



저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

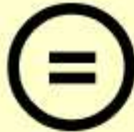
이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2007年 8月
碩士學位論文

고분자 분산 액정의 광중합 및
상분리 거동 연구

朝鮮大學校 大學院

高分子工學科

李 相 燮

고분자 분산 액정의 광중합 및
상분리 거동 연구

Photo-polymerization and Phase separation study of
Polymer dispersed liquid crystal

2007 年 8 月 24 日

朝鮮大學校 大學院

高分子工學科

李 相 燮

고분자 분산 액정의 광중합 및
상분리 거동 연구

指導教授 洪 鎭 厚

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함.

2007 年 8 月 日

朝鮮大學校 大學院

高分子工學科

李 相 燮

李相變의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 崔載坤 印

委員 朝鮮大學校 副教授 柳志江 印

委員 朝鮮大學校 教授 洪鎮厚 印

2007 年 8 月 日

朝鮮大學校 大學

목 차

ABSTRACT

제 1 장 고분자분산액정의 광중합 및 상분리 거동연구

제 1절 서론	1
제 2절 <i>Background</i>	3
1. PDLC의 구동원리	3
2. PDLC의 제조방법	5
3. PDLC의 상분리 거동	7
4. PDLC의 전기·광학적 특성	10
제 3절 실험	12
1. PDLC 시편 제작	12
2. 측정	15
제 4절 결과 및 고찰	21
제 5절 결론	40
참고문헌	41

LIST OF FIGURES

Figure 1	Operation principle of polymer dispersed liquid crystal	4
Figure 2	Idealized representation of a binary phase diagram between a liquid crystal and an isotropic monomer or polymer	8
Figure 3	Calculation of the spinodal lines for phase separation in an idealized binary PDLC system as a function of increasing molecular weight of the polymer phase	9
Figure 4	Definition of electro-optical parameters of PDLC	11
Figure 5	The initiation and propagation steps for the NOA65 free radical step-growth photo-polymerization reaction	13
Figure 6	Chemical composition of E7	14
Figure 7	Typical photo-DSC thermogram	18
Figure 8	Schematic diagram of the experimental set-up for measuring the polymerization & phase separation behavior of PDLC	19
Figure 9	Relative conductivity of NOA65 as a function of UV irradiation time ·	20
Figure 10	Conversion profile and Relative conductivity for the photo-polymerization of NOA65 as a function of UV irradiation time ·	24
Figure 11	Conversion profile and Relative conductivity for the photo-polymerization of NOA65 40wt%+E7 60wt% mixture as a function of UV irradiation time	25
Figure 12	Conversion profile for the photo-polymerization of NOA65+E7 mixtures ·	26
Figure 13	Relative Conductivity for the photo-polymerization of NOA65+E7 mixtures	27
Figure 14	Phase separation temperature of NOA65+E7 mixtures on quenching ···	30
Figure 15	Relative conductivity and transmittance as a function of UV irradiation time NOA65 45%+E7 55% mixture	31

Figure 16	Relative conductivity and transmittance as a function of UV irradiation time NOA65 40%+E7 60% mixture	32
Figure 17	Relative conductivity and transmittance as a function of UV irradiation time NOA65 35%+E7 65% mixture	33
Figure 18	Relative conductivity and transmittance as a function of UV irradiation time NOA65 30%+E7 70% mixture	34
Figure 19	The times during which the transmittance change ($t_i - t_f$) and the times at which the gelation is observed by conductivity measurement (g_f). The schematic representative of the droplet structure of PDLC for different LC concentration.	35
Figure 20	SEM of PDLC samples	36
Figure 21	Light transmittance of PDLC cells as a function of applied voltage	38
Figure 22	Relationship between droplet size and operating voltage	39

ABSTRACT

Photo-polymerization and phase separation study of Polymer Dispersed Liquid Crystal

Lee Sang-Sub

Advisor : Prof. Jin-Who, Hong Ph.D.

Department of Polymer Science &

Engineering, Graduate School,

Chosun University

We designed the novel experimental method to measure the conductivity and transmittance of polymer dispersed liquid crystals simultaneously during polymerization-induced phase separation process. The rate and conversion of polymerization, degree of phase separation of liquid crystals and formation of nematic microdomains can be measured simultaneously. Using this experimental method, we investigated the influence of content of liquid crystal on polymerization and phase separation process. The experimental results showed that, as the liquid crystal content increased, the interval between the starting point of phase separation and the ending point of photopolymerization increased, indicating an increase in the size of microdomain. This noble in-situ measuring technique has been proven to be reliable and effective in monitoring the gelation process of polymer dispersed liquid crystal system, and subsequently provides new possibilities for evaluating the phase separation behavior of polymer dispersed liquid crystal system.

제 1 장 고분자분산액정의 광중합 및 상분리 거동연구

제 1절 서론

Polymer dispersed liquid crystal(PDLC)는 polymer matrix내에 micron 크기의 액정 droplet이 분산되어 있어 polarizer를 사용하지 않고 전기장에 의해 투명, 불투명을 능동적으로 조절할 수 있는 장치이다.

최근, 대화면의 화상 표시가 가능한 액정 표시소자로서 액정/고분자 복합체(Polymer Dispersed Liquid Crystal)에 대한 관심이 높아지는 가운데, PDLC의 이론적 해석과 표시소자로의 실용화 연구가 본격화 되었다[1-3]. PDLC 필름의 구동원리는 전기장에 의해 배열되는 액정의 굴절율과 고분자의 굴절율을 matching 시키는 데에 있다. 즉 액정의 굴절율(n_o , ordinary refractive index)이 고분자 matrix의 굴절율(n_p)과 일치하게 되면 필름은 광투과로 투명하게 되고, 전기장을 제거하면 고분자 굴절율(n_p)과 액정의 상굴절율(n_o)이 서로 맞지 않으므로 입사된 광은 고분자와 분산상의 액정 droplet의 계면에서 중복 광산란을 하게 되어 필름이 불투명하게 보인다[6]. 따라서 필름 양단에 걸리는 전기장을 ON, OFF 함으로써 필름의 투명도를 능동적으로 조절 할 수 있게 된다.

PDLC의 제조방법에는 크게 상분리법(phase separation)과 유화법(emulsion)으로 나누어진다. 이 두 가지 방법은 근본적으로 크게 다르다. 상분리 방법은 액정과 고분자 화합물(prepolymer, 모노머)을 균일한 용액 상태로 섞은 후 고분자의 겔(gel)화나 고화 작용에 의해 액정이 균일한 용액에서 상분리를 이루어 droplet을 형성하는 것이다. 상분리 방법에는 고분자 중합에 의한 상분리법 (PIPS : polymerization-induced phase separation), 열에 의한 상분리법 (TIPS : thermally-induced phase separation), 용매에 의한 상분리법 (SIPS : solvent-induced phase separation)등이 있다. 반면 유화법은 고분자 용액 내에 액정 emulsion을 형성한 후 이를 코팅, 건조하여 만들어진 다 [7, 12]. 상분리법은 유화법에 비해 제조 방법이 간단하고, 고분자 matrix 선택이 다양한 장점을 갖는다. 특히 광중합 반응을 이용한 PIPS법은 모노머와 올리고머의 prepolymer 선택의 폭이 넓고, 다양한 물성과 모폴로지를 갖는 PDLC 제조가 용이한

장점이 있다.

광중합 반응을 이용하여 제조한 PDLC의 전기-광학적 특성은 액정 droplet의 크기, 분포, 모양 액정분자의 configuration과 같은 내부구조에 의해 큰 영향을 받는다. 이러한 PDLC의 내부구조는 PDLC 제조 과정에서의 prepolymer의 중합거동, 액정 고분자 상분리 거동에 의해 결정되기 때문에 액정-고분자 혼합물의 광중합 및 상분리 거동이 PDLC 구조형성에 미치는 영향 및 PDLC의 내부구조와 물성과의 상관관계 이해가 중요하다.

본 연구에서는 고분자 중합 시 일어나는 고분자 matrix의 점도 변화를 conductivity로 측정하는 측정 장치와 투과율 변화를 측정할 수 있는 장치를 이용하여 PDLC의 광중합 거동 및 상분리 거동을 실시간으로 모니터링 함으로써 액정-고분자 혼합물의 광중합 및 상분리 거동이 PDLC 구조형성에 미치는 영향 및 PDLC의 내부구조와 물성과의 상관관계를 이해하고자 한다.

제 2절 Background

2.1 PDLC의 구동 원리

PDLC 필름의 구동원리는 Figure 1과 같이 전기장에 의해 배열되는 액정의 굴절율과 고분자의 굴절율을 matching 시키는 데에 있다. 즉 고분자 matrix내에 분산되어 있는 액정상 droplet 내의 네마틱 액정이 외부전기장의 세기에 따라 전기장의 방향과 수직 또는 수평 배열하면서, 액정의 상굴절율(n_o , ordinary refractive index)이 고분자 matrix의 굴절율(n_p)과 일치하게 되면 필름은 광투과로 투명하게 되고, 전기장을 제거하면 고분자 굴절율(n_p)과 액정의 상굴절율(n_o)이 서로 맞지 않으므로 입사된 광은 고분자와 분산상의 액정 droplet의 계면에서 중복 광산란을 하게 되어 필름이 불투명하게 보인다[6]. 따라서 필름 양단에 걸리는 전기장을 ON, OFF 함으로써 필름의 투명도를 능동적으로 조절 할 수 있게 된다.

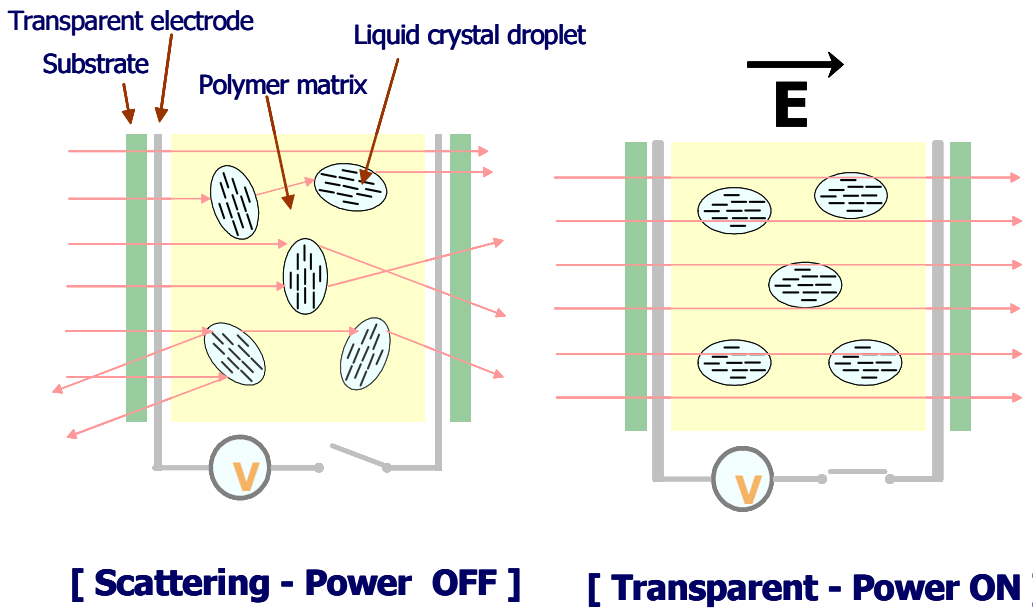


Figure 1. Operating principle of polymer dispersed liquid crystal.

2.2 PDLC의 제조방법

PDLC film 제조방법에는 크게 상분리법(phase separation)과 유화법(emulsion)으로 나누어진다. 이 두 가지 방법은 근본적으로 크게 다르다. 상분리 방법은 액정과 고분자 화합물(prepolymer, 모노머)를 균일한 용액 상태로 섞은 후 고분자의 겔(gel)화나 고화 작용에 의해 액정이 균일한 용액에서 상분리를 이루어 droplet을 형성하는 것이다. 반면 유화법은 고분자 용액내에 액정 emulsion을 형성한 후 이를 코팅, 건조하여 만들어진다[7, 12].

가) 상분리법

i) 고분자 중합에 의한 상분리법 (PIPS : polymerization-induced phase separation)

중합에 의한 상분리 방법은 Doane에 의해 최초로 소개되었다. PIPS법은 액정이 prepolymer와 잘 섞이는 경우에 유용하다[2].

투명전극이 코팅된 기재에 균일한 용액상의 prepolymer와 LC 혼합물을 도포하여 UV나 열에 의해 중합을 시킴으로써 PDLC film을 형성하는 방법이다. 중합과정에서 고분자와 액정 간에 상용성이 감소함에 따라 상분리가 진행되어, 고분자 matrix안에 액정들이 droplet을 형성하고, 고분자 matrix가 완전히 겔화될 때까지 droplet이 성장 한다. 여기서 droplet size는 경화속도, 액정과 고분자의 종류, 경화온도, 액정과 고분자의 혼합성 등과 같은 물리적 상수에 크게 영향을 받는다[9].

ii) 열에 의한 상분리법 (TIPS : thermally-induced phase separation)

West에 의해 처음 소개된 방법으로, 열가소성플라스틱의 용융 액에 액정을 섞어 만든 균일한 혼합 용액을 냉각시켜 고분자 분산형 액정(PDLC)을 만드는 방법이다. Droplet size는 냉각속도, viscosity 그리고 chemical potential 을 포함하는 물질 상수에 의해 결정된다[13].

iii) 용매에 의한 상분리법 (SIPS : solvent-induced phase separation)

용매의 증발을 이용한 방법으로 액정이나 열가소성 플라스틱이 분해되는 온도보다 녹는점이 높은 경우나, 용액을 박막으로 형성할 때 유용하다. 액정이나 열가소성 플라스틱이 특정 용매에 녹는 경우, 두 물질을 용매에 용해시켜 균일한 혼합 용액을 얻을 수 있고, 용매를 증발시켜 droplet을 형성한다. Droplet size는 용매가 증발되는 속도에 따라 droplet의 크기가 결정되어 진다.

나) 유화법

유화법은 Ferguson에 의해 처음으로 소개되었다[11]. PVA(polyvinyl alcohol)와 같은 수용성(water-borne)고분자 용액에 액정을 섞은 후, blender나 colloid mill을 사용하여 유제를 형성시킨다. 이 유제를 투명 전극이 형성되어 있는 기판위에 코팅한 후에, 건조하여 박막을 형성하고 그위에 다른 투명 전극을 접합하는 방법으로 만들어진다.

PIPS법은 액정 droplet의 크기, 모양, 분산상태가 상대적으로 균일한 film을 얻을수 있어 문턱전압 이후로 필름 투명도가 매우 균일해지는 이점이 있다. 특히 광경화 반응을 이용한 PIPS법은 모노머와 올리고머의 prepolymer 선택의 폭이 넓고, 다양한 물성과 모폴로지를 갖는 PDLC 제조가 용이한 장점이 있다.

2.3 PDLC의 상분리 거동

Figure 2는 액정과 고분자 혼합물의 전형적인 phase diagram을 나타낸 것이다. 액정의 함량이 작고 온도가 높을수록 액정과 고분자는 높은 상용성을 갖는다. Figure 3은 중합반응에 의해 고분자의 분자량이 증가함에 따른 phase diagram의 변화를 나타낸 것이다[9]. 중합반응에 의해 고분자의 분자량이 증가하게 되면 고분자와 액정의 상용성이 점차 감소하여 액정과 고분자의 상분리로 인해 고분자내에 액정이 droplet을 형성하게 된다. 중합반응 과정에서의 반응속도와 액정-고분자의 상분리 특성은 PDLC 필름 내부의 액정 droplet의 구조를 결정하는데 중요한 요소이다.

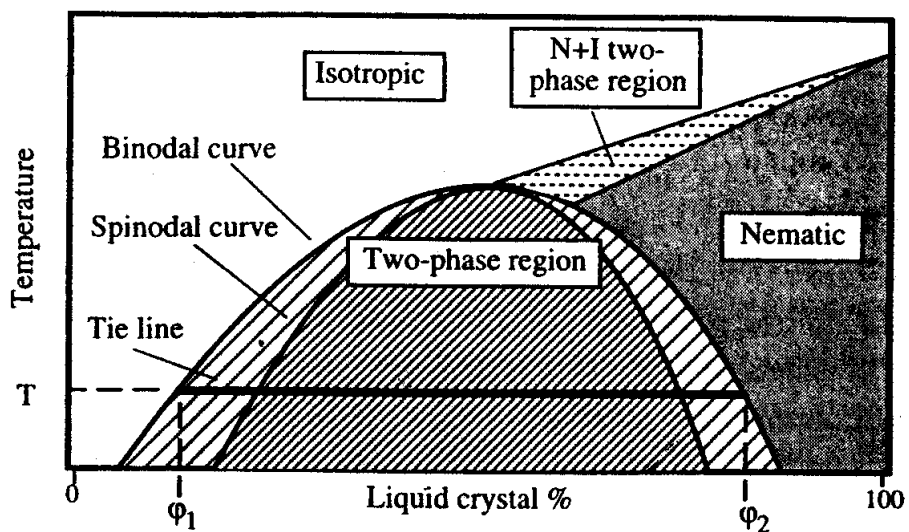


Figure 2. Idealized representation of a binary phase diagram between a liquid crystal and an isotropic monomer or polymer.[9]

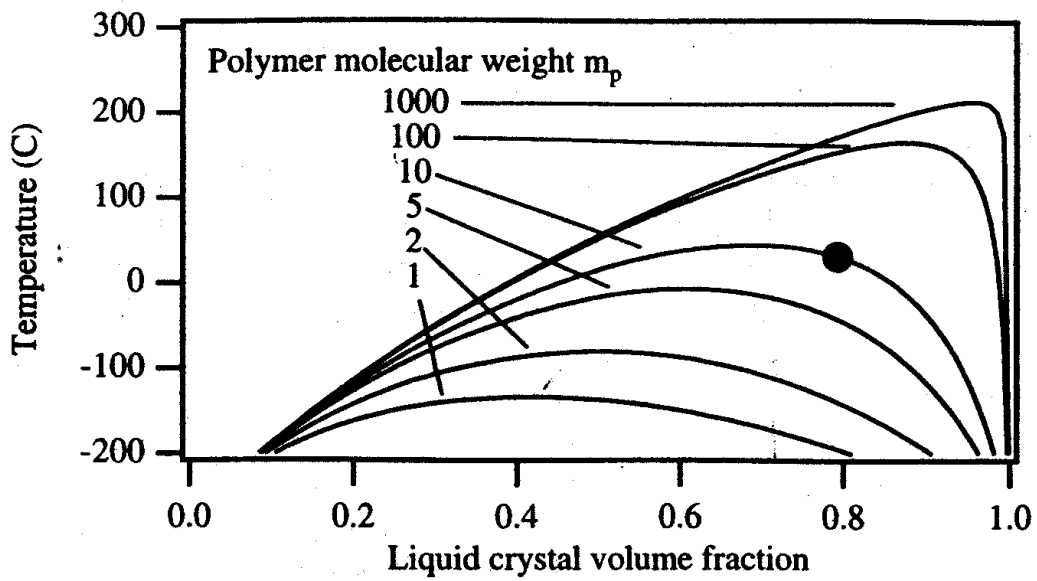


Figure 3. Calculation of the spinodal lines for phase separation in an idealized binary PDLC system as a function of increasing molecular weight of the polymer phase.[9]

2.4 PDLC의 전기·광학적 특성

액정은 복굴절의 이방성과 유전율 이방성의 특성을 갖는다. 액정의 복굴절 (birefringence) 이방성은 액정의 단축 방향과 장축 방향으로 입사된 빛이 각각 서로 다른 굴절율을 갖게 되는 현상으로, extra-ordinary refractive index(n_e)와 ordinary refractive index(n_o)의 차가 클수록 복굴절 현상은 심하게 일어난다. 또 하나의 특성인 유전율 이방성(dielectric anisotropy)현상은 액정의 장축 및 단축 방향으로의 유전율 차이에 의해서 양 또는 음의 극을 가지게 되고, 이에 따라서 일정한 voltage 이상의 외부 전기장에 대해서 전기장의 방향에 평행 또는 수직으로 액정 분자들이 배열하는 현상이다.

PDLC의 전기·광학적 특성에서 고분자 matrix와 액정의 굴절율 차이에 의한 산란 정도는 PDLC 시편의 투과도를 측정함으로써 해석이 가능하다. Figure 4는 전형적인 PDLC 전압과 투과도 곡선으로 나타낸 것이다, Figure 2에서 T_0 와 T_{100} 은 각각 PDLC의 최소투과율과 최대투과율을 나타내며, V_{10} 과 V_{90} 은 상대 투과율이 각각 10% 및 90%가 되는 문턱전압(threshold voltage), 구동전압(operating voltage)을 나타낸다. contrast ratio는 최대투과율과 최소투과율의 비로 정의한다.

PDLC의 구동전압은 식(1)에 나타낸 것과 같이 droplet내에서의 액정의 배향, droplet size, droplet 계면에서 고분자의 인력으로 생기는 anchoring strength에 크게 의존한다

$$V_{op} = \frac{1}{C} \frac{d}{R} (L^2 - 1)^{1/2} \left(\frac{K}{\epsilon_0 \Delta \epsilon} \right)^{1/2} \quad (1)$$

여기서 R 은 droplet radius, d 는 film thickness, L 은 droplet anisotropy를 나타내고, K 는 elastic constant이며 ϵ_0 는 free space permittivity, $\Delta \epsilon$ 는 dielectric anisotropy를 의미한다[16].

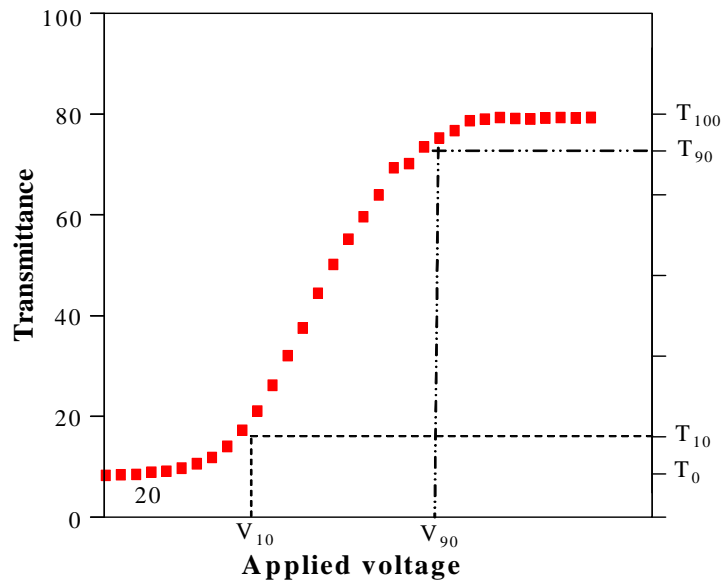


Figure 4. Definition of electro-optical parameters of PDLC.

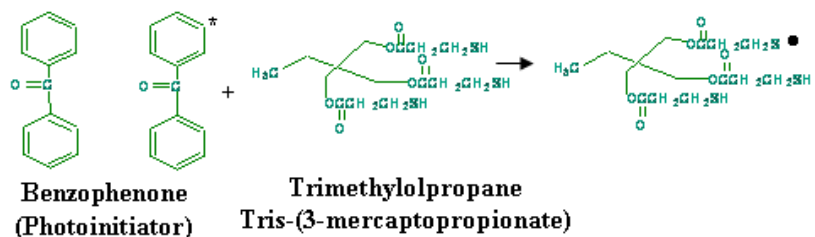
제 3절 실험

3.1 PDLC 시편제작

본 연구에서 prepolymer로 Norland 사의 NOA65를 사용하였고, 액정은 Merck 사의 E7 액정을 사용하였다. NOA65의 점도는 25℃에서 1200cps이고, 경화된 polymer의 굴절률은 1.524이다. Figure 5에 NOA65의 광중합 메커니즘을 나타내었고, E7 액정의 화학적 조성을 Figure 6에 나타내었다. 액정의 함량을 55wt%, 60wt%, 65wt%, 70wt% 비율로 prepolymer와 혼합하여 각각의 시편을 제작하였다.

액정과 prepolymer의 혼합물을 상온에서 교반하여 액정과 prepolymer의 균일한 용액을 형성하도록 하였다. 이와 같이 제조된 액정과 prepolymer 용액을 ITO coated glass 위에 도포하고 또 하나의 ITO coated glass를 엇갈려 덮고 일정한 압력으로 가압한 후 자외선을 조사하여 PDLC 시편을 제작하였다. 이때 PDLC 시편의 두께를 일정하게 유지하기 위하여 10 μ m 크기의 spacer를 사용하였고, 자외선은 Spectroline사의 ENF 240 lamp를 사용하여 5분간 조사하였다.

Initiation Step



Propagation Step

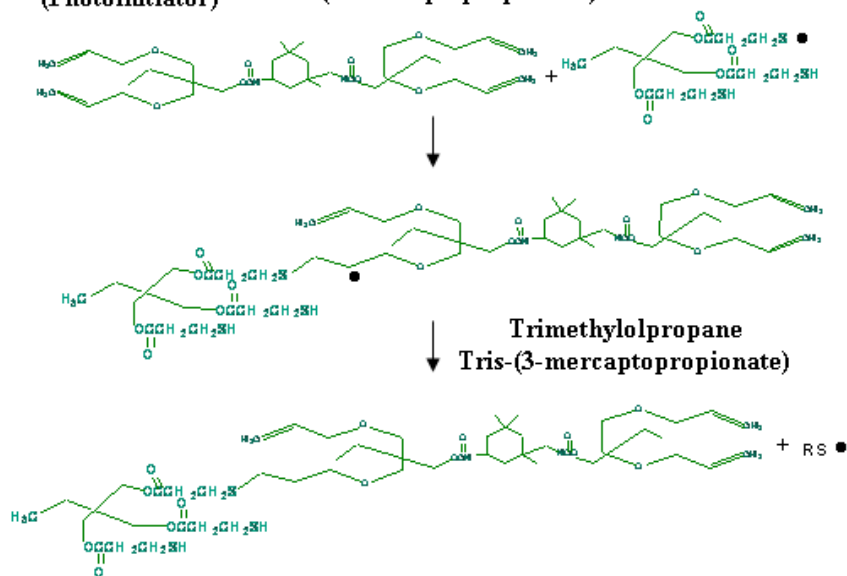


Figure 5. The initiation and propagation steps for the NOA65 free radical step-growth photo-polymerization reaction.

Liquid Crystal (E7)

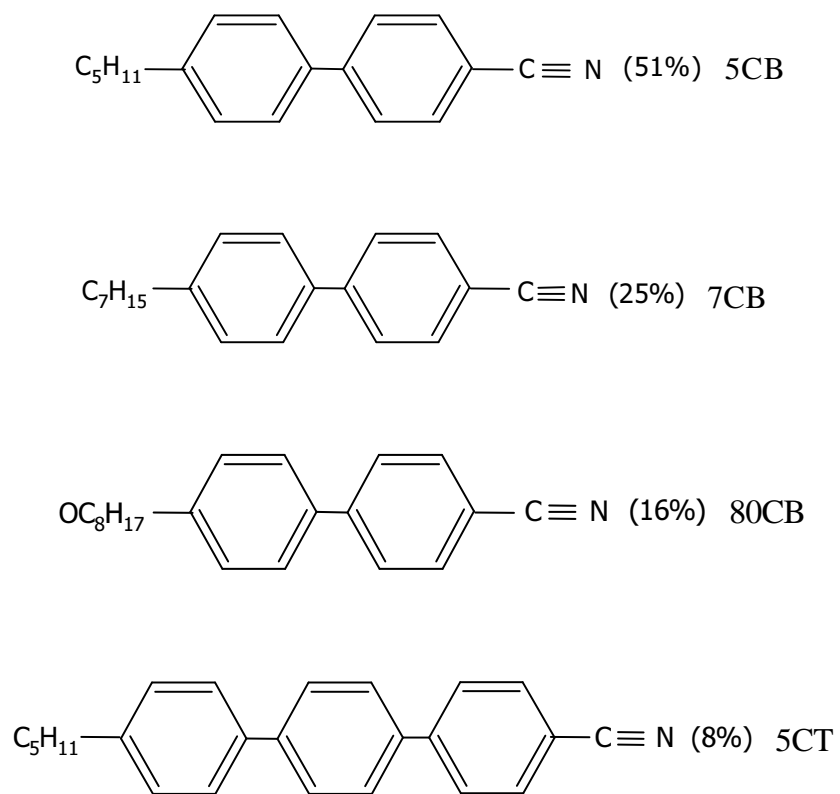


Figure 6. Chemical composition of E7.

3.2 측정

3.2.1 Prepolymer-액정 혼합용액의 상분리 온도 측정

액정의 함량을 55wt%, 60wt%, 65wt%, 70wt% 비율로 액정-prepolymer 혼합물의 상분리 온도를 측정하였다. 이를 위해 prepolymer와 액정 혼합물을 30℃부터 일정한 속도로 온도(-5℃/min)를 낮추면서 용액이 투명한 상태에서 불투명한 상태로 변화하는 온도를 측정 하였다.

3.2.2 광중합 거동 측정

Differential Scanning Calorimeter(TA5000/Photo-DSC System)를 사용하여 자외선 조사에 의한 prepolymer의 광중합 거동을 측정하였다. 광중합 반응에서 수반되는 oxygen inhibition을 최소화하기 위해 질소분위기에서 실험을 진행하였다.

Figure 7은 전형적인 photo-DSC thermogram을 나타낸 것이다.

시간에 따른 Heat Flow(W/g)값을 적분하면 실험적인 ΔH_t (J/g) 즉 총 반응열을 얻을 수 있고, 이론적인 반응열을 ΔH_r 을 구하여 전환율(경화도)를 구할 수 있다[15].

즉 UV 경화의 경화과정 중 발생하는 총 반응열(ΔH)은 식(2)와 같이 반응 개시에서 반응 종료까지 적분하여 계산 한다.

$$\Delta H = \frac{1}{m} \int_{t_i}^{t_e} \frac{dV}{dt} dt \quad (2)$$

식(2)에서 ΔH = 총반응열, dV/dt = 온도변화에 대한 출력전압 t_i = 반응개시시간 t_0 = 반응종료시간 m = 시료량을 나타낸다.

이론적인 반응열은 식(3)와 같이 구할 수 있다.

$$A = \frac{BCD}{MW} \quad (3)$$

식(3)에서 A=Joules/gram of formulation, B=Number of sites/mole of monomer, C=Fraction of monomer in formula, D= Joules/mole of reactive site, MW=Grams/mole for monomer를 각각 나타낸다.

이렇게 구한 총발열량(ΔH_t)을 이론적발열량(ΔH_r)으로 나누어준 값이 전환율(경화도)이 된다. 전환율 구하는 식은 식(4)에 나타내었다. 여기서 α =전환율(%)을 나타낸다.

$$\alpha = \Delta H_t / \Delta H_r \quad (4)$$

3.2.3 광중합 거동 및 상분리 거동 측정 장치 설계 및 측정

Figure 8은 광중합 거동 및 상분리 거동 측정을 위해 설계한 장치의 대략적인 개략도이다. Gel-timer (GEL INSTRUMENT AG사의 GELNORM-DE)를 사용하여 자외선 조사에 의한 prepolymer의 상대적 전기전도도(relative conductivity)를 측정하였다. 광중합이 진행되면 prepolymer의 분자량 증가로 인한 점도가 증가한다. Prepolymer의 점도가 증가함에 따라 prepolymer 중합과정에서 잔존하는 미량의 이온(ion)과 prepolymer와 액정 분자내의 dipole의 mobility가 감소한다. 이러한 이온과 dipole의 mobility 감소로 인해 PDLC cell의 전기전도도가 감소하게 된다. 식(5)에서 ion (dipole)의 mobility와 고분자 matrix의 resistivity와의 관계를 나타내었다. 이와 같이 PDLC cell의 전기전도도 변화를 측정함으로써 PDLC cell내의 prepolymer의 광중합 거동을 측정할 수 있다.

$$\text{ion viscosity} = \text{bulk resistivity} = 1/(\mu[C]q) \quad (5)$$

μ = ion mobility, [C] = mobile ion concentration, q=charge of an ion

Figure 9는 NOA65의 광중합 과정에서의 relative conductivity 변화를 나타낸 것이다. NOA65의 광중합이 진행됨에 따라 초기에 전도도가 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 광중합이 시작된 후 50~100초 사이에서는 전도도 변화가 매우 완만하게 나타나고, 그 이후에는 더 이상의 전도도 변화가 관찰되지 않는다. 이를 통해 NOA65는 50초까지 광중합 반응이 지속되고, 이후에는 gelation에 의해 더 이상 반응이 진행되지 않음을 알 수 있다.

Visible Spectrometer (Avantes. Crop., Avaspec-2048) 를 사용하여 광중합 과정에서 PDLC cell의 투과율 변화를 측정하였다. Light source로는 halogen lamp (Avantes. crop., Avalight-HAL)을 사용하였다.

3.2.4 SEM

SEM 측정을 위해 PDLC cell을 n-hexane에 1시간 침적시켜 droplet내의 액정을 제거한 후, 이를 상온에서 2시간동안 건조하여 시료를 준비하였다. JEOL사의 JSM-6490 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 준비된 시료의 표면 morphology를 관찰하였다.

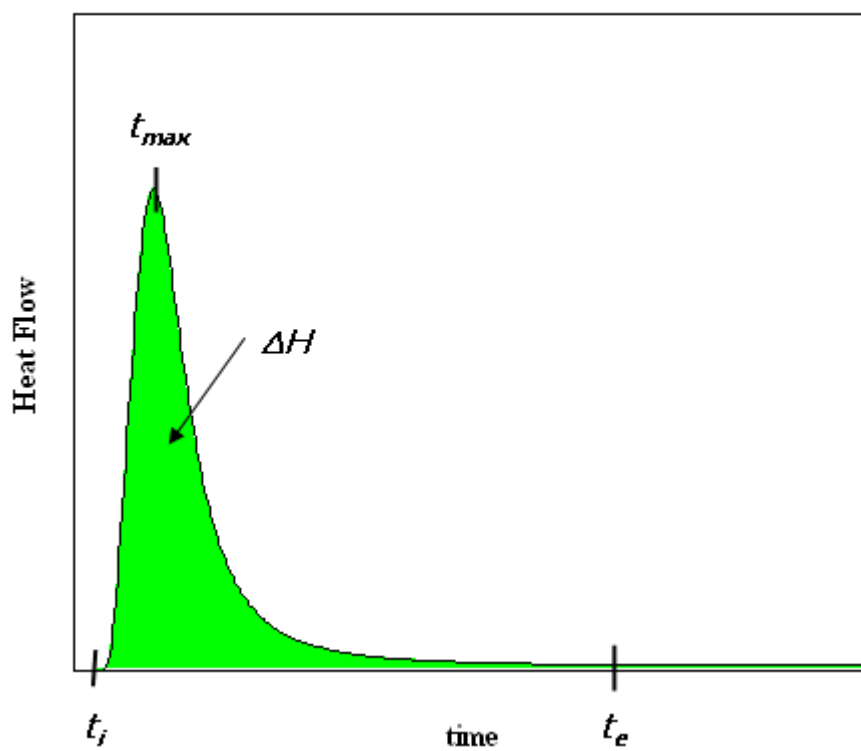


Figure 7. Typical photo-DSC thermogram.

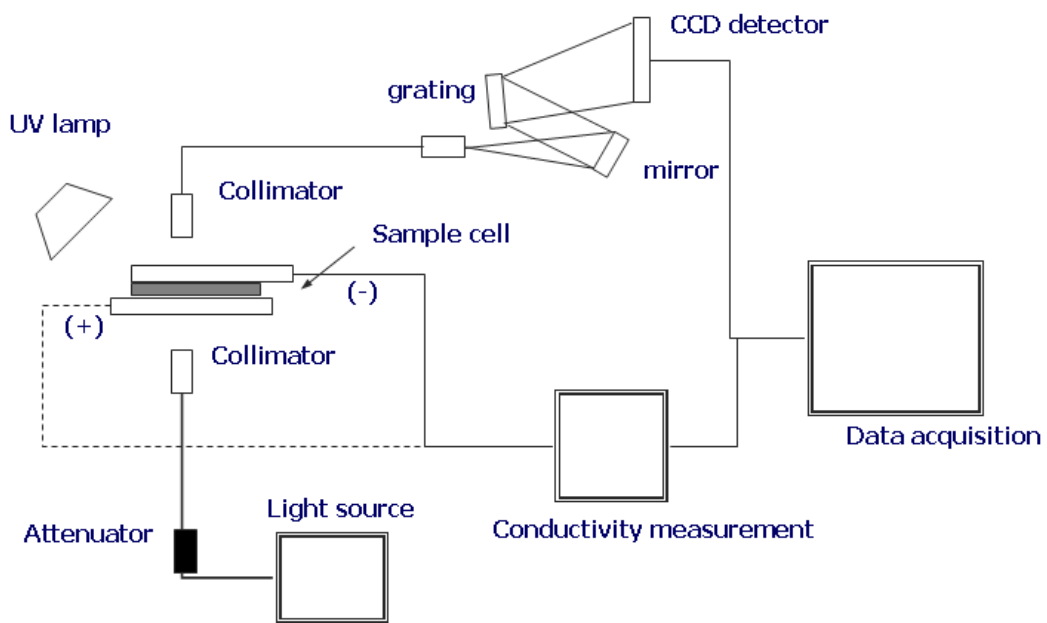


Figure 8. Schematic diagram of the experimental set-up for measuring the polymerization & phase separation behavior of PDLC.

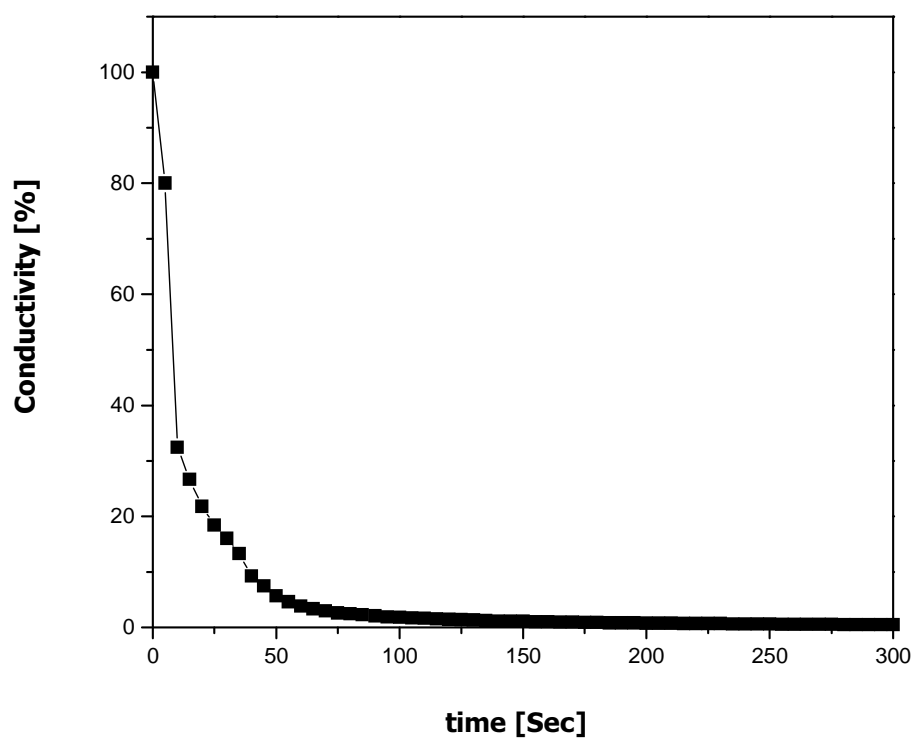


Figure 9 Relative conductivity of NOA65 as a function of UV irradiation time.

제 4절 결과 및 고찰

자외선 조사에 의해 PDLC 혼합물의 photo-polymerization 과 phase separation 거동을 동시에 관찰하기 위한 방법은 J. G. Kloosterboer등에 의해 처음 소개 되었다[17]. 여기서는 photo-polymerization 거동을 관찰하기 위해 photo-DSC를 이용하였다. photo-DSC는 시료를 자외선에 노출 시켰을 때 기준시료와 측정시료간의 열흐름(Heat Flow)의 차이를 측정함으로써 시료의 흡/발열의 차이를 측정하는 장치이다[15]. relative conductivity 측정 장치는 시료를 자외선에 노출 시켰을 때 시료가 액체에서 고체 상태로 변화할 때의 전기적인 변화를 측정하는 장치이다. J. G. Kloosterboer등에 의해 처음 소개 되었던 photo-polymerization 과 phase separation 거동을 동시에 관찰하는 방법에 사용한 photo-DSC와 본 연구에서 사용한 relative conductivity 측정 장치를 비교하기 위해 아래와 같은 실험을 하였다.

Figure 10은 NOA65의 반응 시간에 따른 전환율(conversion)과 relative conductivity를 나타낸 그래프이다. Figure 10에서 전환율이 50초까지 급격하게 증가하다가 50초 이후에는 점점 전환율 증가가 완만하게 나타나는 것을 관찰하였다. 이는 50초까지 광중합에 의한 고분자의 분자량이 급격하게 증가하였다가 50초 이후에는 분자량 증가가 완만하게 나타나 반응이 끝나는 것을 알 수 있었다. Relative conductivity도 50초까지 급격하게 감소하다가 50초 이후에는 relative conductivity 감소가 완만하게 나타나는 것을 볼 수 있었다. relative conductivity 결과도 전환율 결과와 같이 50초 이후에 분자량 증가가 완만하게 나타나 반응이 끝나는 것을 알 수 있었다. 반응시간에 따른 전환율 그래프와 relative conductivity 그래프가 비슷한 거동을 보이고 있음을 확인 하였다.

Figure 11은 NOA65 40wt%와 E7 60wt% 혼합물의 반응시간에 따른 전환율과 relative conductivity를 나타낸 그래프이다. 전환율 그래프에서 100초까지 전환율이 급격하게 증가하다 100초 이후에 점점 완만하게 나타나는 것을 관찰하였다. 반면 relative conductivity 그래프에서는 150초까지 relative conductivity가 급격하게 감소하다가 150초 이후에 conductivity 감소가 완만하게 나타나는 것을 확인하였다. 액정이 첨가됨에 따라 반응시간에 따른 전환율 그래프와 relative conductivity 그래프가 다른

거동을 보임을 확인하였다. 그 결과 광중합에 의한 고분자의 분자량 증가가 완만하게 나타나 반응이 끝나는 시점이 다름을 알 수 있었다.

Figure 12는 NOA65와 NOA65에 액정의 함량을 55wt%, 60wt%, 65wt%, 70wt%로 혼합하여 각각의 혼합물의 시간에 대한 conversion을 나타낸 그래프이다. 순수한 NOA65의 conversion은 55%인 반면, 액정의 함량이 증가함에 따라 conversion은 증가하여 액정의 함량이 70wt%일 때 90%의 conversion을 나타낸다. 액정의 함량이 증가함에 따라 prepolymer의 conversion이 증가하는 것은 중합과정에서 droplet 내부로 상분리되지 못하고 고분자 matrix 내부에 잔존하는 액정 분자의 가소제 역할을 하기 때문으로 생각된다. 즉 액정을 포함하지 않는 순수한 NOA65는 55% conversion에서 고분자의 gelation이 나타나는 반면, 액정이 포함된 NOA65에서는 고분자 matrix에 잔존하는 액정분자에 의해 고분자의 mobility가 증가하여 상대적으로 높은 conversion 값에 도달할 수 있다. 한편, NOA65-E7 혼합물에서 액정의 함량에 대한 gelation이 진행되는 시점은 액정의 함량 변화에 큰 차이를 보이지 않는다.

Figure 13은 순수한 NOA65와 NOA65에 액정의 함량을 55wt%, 60wt%, 65wt%, 70wt%로 혼합하여 각각의 혼합물의 시간에 대한 relative conductivity를 나타낸 그래프이다. DSC로 측정된 전환율 그래프와 비교하였을 때 액정의 함량이 증가함에 따라 relative conductivity가 더 이상 변화하지 않는 시점(고분자의 분자량 증가가 완만하게 나타나 반응이 끝나는 시점)이 상대적으로 늦게 나타나는 것을 볼 수 있었다. Photo-DSC는 시료의 발열량만을 측정하기 때문에 자외선을 조사하였을 때 광개시제가 한꺼번에 반응하여 이중결합을 공격하기 때문에 발열량이 급격하게 증가하기 때문에 액정이 첨가되어도 고분자의 분자량 증가가 급격하게 일어나는 것처럼 보인다. 반면 relative conductivity를 측정하는 gel-timer는 고분자의 분자량 증가에 의한 고분자 matrix의 점도변화를 측정하기 때문에 액정이 고분자 matrix의 점도변화에 미치는 영향을 정확히 알 수 있다.

광중합 반응에서 고분자의 분자량 증가가 완만하게 나타나 반응이 끝나는 시점은 상분리 거동과 밀접한 관계가 있다. 고분자의 분자량이 상승하면 고분자 matrix의 mobility가 감소하여 더 이상 상분리가 일어나지 못한다. 정확한 고분자의 분자량 증가를 측정하는 것은 PDLC의 상분리 거동을 측정하는데 매우 중요하기 때문에 gel-timer

는 PDLC시스템에 적합한 중합거동 측정 장치이다.

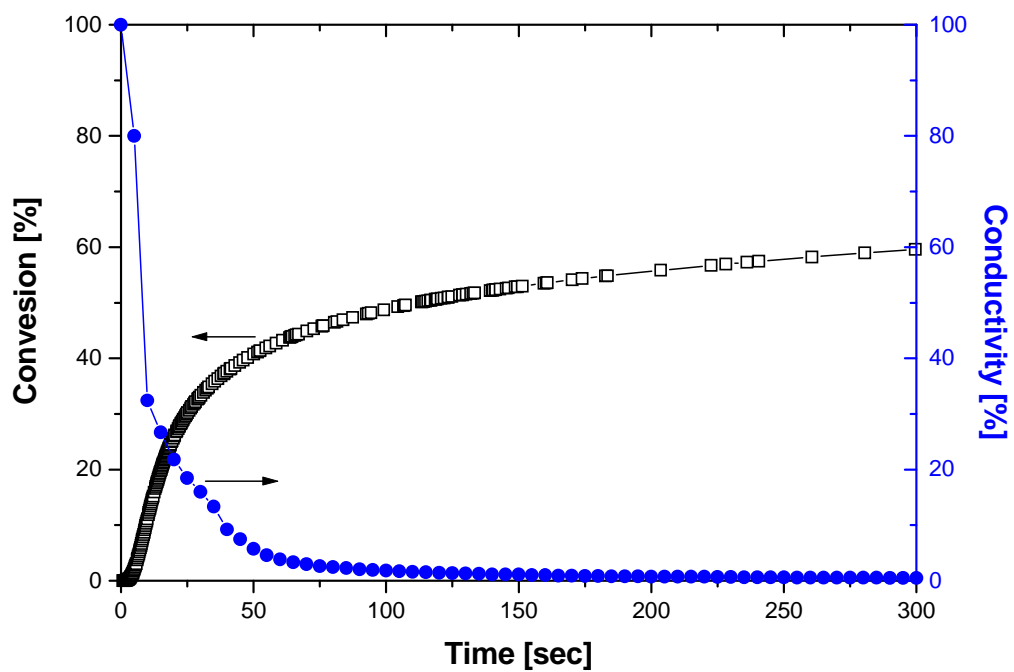


Figure 10 Conversion profile and Relative conductivity for the photo-polymerization of NOA65 as a function of UV irradiation time.

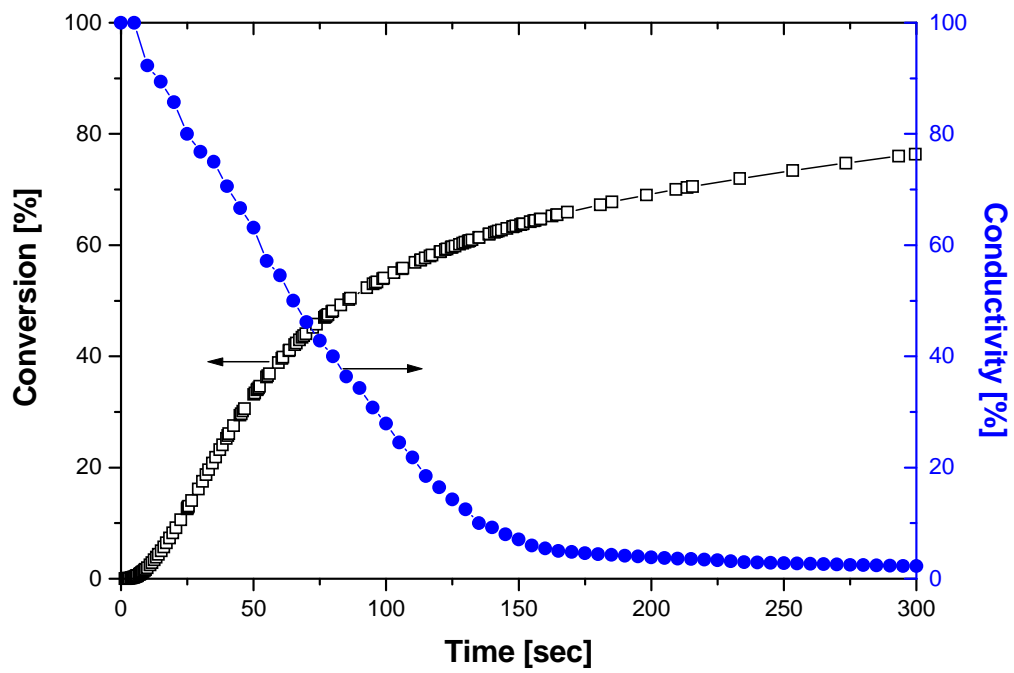


Figure 11 Conversion profile and Relative conductivity for the photo-polymerization of NOA65 40wt%+E7 60wt% mixture as a function of UV irradiation time.

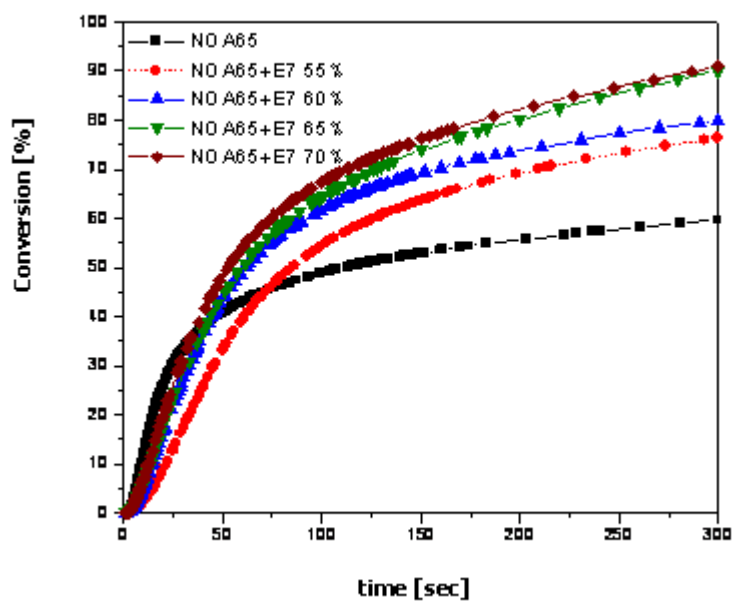


Figure 12 Conversion profile for the photo-polymerization of NOA65+E7 mixtures.

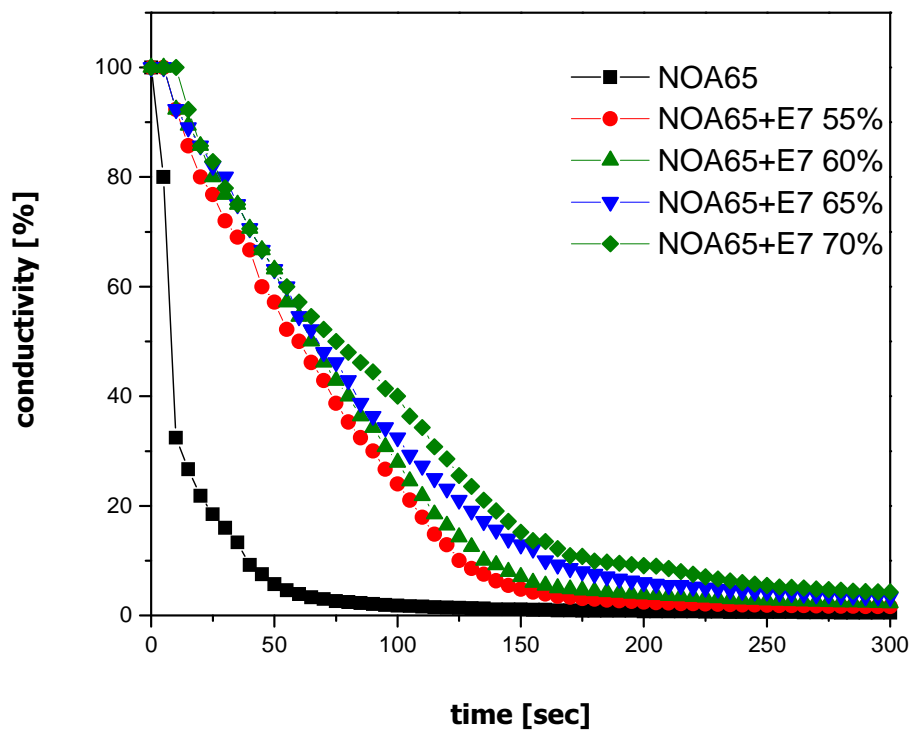


Figure 13 Relative Conductivity for the photo-polymerization of NOA65+E7 mixtures.

Figure 14는 액정의 함량에 따른 액정-prepolymer의 상용성을 비교하기 위해 액정-prepolymer의 혼합물의 상분리 온도를 측정한 그래프이다. 액정의 함량이 증가함에 따라 높은 온도에서 상분리가 일어났다. 액정의 함량이 75wt%일 때는 상온에서도 상분리가 일어나 PDLC cell을 제작할 수 없었다. 이러한 결과를 통해 광중합 반응 과정에서 액정의 함량이 70wt%일 때 액정과 고분자의 상분리가 상대적으로 일찍 진행되는 반면, 액정의 함량이 55wt%일 때 상분리가 상대적으로 늦게 진행된다는 것을 예측할 수 있다. 액정의 함량 증가가 액정-prepolymer 혼합물의 광중합 거동과 상분리 거동에 미치는 영향을 살펴보기 위해 다음의 실험을 진행하였다.

Figure 15는 NOA65 45wt%와 E7 55wt%의 시편을 Figure 8의 장치를 이용하여 반응시간에 따른 relative conductivity와 transmittance 변화를 나타낸 그래프이다. 투과율 변화가 시작한 시간을 t_i , 투과율 변화가 일정해지는 시간을 t_f 라 하고 relative conductivity의 감소한 후 일정해지는 시간을 g_f 라 하였다. 상분리가 시작되면서 투과율 변화가 일어나기 때문에 투과율 변화가 일어나는 시점은 상분리 시작 시점이고 투과율이 일정해지는 시점은 상분리가 끝나 더 이상의 투과율 변화가 없기 때문에 투과율이 일정해지는 시점은 상분리가 끝나는 시점이다. Relative conductivity가 더 이상 감소하지 않고 일정해지는 시점은 고분자의 분자량 증가가 일어나지 않고 반응이 끝나는 시점이다. Figure 15의 t_i 는 95초이고, t_f 와 g_f 는 145초이다. 고분자의 분자량 증가가 일어나지 않고 반응이 끝나면 고분자의 사슬의 mobility가 감소하여 더 이상 상분리가 진행되지 못하기 때문에 t_f 와 g_f 가 일치한다.

Figure 16은 NOA65 40wt%와 E7 60wt%의 혼합물을 Figure 8의 장치를 이용하여 반응시간에 따른 relative conductivity와 transmittance 변화를 나타낸 그래프이다. t_i 는 79초이고, t_f 는 119초이다. g_f 는 152sec이다. 액정의 함량이 55wt%일 때와 비교하여 t_i 가 일찍 진행된 것을 볼 수 있다. 이는 figure 14에서 예상한 것과 일치한다. t_i 에서 g_f 까지의 시간이 액정의 함량이 55wt%일 때와 비교하여 커진 것을 확인할 수 있다. 고분자와 액정의 상분리가 충분히 일어난 것을 알 수 있다. 그 결과 liquid crystal droplet 크기가 더 커질 것을 예상 할 수 있었다. Figure 20의 SEM 결과에서 액정의 함량이 55wt%보다 60wt%가 liquid crystal droplet의 크기가 더 커진 것을 확인 하였다. 일반적으로 droplet size가 1~3 μ m 범위에서 가시광선의 산란이 가장 크게 나타난

다고 알려져 있다[19]. SEM 결과에서 본 것과 같이 액정의 함량이 60wt%일 때 1~3 μ m의 크기를 넘는 liquid crystal droplet이 형성되어 t_f 때 투과율이 액정의 함량이 55wt% 일 때 보다 높아진 것을 알 수 있다.

Figure 17은 NOA65 35wt%와 E7 65wt%의 혼합물을 Figure 8의 장치를 이용하여 반응시간에 따른 relative conductivity와 transmittance 변화를 나타낸 그래프이다. t_i 는 47초이고, t_f 는 91초이다. g_f 는 155sec이다. t_i 에서 g_f 까지의 시간이 액정의 함량이 60wt%일 때 더 커지는 것을 볼 수 있고, t_f 때 투과율도 높아진 것을 볼 수 있다. 이는 liquid crystal droplet의 크기가 더욱 커진 것으로 예상하였고, SEM 결과와 일치한다.

Figure 18은 NOA65 30wt%와 E7 70wt%의 혼합물을 Figure 8의 장치를 이용하여 반응시간에 따른 relative conductivity와 transmittance 변화를 나타낸 그래프이다. t_i 는 17초이고, t_f 는 64초이다. g_f 는 210sec이다. t_i 에서 g_f 까지의 차이가 가장 크고, t_f 때 투과율도 가장 높다. 이는 liquid crystal droplet 크기가 가장 클 것으로 예상된다.

액정의 함량이 60wt%이상일 때 t_f 와 g_f 가 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 이는 spectrometer의 측정범위를 넘는 droplet 크기 때문에 spectrometer로 t_f 이후에 투과율 변화를 관찰할 수 없어 t_f 와 g_f 가 일치하지 않는다.

Figure 19는 t_i 와 g_f 의 차이와 PDLC의 morphology의 상관관계를 나타낸 것이다. 액정의 함량이 증가함에 따라 t_i 가 일찍 일어나고 g_f 와의 차이가 점점 커지고 그 결과 liquid crystal droplet 크기가 점점 커질 것으로 예상 하였다.

Figure 20은 PDLC cell의 SEM micrograph를 나타낸 것이다. 액정의 액정함량이 증가함에 따라 droplet의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 액정-prepolymer 혼합물의 광중합 반응 및 상분리 거동에서 예상했던 morphology와 SEM으로 관찰한 morphology가 일치하는 것을 알 수 있다.

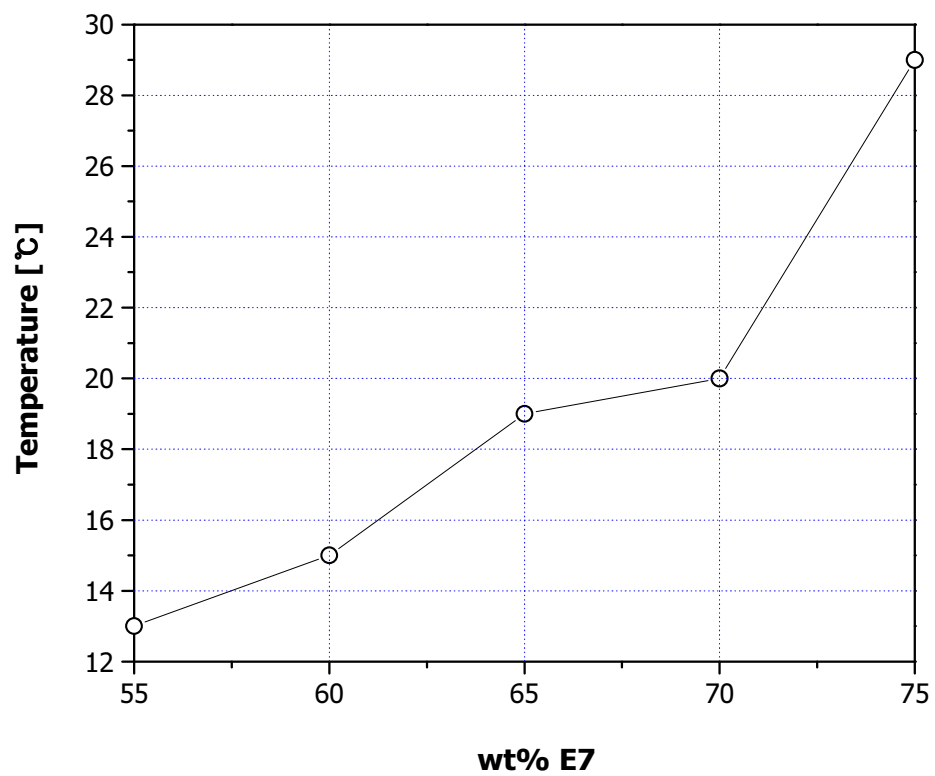


Figure 14 Phase separation temperature of NOA65+E7 mixtures on quenching.

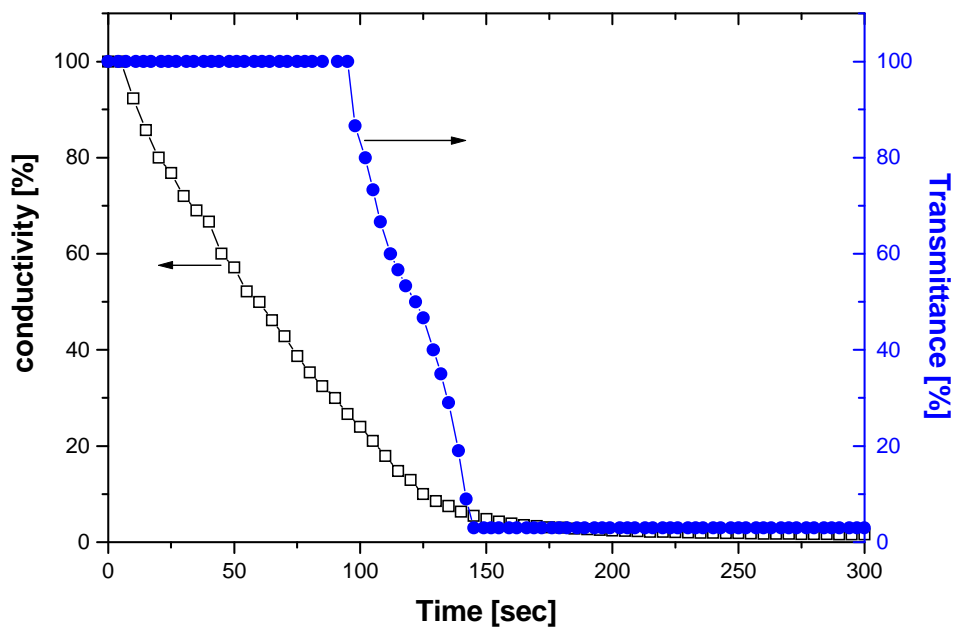


Figure 15 Relative conductivity and transmittance as a function of UV irradiation time NOA65 45%+E7 55% mixture.

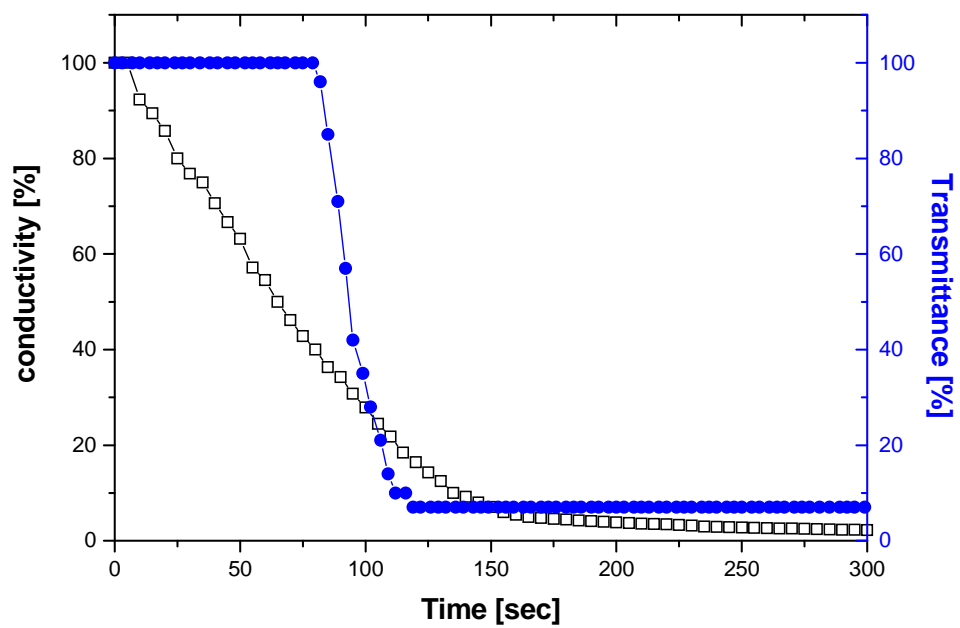


Figure 16 Relative conductivity and transmittance as a function of UV irradiation time NOA65 40%+E7 60% mixture.

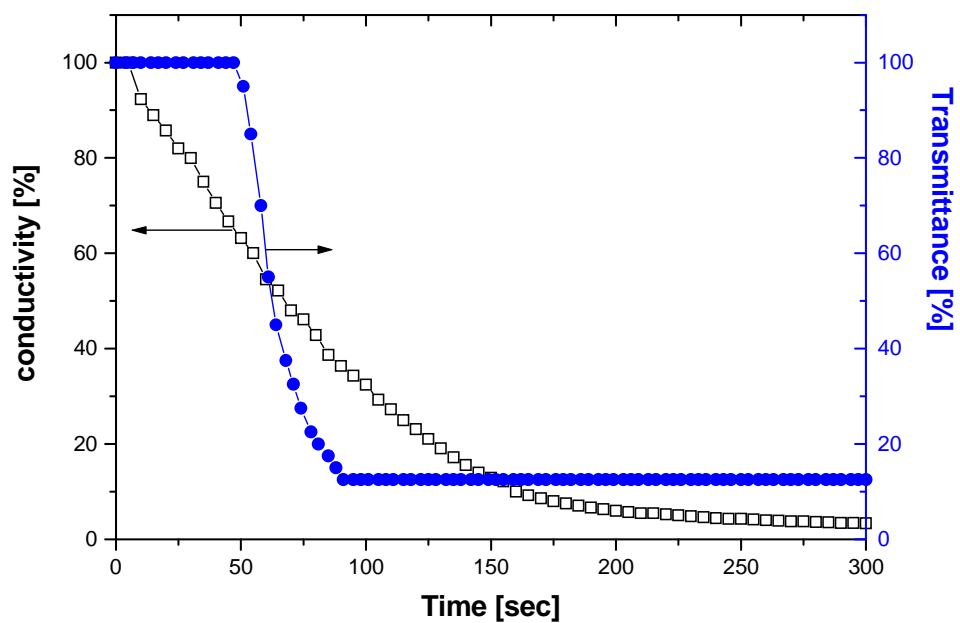


Figure 17 Relative conductivity and transmittance as a function of UV irradiation time NOA65 35%+E7 65% mixture.

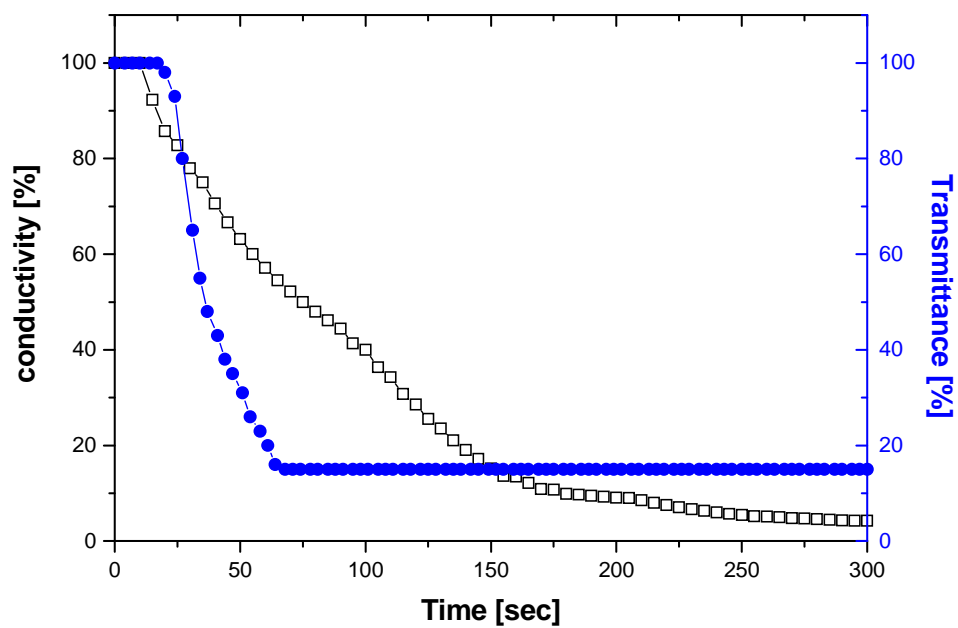


Figure 18 Relative conductivity and transmittance as a function of UV irradiation time NOA65 30%+E7 70% mixture.

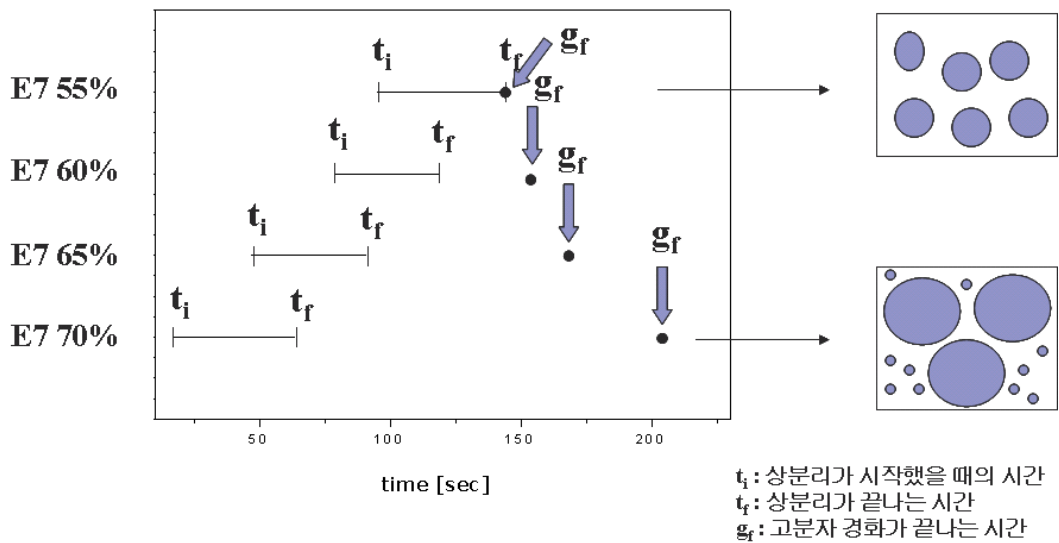
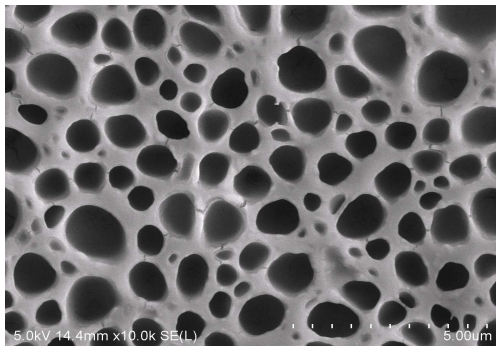
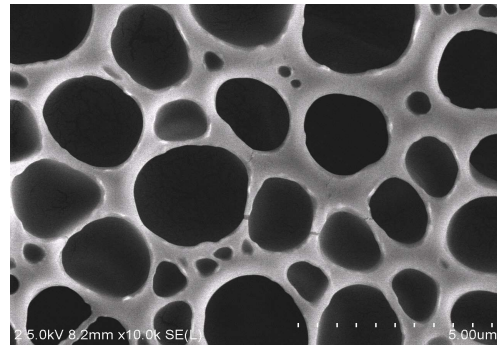


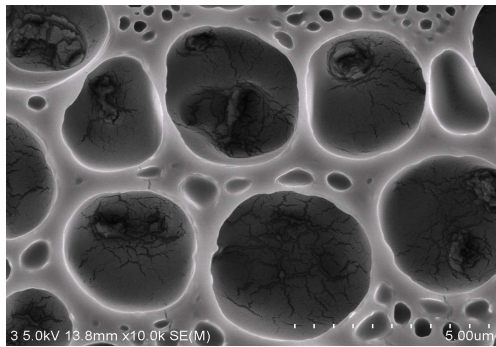
Figure 19 The times during which the transmittance change ($t_i - t_f$) and the times at which the gelation is observed by conductivity measurement (g_f). The schematic representative of the droplet structure of PDLC for different LC concentration.



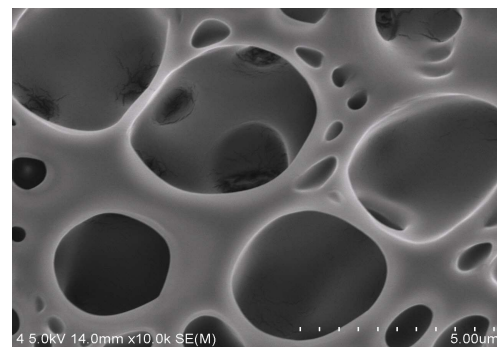
(a) NOA65 45% + E7 55%



(b) NOA65 40% + E7 60%



(c) NOA65 35% + E7 65%



(d) NOA65 30% + E7 70%

Figure 20 SEM of PDLC samples.

PDLC cell의 인가전압에 대한 투과율 변화를 Figure 21에 나타내었다. PDLC cell의 구동전압은 액정의 함량이 70wt%일 때 가장 낮았고, 액정의 함량이 감소함에 따라 구동전압이 높아짐을 보였다. PDLC의 구동전압은 식 (1)으로 계산된다.

이 식에서 PDLC의 구동전압은 액정 droplet의 크기의 역수에 비례한다. Figure 22에서 액정의 함량별로 만들어진 PDLC cell의 구동전압과 SEM 실험을 통해 관찰된 액정 droplet의 평균크기와의 관계를 나타내었다. 본 연구 결과에서도 액정 droplet의 크기와 PDLC의 구동전압의 관계가 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

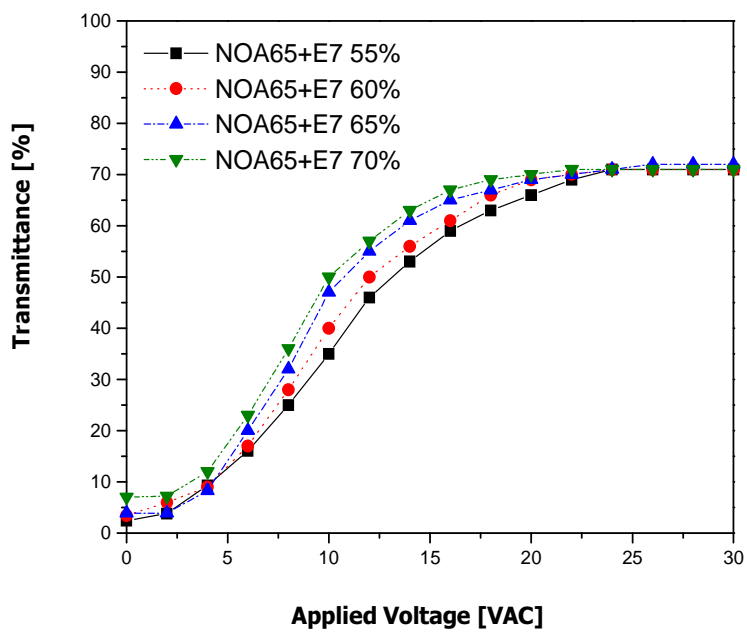


Figure 21. Light transmittance of PDLC cells as a function of applied voltage.

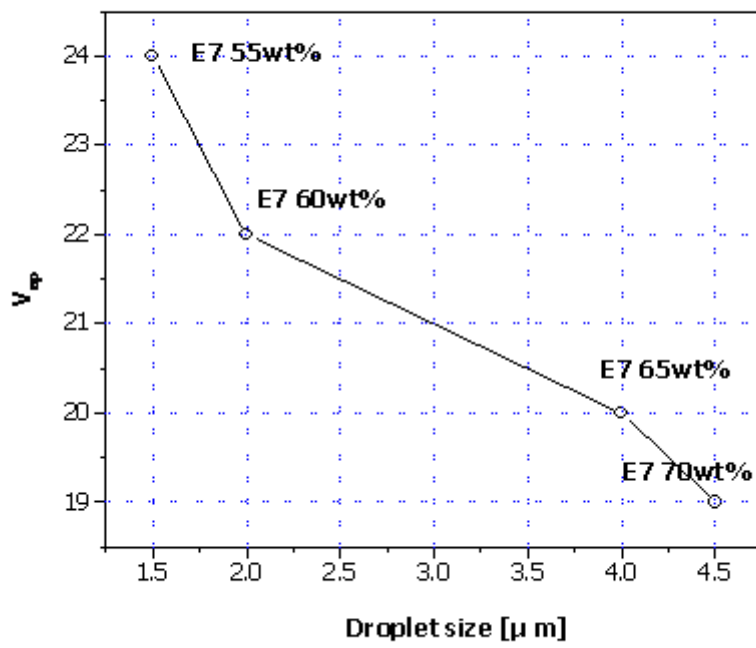


Figure 22. Relationship between droplet size and operating voltage.

제 5절 결론

본 연구에서는 고분자 중합 시 일어나는 고분자 matrix의 점도 변화를 conductivity로 측정하는 측정 장치와 투과율 변화를 측정할 수 있는 장치를 이용하여 PDLC의 광중합 거동 및 상분리 거동을 실시간으로 모니터링 할 수 있는 장치를 설계하였다. conductivity를 측정하는 gel-timer 시스템은 기존의 photo-DSC 시스템에 비해 고분자 중합 시 고분자 matrix의 점도변화를 측정 할 수 있으므로 액정이 첨가된 시스템에서의 고분자 광중합 거동에 대한 정확한 정보를 얻을 수 있다.

PDLC의 광중합 거동 및 상분리 거동을 실시간으로 모니터링 할 수 있는 장치를 이용하여 액정의 함량에 따른 광중합 거동 및 상분리 거동을 측정한 결과 액정의 함량이 증가함에 따라 상분리가 빨리 일어나고 상분리가 끝나는 시점 역시 빨리 일어났다 . 그와 반대로 고분자의 분자량 상승이 끝나는 지점은 늦어짐을 확인 하였다. 그 결과 액정의 함량이 증가함에 따라 liquid crystal droplet 크기가 커질 것을 예상하였고, SEM으로 morphology 결과가 일치함을 확인 하였다.

PDLC의 광중합 거동 및 상분리 거동을 실시간으로 모니터링 할 수 있는 장치를 이용하여 PDLC의 광중합 거동 및 상분리 거동을 측정함으로써 PDLC의 morphology를 예측하고 제어할 수 있다.

본 연구에서는 spectrometer의 측정 범위를 넘는 크기의 droplet 크기나 측정범위에 미치지 못하는 작은 droplet이 형성되는 거동은 관찰 할 수 없어 예측할 수밖에 없었다. 본 연구에 이어 추후 연구에서는 좀 더 넓은 범위를 측정할 수 있는 장치를 사용하여 정확한 상분리 거동 관찰이 필요할 것 같다.

참고문헌

1. C. H.Noh, J. E Jung, J. Y. Kim, D. S.Sakong, and K. S. Choi, Mol. Cryst. Liq. Cryst.m, 237 , 17(1992)
2. J. W. Doana, A. Golemme, J. L. West, J. B. Whitehead, Jr., and B. -G. Wu, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 165, 511(1988)
3. 노창호, 성준호, J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 812, 6(1995)
4. W. AHN, D.Y KIM, Y.C KIM, AND C.Y KIM, Ferroeletrics, 191, 156(1994)
5. Valery. P. Shibaev, Lui Lam, Springer-Verlag New York, Inc(1993)
6. J. J. Wu and C. M. Wang, Physics Letter A, 149, 232(1997)
7. P. S. Drazic, World Scientific, London, 30(1995)
8. K. J. Lee, W. H. Park, D. H. Cho, Journal of the Korean Fiber Society 510, 40(2003)
9. Paul. S. Drzaic, "Liquid Crystal Dispersion", World Scientific(1995)
10. H. G. Craighed, J. Cheng, S. Hackwood, J. Appl. Phys. Lett 40, 22(1982)
11. J. L. Fergason, SID Int. Symp. Dig. Tech. Paper 16, 68(1985)
12. J. L. West, Mol. Cryst. Liq. Cryst, 157, 427(1998)
13. J. L. West, J. W. Doane, S. Zumer, U. S. Patent, 4685771, August 11(1987)
14. C. Clark Shan, E. Hoyle Charles, C. Deker; Polymer,40 , 5063(1999)
15. 홍진후, UV경화코팅, 조선대출판사
16. J. W. HAN, LIQUID CRYSTAL, 2001, 28, 10 1487-1493
17. J. G. Kloosterboer, Polymer, 1996, 37, 26, 5937-5942
18. K. ZAHOUILY, RadTech 2004 Technical Proceeding
19. John L. West, J. Appl. Phys, 69, 1605-1612, 1991

감사의 글

지난 2년 동안의 대학원 생활은 저에게 부족한 면을 일깨워 준 소중한 시간이었습니다. 지금의 제가 있기까지 관심과 격려로 저에게 큰 힘이 되어주신 모든 분들께 감사의 마음을 전합니다.

먼저 이 논문이 완성되기까지 지도는 물론 깊은 관심과 배려로, 때로는 질책으로 진정한 학문의 길을 몸소 보여주신 홍진후 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 그리고 많은 가르침과 조언을 아끼지 않으신 최재곤 교수님, 유지강 교수님, 김준섭 교수님, 조훈 교수님, 그리고 김현경 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 또한 PDLC 연구에 있어 많은 가르침을 주신 박수철 선배님과 관심과 배려를 아끼지 않으신 김양배 박사님, 조정대 박사님 그리고 큐시스 임직원 분들께도 감사드립니다. 대학원 과정 동안 실험실에서 고락(苦樂)을 함께 했던 김종구, 주형태, 한승택, 김순기, 박진성, 김형규 선배님 그리고 권석, 환석, 창호, 민주, 기호, 춘희, 설매 대학원 생활동안 따뜻하게 챙겨주신 여러 선배님을 비롯한 대학원 선·후배님들께 감사의 말을 전하고 싶습니다.

마지막으로 지금의 제가 있기까지 여러 어려움 속에서도 아낌없는 사랑과 정성으로 배움을 허락해 주신 아버지와 어머니, 이제 곧 사랑하는 공주님이 태어나는 우리 형, 형수님 항상 옆에서 힘이 되어준 큰누나, 매형, 작은누나 그리고 우리 막내 은희 언제나 힘들었을 때 버팀목이 되어주었던 친구, 후배들. 주원, 영동, 원일, 희웅, 일한, 기동, 현, 종원, 준연, 향숙, 우리 사랑하는 미경에게 논문을 바치며 그 분들이 주신 큰사랑에 깊은 존경과 감사를 드립니다.

2007年 6月

李 相 燮

저작물 이용 허락서

학 과	고분자공학과	학 번	20057711	과 정	공학석사
성 명	한글 : 이 상 섭 한문 : 李 相 燮 영문 : Lee Sang Sub				
주 소	광주광역시 광산구 북산동 189				
연락처	E-MAIL : 252707@naver.com				
논문제목	한글 : 고분자분산액정의 광중합 및 상분리 거동연구 영문 : Photo-polymerization and phase separation study of Polymer Dispersed Liquid Crystal				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함.
다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(O) 조건부 동의() 반대()

2007 년 8 월 일

저작자: 이 상 섭 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하