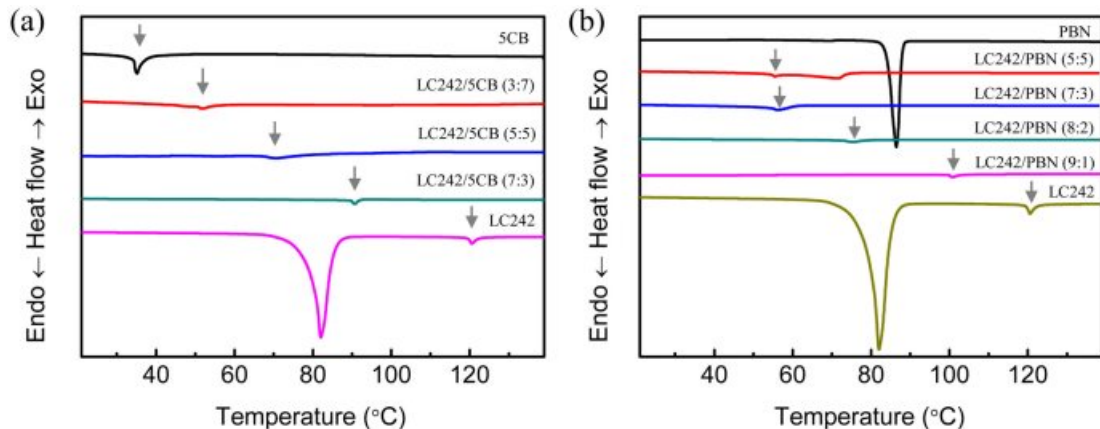


Figure 2. DSC thermogram of LC mixtures: (a) LC242 + 5CB; (b) LC242 + PBN.

에 따라 변화하는 혼합물의 nematic-isotropic 전이 온도 T_{ni} 를 Figure 3에 표시하였다. 순수 LC242의 T_{ni} 120 °C에서부터 시작하여 혼합물 내 5CB 양이 증가함에 따라 T_{ni} 전이온도가 순수 5CB의 전이온도 35 °C에 도달할 때까지 일정하게 낮아지는 것을 보여준다. 반면에, 비액정 PBN을 섞은 액정-비액정 혼합물의 열적거동은 5CB를 섞은 경우와 조금 다르게 나타났는데, 비액정인 PBN의 함량이 30% 이하일 때는 액정-액정 혼합물의 경우와 유사하게 비액정인 PBN의 양이 증가함에 따라 혼합물 T_{ni} 전이온도가 낮은 온도로 옮겨 가는 것을 볼 수 있었지만, 그 변화가 액정-액정 혼합물보다 훨씬 빠르게 나타났다. PBN은 액정성을 띠지 않는 분자이기 때문에 스스로 규칙적 배열을 갖지 못하고, LC242와 섞여서 네마틱 형태의 규칙적 배열을 유지하는 것도 어렵기 때문에 여겨진다. LC242가 이루는 액정 상에 PBN을 첨가하면 LC242의 T_{ni} 가 낮아지는 것은 일부 PBN 분자가 LC242에 섞여 들어가 불순물로 작용하기 때문이다. 하지만, PBN은 액정이 아니기 때문에 액정인 LC242와의 친화도가 5CB에 비하여 상대적으로 떨어지므로, PBN을 30%를 넘게 혼합하면 불순물인 PBN 때문에 LC242 분자들이 더 이상 규칙적인 네마틱 액정 상을 유지하지 못하게 되어 T_{ni} 피크가 나타나지 않는 것이다.

KBr 기판 위에 PI를 코팅한 후 러빙한 FTIR 실험용 셀에

7:3 비율의 액정-액정(LC242-5CB) 혼합물을 주입하여 LC셀을 제조하였다. PI를 러빙한 방향으로 액정들이 배향된 LC셀을 편광 FTIR 분광법을 이용하여 온도별로 그리고 PI 러빙 방향에 대한 각도별로 측정하였다. 액정들이 planar 배향되어 있는 LC셀에 대하여 수직으로 입사하는 편광 FTIR beam이 LC셀의 러빙 방향과 일치할 때를 0°로 정의한 후, LC셀을 회전하며 편광 IR 스펙트럼을 얻으면 러빙방향에 대하여 액정 분자들이 어떻게 배열이 되어 있는지를 정량적으로 알 수 있다. LC셀을 15° 씩 회전하며 얻은 편광 FTIR 스펙트럼에서 LC242 특성피크 1764 cm^{-1} 와 5CB 특성피크 2225 cm^{-1} 세기로 polar plot한 결과를 Figure 4에 나타내었다. LC242의 특성피크로 이용한 C=O(1764 cm^{-1}) 피크는 분자의 장축방향에 약간 수직으로 진동운동을 하며, 5CB의 특성피크로 사용한 C≡N(2225 cm^{-1}) 피크는 분자의 장축방향과 거의 평행으로 진동운동을 하므로 이 두 피크의 세기를 측정하여 각 액정 분자들의 러빙방향에 대한 상대적 배열 방향 및 정도를 알아낼 수 있었다.

Figure 4는 LC242에 5CB를 7:3의 무게비로 혼합한 액정혼합물의 4(a) 경화 전 액정 상태와 4(b) 경화 후 고체 필름 상태에서 측정된 FTIR 특성피크의 polar plot이다. DSC 데이터로 얻은 7:3 액정-액정 혼합물의 T_{ni} 전이온도는 88 °C이므로,

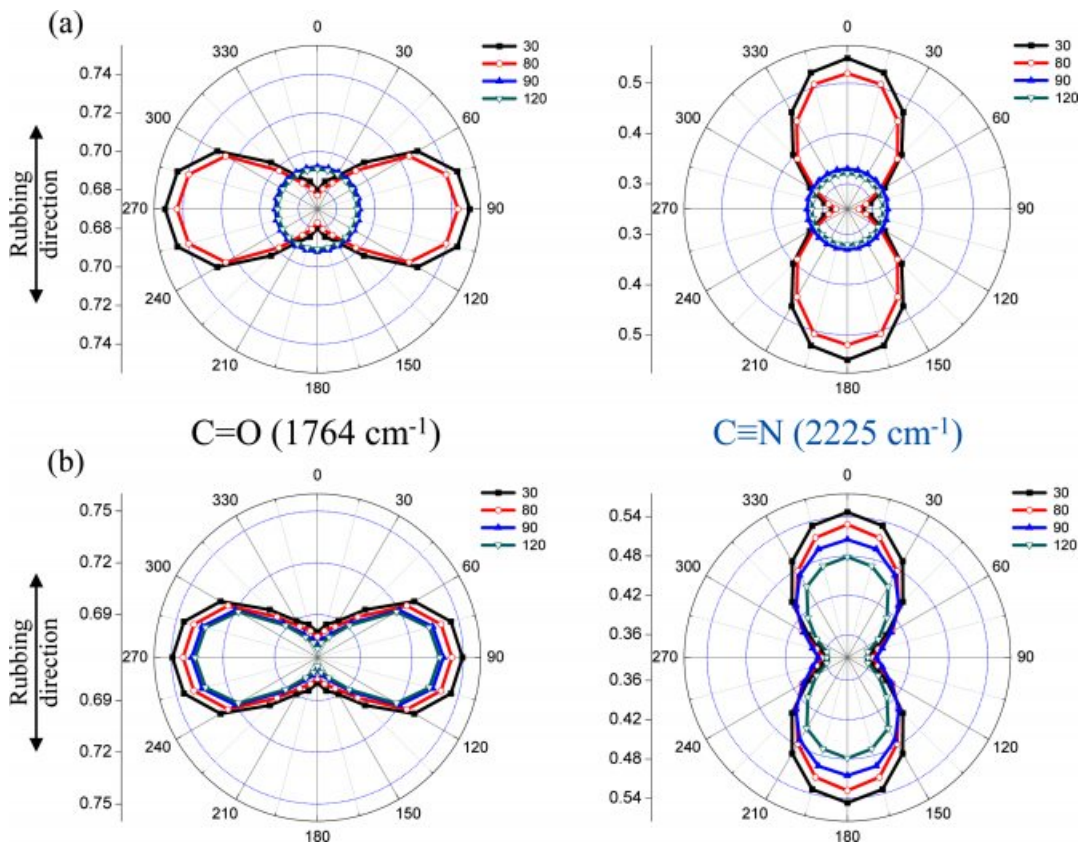


Figure 4. FTIR polar plot of LC cell of PI aligned LC242:5CB (7:3) mixture at different temperatures: (a) before curing; (b) after curing.

Figure 4(a)의 30과 80 °C FTIR 데이터는 혼합물의 전이온도보다 낮은 규칙적 네마틱 배열의 액정상태일 때 얻은 것이고, 90과 120 °C 데이터는 전이온도보다 높아 랜덤 배열의 액체 상태일 때 얻은 것이다. 이에 반하여 Figure 4(b)의 FTIR 데이터는 액정혼합물이 이미 경화된 필름 상태에서 얻은 것이므로 모든 온도에서 액정필름 상태인 경우이다. Figure 4의 C=O(1764 cm⁻¹) 피크는 LC242의 특성피크로 진동방향이 액정분자의 장축방향에 수직이므로, LC242가 러빙방향으로 배열이 되면 그 수직방향인 90°와 270°에서 피크 세기가 크게 나오게 된다. 하지만, 5CB 특성인 C≡N(2225 cm⁻¹) 피크는 진동방향이 분자의 장축방향과 평행하므로, 5CB 액정 축이 러빙방향과 평행한 0°와 180°의 피크가 수직방향 피크들보다 세기가 크게 나타난다. 그러므로 경화 전 액정상태인 Figure 4(a)의 1764과 2225 cm⁻¹ 피크 polar plot에서 30과 80 °C 데이터를 보면 두 액정 모두 러빙방향과 평행하게 액정 축이 배열되어 있는 것을 알 수 있다.

액정혼합물이 T_m 전이온도에 도달하기 전에는 이와 같이 러빙방향과 평행한 배열을 유지하다가 전이온도를 넘어서면 더 이상 러빙방향을 따른 액정 분자들의 배열이 유지되지 못한다. 그러므로 Figure 4(a) C=O(1764 cm⁻¹) 피크 polar plot의 90과 120 °C 데이터에서 피크 세기가 모든 방향으로 똑같은, 즉 LC242 분자 배열이 랜덤한 등방상의 액체로 변한 것을 알 수 있다. 하지만, 액정혼합물이 경화된 필름 상태인 Figure 4(b)에서는 LC242 액정 축이 러빙방향과 평행한 상태를 계속 유지하고 있는 것을 볼 수 있다. 경화된 액정필름의 경우, 온도가 증가함에 따라 LC242의 액정 축 방향은 유지되지만 피크 세기가 약간 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 온도가 증가함에 따라 LC242 분자들의 움직임이 활발해져 러빙방향과 평행한 액정 축에서 조금씩 벗어나기 때문이다. 액정분자의 장축 방향과 평행한 액정 축을 따라 모든 분자들이 일정하게 배열하는 네마틱 액정상에서도 분자의 미세한 배열 정도는 온도에 따라 영향을 받기 때문이다.¹⁶⁻¹⁸ 온도가 높아지면 액정 분자들의 움직임이 활발해져 분자간 상호작용이 약화되고, 결과적으로 분자들의 배열이 액정 축에서 벗어나 흐트러져 액정의 배열 정도가 낮아지게 된다. 온도가 등방상 전이온도 T_m를 넘어 가면 분자의 움직임은 더 커져 액정 형태를 유지하던 분자간 상호작용 힘을 이겨내게 되므로 액정의 규칙적 배열은 완전히 사라지고 액체상의 랜덤한 배열을 하는 것이다.

이와 같이 액정혼합물의 온도에 따른 배열 변화는 LC242에서 뿐만 아니라 5CB에서도 볼 수 있다. Figure 4(a) polar plot에서 5CB 특성인 C≡N(2225 cm⁻¹) 피크는 30, 80 °C에서는 러빙방향과 평행하게 배열된 0°와 180°의 피크세기가 상대적으로 크게 나오는데, 이는 5CB 분자들이 러빙방향과 평행하게 즉, LC242 분자들의 배열과 평행하게 늘어서 있는 것을 의미한다. 순수 5CB의 T_m 전이온도는 38 °C이므로, 5CB

는 80 °C에서는 랜덤한 액체상이어야 한다. 하지만, LC242와 액정혼합물로 존재할 경우에는 5CB 분자들의 이미 액정의 배열 상태를 유지하고 있는 LC242 분자들 사이에서 같이 늘어서 있는 것이다. 그리고 액정혼합물의 T_m 전이온도를 넘으면 Figure 4(a) C≡N(2225 cm⁻¹) 피크의 polar plot에서 보듯이 LC242와 동일하게 5CB 분자들도 랜덤한 배열로 변하는 것을 알 수 있는데, 이것도 액정혼합물 내 LC242의 액정 배열이 먼저 흐트러져 랜덤하게 변하므로 LC242 분자들 사이에 같이 존재하고 있던 5CB 분자들의 배열도 랜덤하게 변하는 것이다.

LC242-5CB 액정혼합물을 광경화하여 액정필름으로 만들면, LC242 분자들이 형성한 네트워크 내에 5CB 분자들이 갇혀서 존재하게 된다. 경화 전 5CB C≡N(2225 cm⁻¹) 피크의 polar plot Figure 4(a)와 경화 후 얻은 Figure 4(b)의 90 °C, 120 °C 데이터를 비교하면 T_m 전이온도를 넘어도 5CB 분자의 배열이 액정필름 내에서 유지되는 것을 볼 수 있다. LC242 분자들이 crosslink 네트워크를 형성하므로 그 사이에 갇혀 존재하는 5CB 분자들은 온도를 올려도 더 이상 빠져 나가지 못하고, 규칙적 배열을 그대로 유지하기 때문이다. 다만 온도가 증가하면 네트워크를 형성한 LC242 움직임도 커지므로, 5CB 분자들의 움직임도 커지게 된다. 네트워크 자체보다 당연히 그 안에 존재하는 분자들의 움직임이 더 크므로, 온도에 따른 분자 배열의 이방성 감소가 5CB에서 더 크게 나타나는 것을 Figure 4(b)에서 볼 수 있다.

LC242에 액정 5CB를 섞은 액정-액정 혼합물 경우와 비교하기 위하여 LC242에 5CB와 구조는 비슷하지만 액정이 아닌 PBN을 7:3으로 섞은 액정-비액정 혼합물 시료를 앞의 실험과 동일하게 조사하였다. Figure 5는 LC242-PBN 액정-비액정 혼합물의 FTIR 데이터를 온도별로 PI 러빙방향에 대하여 polar plot한 것이다. PBN도 5CB와 마찬가지로 분자의 장축방향과 평행한 방향으로 진동운동을 하는 C≡N(2225 cm⁻¹) 피크를 특성피크로 이용해 편광 FTIR 데이터를 분석하였다. 액정-비액정(LC242-PBN) 혼합물에 대한 실험에서도 Figure 4의 액정-액정(LC242-5CB) 혼합물 경우와 비슷하게 액정 상태 또는 액정필름 경우 등 모든 실험 조건에서 동일한 경향의 FTIR 데이터를 얻었다(Figure 5). 액정성을 전혀 띠지 않는 PBN도 액정 5CB와 비슷하게 LC242 액정의 네마틱 배열 사이에 끼어들어 같이 배열이 되며 온도에 따른 움직임도 5CB와 동일하게 나타났다. 다만, 앞의 DSC 결과에서 설명하였듯이 5CB는 모든 조성에서 LC242와 균일하게 섞이며 네마틱 배열을 유지하는 반면 비액정인 PBN 경우에는 PBN 양이 30%를 넘으면 LC242와 더 이상 섞이지 않으며 상 분리가 일어나는 것으로 여겨진다.

두 LC242 액정혼합물 내에서 액정 5CB와 비액정 PBN의 상대적 배열은 Figure 4와 5에서 동일한 경향으로 관찰되었지만, 정량적으로 5CB와 PBN의 배열 정도 차이를 조사하기

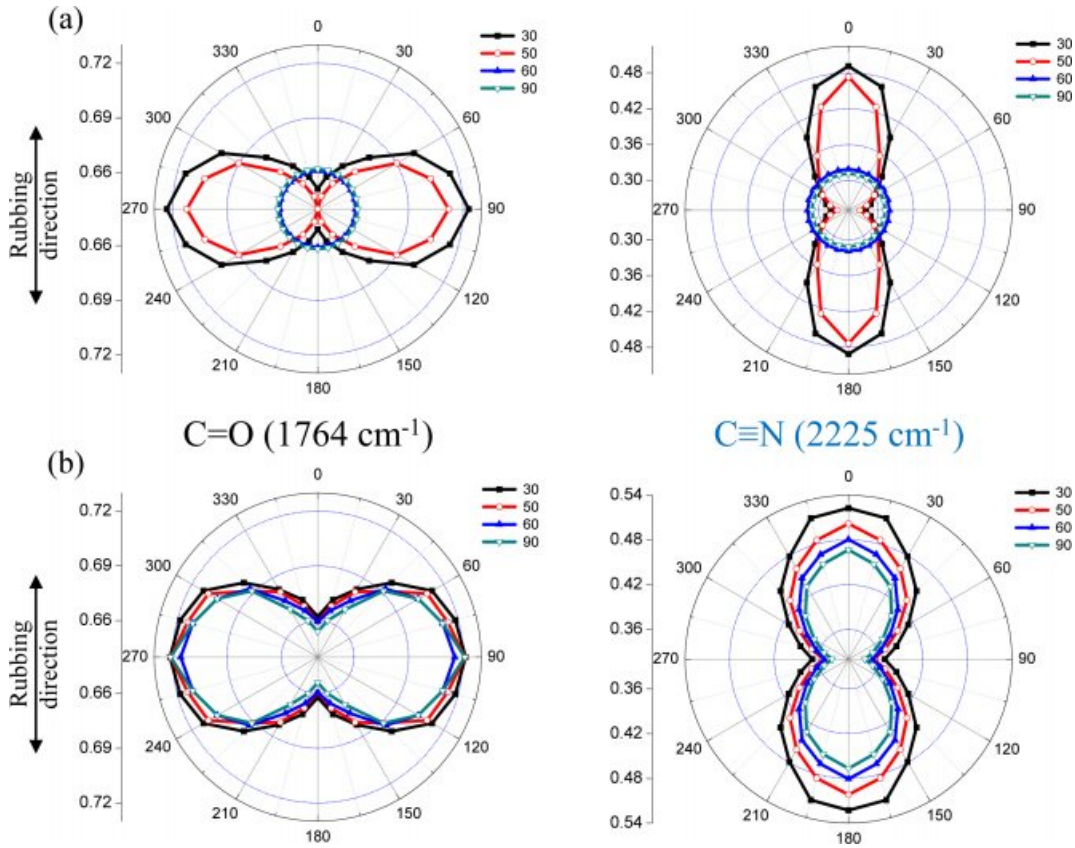


Figure 5. FTIR polar plot of LC cell of PI aligned LC242:PBN (7:3) mixture at different temperatures: (a) before curing; (b) after curing.

위해 $C\equiv N(2225\text{ cm}^{-1})$ 특성피크의 order parameter를 각각 계산하여 온도에 따라 Figure 6에 표시하였다. 5CB와 PBN 모두 T_{ni} 전이온도 이하의 액정상에서는 LC242가 늘어선 방향으로 같이 배열하는 것을 볼 수 있는데, 전이온도(5CB 액정 혼합물은 $88\text{ }^{\circ}\text{C}$; PBN 액정 혼합물은 $57\text{ }^{\circ}\text{C}$)를 넘어가면 등방상의 액체가 되므로 order parameter가 0으로 돌아간다. 하지만, 전이온도보다 낮은 액정 상태에서는 액정 혼합물 내에서 5CB의 order parameter 값이 PBN보다 더 큰데, 이는 5CB가 PBN보다 상대적으로 배열 정도가 더 좋은 것을 의미한다. 액정 혼합물에서 LC242의 액정 배열에 같은 액정인 5CB는 쉽게 섞여 LC242의 배열을 따라 가는데 반하여 분자 구조는 유사하나 액정이 아닌 PBN은 LC242가 유도하는 배향력이 상대적으로 약하게 작용하기 때문이다. 이러한 분자구조에 의한 차이는 두 액정 혼합물의 T_{ni} 전이온도 차이에서도 나타난다. 액정-액정 혼합물은 액정성을 가지는 두 액정 분자간의 상호작용이 액정-비액정 혼합물의 상호작용보다 강하게 나타나기 때문에 T_{ni} 전이온도가 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 높은 온도에서 나타나는 것이다. 경화 후의 액정 필름의 order parameter 값이 경화 전보다 작은 것은 경화 반응에 의해 액정 상에서 규칙적 배열을 하고 있던 LC242가 가교된 네트워크를 형성하면서 배열 자

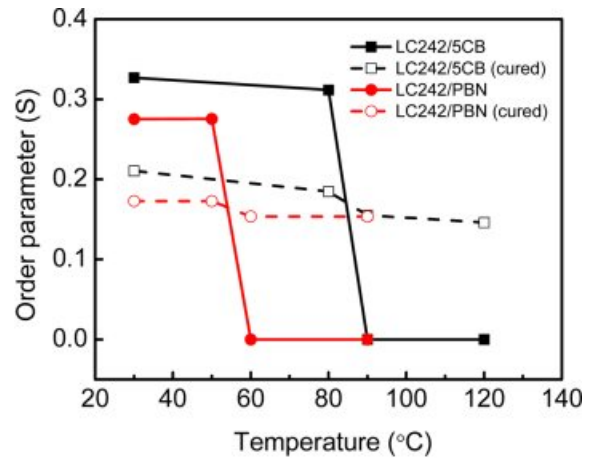


Figure 6. Temperature dependence of order parameter for LC cell of PI aligned LC242 mixtures.

체가 흐트러지기 때문에 그 네트워크 내에 있는 5CB 또는 PBN의 배열도 상대적으로 나빠지기 때문이다.

LC242-PBN(7:3) 액정 혼합물의 상분리가 일어나기 전과 후의 편광현미경으로 배향을 관찰하여 Figure 7(a)와 7(b)에 표

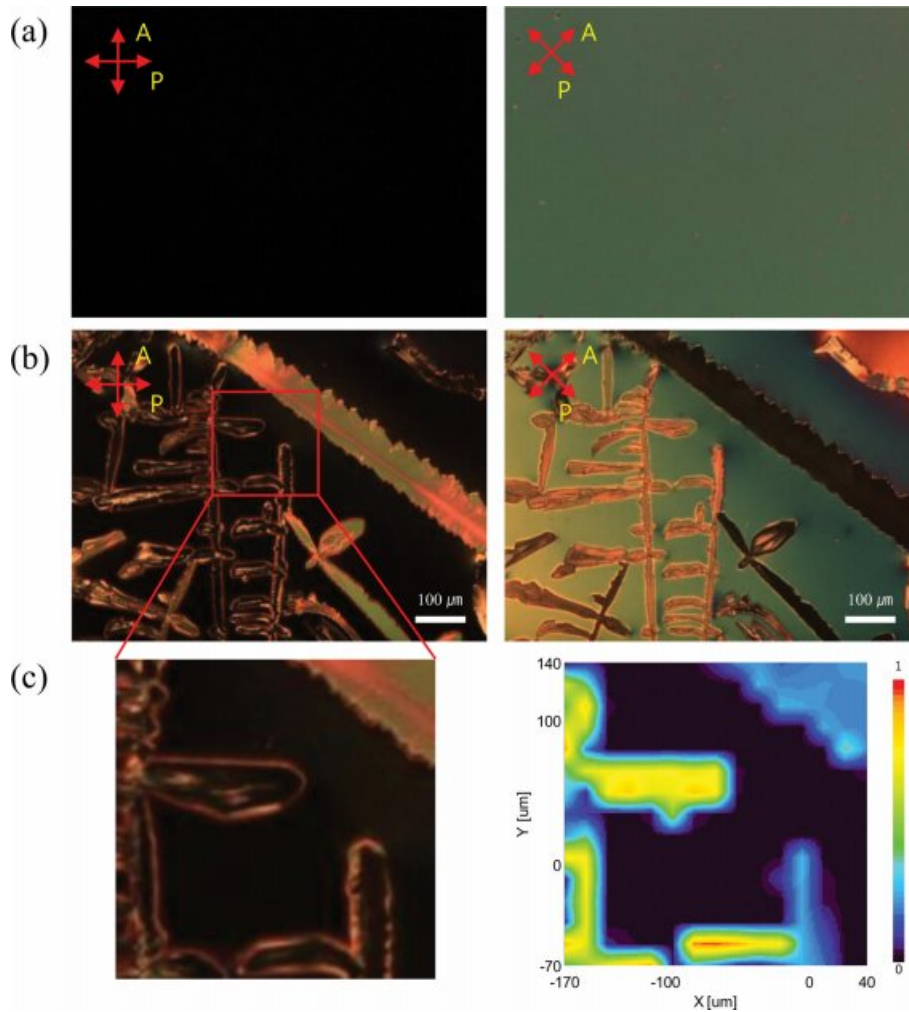


Figure 7. (a) Polarized optical microscope images of LC242:PBN (7:3) mixture; (b) polarized optical microscope images of phase separated LC242:PBN (7:3) mixture; (c) polarized FTIR imaging of 2225 cm^{-1} peak of LC mixture.

시하였다. 상분리가 일어나기 전에는 혼합물이 균일하게 섞여 있어 편광현미경 상에서 배향된 액정의 거동을 나타내고, 상온으로 냉각 후 시간이 지나면 Figure 7(b)의 편광현미경 사진에서 보이는 것처럼 결정이 형성된 부분과 생성되지 않은 배경 부분으로 상분리가 되는 것을 볼 수 있다. 앞의 DSC 데이터에서 설명하였듯이 PBN의 양이 30%를 넘으면 상분리가 일어나는데, 결정 형태로 분리된 부분과 배경의 어두운 부분의 성분을 FTIR 이미징 실험으로 확인하였다. FTIR 이미징 실험은 IR 스펙트럼을 얻을 때 시료 영역을 수 micrometer 크기의 여러 픽셀로 나누어 각 픽셀에서의 IR 스펙트럼을 얻은 후, 특정 피크에 대한 세기를 각 픽셀별로 비교하여 나타냄으로써 시료 전체에 해당 피크의 세기 분포를 표시하는 실험 방법이다. 특정 피크의 세기 변화를 시료 각 영역에 해당하는 2D 이미지로 쉽게 시각화하기 위하여 각 픽셀별로 피크세기를 색깔로 비례하여 표시함으로써, 즉 각 픽

셀에서 특정 피크세기가 클 때는 붉은 색의 밝은 색 계열로 표시하고 피크세기가 작아지면 점점 어두운 파란색 계열로 표시하여 시료 전체 영역에 대하여 각 위치별 피크세기 분포를 2D 이미지로 보여줄 수 있다. 그러므로 FTIR 이미징 실험을 이용하면 특정 관능기를 포함하고 있는 분자의 정량적 분포를 시료 내 위치에 따라 알 수 있어 혼합물의 경우 각 분자들의 분포와 시간에 따른 움직임에 관한 정보를 쉽게 구할 수 있다.^{13,19} PBN 특성인 $\text{C}\equiv\text{N}(2225\text{ cm}^{-1})$ 특성피크를 이용한 편광 IR 이미징 데이터를 Figure 7(c)에 나타내었다. 2225 cm^{-1} 피크 세기가 큰 부분을 밝은 색으로 나타내는데, 노란색 부분이 PBN이 존재하는 영역이고 어두운 색깔로 나타난 부분은 PBN이 없는, 즉 LC242가 존재하는 영역이다. 그러므로 PBN의 양이 상대적으로 많은 LC242-PBN 액정혼합물에서 시간이 지나면 PBN의 상분리가 서서히 일어나는 것을 알 수 있는데, 편광 FTIR 이미징 실험을 이용하여 각 영

역의 분자 배열을 측정된 결과 결정을 형성한 PBN 분자들과 배경의 LC242 분자들 모두 PI 러빙방향으로 많이 늘어선 것을 알 수 있었다.

결 론

광반응성 네마틱 액정인 LC242에 분자 크기가 상대적으로 작은 액정 5CB를 섞은 액정-액정 혼합물과 5CB와 분자구조는 유사하지만 액정이 아닌 PBN을 섞은 액정-비액정 혼합물의 온도에 따른 분자 배열 변화를 조사하였다. 액정상태를 유지하고 있는 LC242에 5CB나 PBN을 첨가하면, 첨가된 분자들이 불순물로 섞여 액정분자간의 이차결합을 방해하여 LC242 분자의 규칙적 배열 형성을 방해하므로, 순수 LC242 액정 경우보다 더 낮은 온도에서 nematic-isotropic 전이가 나타날 뿐만 아니라 액정분자들의 배열도 흐트러뜨린다. 이와 같은 분자 배열의 변화를 편광 FTIR 실험을 이용하여 관찰하였다.

온도가 높아지면 액정상 분자들의 움직임이 활발해져 러빙 방향과 평행한 액정 축에서 흐트러져 분자 배열의 정도가 낮아지게 된다. 이러한 현상은 액정혼합물을 경화시킨 액정필름에서도 나타났는데, 온도가 증가함에 따라 액정 축의 방향은 유지하지만 배열 정도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 액정 필름 내 LC242 분자들이 네트워크를 형성하여 그 사이에 갇혀 존재하는 5CB 분자들은 온도를 올려도 빠져 나가지 못하고 LC242를 따라서 액정 축 방향의 배열을 유지하지만, 온도 증가에 따른 LC242 네트워크의 움직임이 커지면 그 안에 존재하는 5CB들의 움직임이 더 크게 나타나는 것을 알 수 있다.

액정성을 전혀 띠지 않는 PBN도 액정 5CB와 비슷하게 LC242 액정의 네마틱 배열 사이에 끼어들어 같이 배열이 되지만, FTIR 피크로부터 측정된 5CB의 order parameter 값이 PBN보다 더 크게 계산되었다. 이는 5CB가 PBN보다 상대적으로 배열 정도가 더 좋은 것을 의미하는데, 액정혼합물에서 액정인 5CB는 쉽게 섞여 LC242의 배열을 따라 가는데 반하여 분자 구조는 유사하나 액정이 아닌 PBN은 LC242가 유도하는 배향력이 상대적으로 약하게 작용하기 때문이다. 경화 후 액정필름의 order parameter 값이 경화 전 액정상일 때보다 작은 것은 경화 반응에 의해 액정상에서 규칙적 배열을 하고 있던 LC242가 가교된 네트워크를 형성하면서 배열 자체가 흐트러지기 때문에 그 네트워크 내에 있는 5CB 또는 PBN의 배열도 상대적으로 나빠지기 때문이다.

감사의 글: 이 논문은 산업통상자원부의 전략적핵심소재기술개발사업의 지원을 받아 수행된 결과입니다(과제번호: 10053627).

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. S. Hwang, Y. Lim, M. Lee, S. Lee, G. Lee, H. Kang, K. Kim, and H. Choi, *Cur. Appl. Phys.*, **7**, 690 (2007).
3. D. Kwon, Y. Lim, E. Jeon, D. Kim, J. Kim, P. Kumar, M. Lee, and S. Lee, *Cur. Appl. Phys.*, **11**, 725 (2011).
4. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
5. P. Yeh and C. Gu, *Optics of Liquid Crystal Displays*, John Wiley & Sons, Canada, 1999.
6. M. Lee, J. W. Bae, and K. Song, *Polym. Korea*, **39**, 185 (2015).
7. L. H. Wu, S. Luo, C. S. Hsu, and S. T. Wu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 5899 (2000).
8. C. D. Hoke, H. Mori, and P. J. Bos, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L642 (1999).
9. Z. Suna, A. Qina, Z. Chena, and Y. Wanga, *Liq. Cryst.*, **37**, 345 (2010).
10. W. Y. Wu, C. C. Wang, and A. Y. Fuh, *Opt. Express*, **16**, 17131 (2008).
11. P. C. Painter, M. M. Coleman, and J. L. Koenig, *The Theory of Vibrational Spectroscopy and Its Application to Polymeric Materials*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1982.
12. J. Ok and K. Song, *Polym. Korea*, **20**, 1042 (1996).
13. J. H. Jung, J. W. Bae, and K. Song, *Polym. Korea*, **40**, 823 (2016).
14. T. Kamal and S. Y. Park, *Chem. Commun.*, **50**, 2030 (2014).
15. J. W. Bae and K. Song, *Polym. Korea*, **39**, 690 (2015).
16. G. Jung, I. Seo, M. Lee, S. W. Choi, and K. Song, *Polym. Korea*, **34**, 242 (2010).
17. G. Jung, M. Lee, I. Seo, and K. Song, *Polym. Korea*, **35**, 272 (2011).
18. M. Lee, M. Y. Shin, S. H. Kim, and K. Song, *Polym. Korea*, **35**, 493 (2011).
19. K. Toriyama and D. A. Dunmur, *Mol. Phys.*, **56**, 479 (1985).