

Acrylamide Copolymers에 의한 Liquid Crystal Emulsions의 안정성에 관한 연구

류해일^{1*}, 장낙한¹, 전윤석¹, 이명신²

¹공주대학교 사범대학 화학교육과

²공주대학교 자연대 화학과

The Stabilization of Liquid Crystal Emulsions by Acrylamide Copolymers

Hail Ryu^{1*}, Nak-Han Jang¹, Youn-Seok Jeon¹ and Myeong-Shin Lee²

¹Department of Chemistry Education, Kongju National University

²Department of Chemistry, Kongju National University

요 약 PDLC 필름을 제작하는 데는 여러 방법들이 있으나 그중 하나로서 에멀전 기술에 기반을 둔 NCAP필름 제조방법이 있다. 이러한 에멀전 기술은 물에 부분적으로 용해될 수 있는 PVA, PVP와 같은 고분자로 NCAP를 제조할 수 있고, 또한 안정제 없이도 안정한 액정 에멀전을 형성할 수 있다. 본 연구에서는 물에 녹는 것과 물에 녹지 않는 부분을 가지고 있는 분자로 구성된 공중합체에 대하여 에멀전의 안정성과 계면장력, 표면장력이 공중합체의 구성, 농도, 소수성 체인 등에 의존한다는 것도 연구하였다. Acrylamide-styrene(AA-ST)계 공중합체는 같은 농도조건에서 사용한 다른 공중합체보다 낮은 계면장력을 나타낸다. 낮은 계면장력 때문에 AA-ST 공중합체는 액정분자들과 좋은 친화성을 갖는다. 또한 액정표면에 쉽게 흡수되는 분자들이 액정 에멀전 시스템을 더 안정화한다는 것과 형태학적 분석을 통한 액정의 안정성도 논의하였다.

Abstract There are several methods to fabricate Polymer Dispersed Liquid Crystal(PDLC) films. One of them, so-called Nematic Curvilinear Aligned Phase(NCAP) film, is based on emulsion technology. To produce NCAP systems various water soluble polymers, such as partially hydrolyzed polyvinylalcohol(PVA) and polyvinyl pyrrolidone(PVP), which can form stable emulsion of liquid crystal(LC) without any stabilizers were used. In this work, we studied the dependence of emulsion stability on nature and composition of copolymers composed of water-soluble and water-insoluble moiety. We found that interfacial surface tension depends on the composition of comonomer, the copolymer concentration in the water, and the nature of hydrophobic chain. The Acrylamide -styrene(AA-ST) copolymer showed the lowest interfacial surface tension among the tested copolymers at the same concentration. Since the interfacial surface tension decreases with increasing the compatibility of copolymer with LC phase the AA-ST copolymer has the best compatibility with LC molecules. It is believed that molecules adsorbing easily on the surface of LC droplets allows the LC emulsion system to be more stable.

Key Words : Liquid Crystal, Acrylamide, Copolymer

1. 서론

액정은 셀룰로오스 유도체, 단백질, 계면활성제, 염료

와 더불어 널리 사용되는 새로운 신소재이다. 특히 액정의 개발은 액정분자의 형태에 따라 전자광학적효과(electro-optic effect)가 발견된 이래 화면 기술 산업에 매

*교신저자 : 류해일(hryu@kongju.ac.kr)

접수일 09년 07월 13일

수정일 (1차 09년 08월 13일, 2차 09년 08월 17일)

게재확정일 09년 08월 19일

우 중요한 위치를 차지하고 있다[1]. 최근에는 투명한 박막에 액정을 넣고, 그 밑에 트랜지스터를 가로 세로 배열한 아몰퍼스 실리콘막을 놓아 텔레비전 초박막화면, 계기판, 전자계산기 등 무한한 응용의 분야에 있다. 액정은 분자배열에 따라 Nematic, Smetic, Cholesteric의 세 종류로 크게 분류되며, 이중 Nematic 구조는 낮은 점성, 긴 범위의 배향성을 가져 전체 액정부피에 평행하게 배열되는 특징 때문에 더욱 큰 응용의 가치를 가진다. 일반적으로 Nematic 액정재료는 벤젠고리가 여러 개 연결되어서 양극단에 전자를 잡아당기는 그룹과 밀어주는 그룹 등으로 구성되어 있는 것이 액정분자의 특징이다[2-4].

본 연구에서는 액정으로서 4-cyano-pentylbiphenyl-4'-carbonitrile(LC, 5CB)으로 구성된 alkyl cyanobiphenyl계인 저분자의 성질을 가지는 Nematic액정을 소수성 수용성 공중합체(HMC)에 분산시켜 Nematic 액정필름으로 만들었을 때, 외부자기장이 적용되었을 때의 안정성을 알아보기 위하여 실험을 시도하였다.

이런 기술로 만들어진 액정 필름에 빛을 통하면 액정 microdroplet 필름 재료는 광학적으로 등방성이면서 단축의 액정의 배향과 굴절의 인덱스를 갖는데 off 상태에서는 액정 유도체가 재배열 된다[5]. 이런 system을 준비하기 위한 방법으로는 Nematic Curvilinear Aligned Phase System(NCAP) 방법을 썼다. 이 방법은 간단하고 경제적인 에멀전 방식에 대한 안정성을 조절하는 에멀전 기술에 기본을 두고 있다. 특히, 불안정한 저분자 오일의 에멀전들에 대한 안정도를 증가시키는 소수성 수용성 공중합체(HMC)에 대한 적용은 몇몇 연구자들에 의해 보고되어진 바 있지만, 수용성 고분자의 중간체 안에 액정의 에멀전화는 많이 연구되어지지 않은 분야로서 이론적인 면이나 적용적인 면에서도 흥미가 있는 분야이다[5].

그러므로 본 연구에서는 HMC 즉, acrylamide에 styrene, methylmethacrylate와 vinylacetate 등을 공중합시켜, 이들의 구조 및 물리적 특성을 측정하고, LC와 에멀전시켜서 NCAP 필름을 제조하고 그들의 형태학적 분석을 수행하였다. 이러한 실험적 결과를 토대로 LC-HMC와의 안정성을 논의하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 측정기기

실험에 사용한 methyl methacrylate(MMA), vinylacetate(VAc), styrene(ST)은 Junsei 화학회사 것을 사용했으며, 4-cyano-pentyl biphenyl-4'-carbonitrile(LC, 5CB)의 액정과 acrylamide (AA)는 각각 Merck 와

Aldrich 회사에서 생산된 특급 시약을 사용했다. 점도측정은 Ostwald 및 Ubbelohde점도계를 사용하여 측정하였다. 액정의 수명 측정은 특수제작한 장치를 이용하여 측정하였으며, 접촉각과 계면장력 측정은 Goniometer(Rame-Hart, Inc) 장치를 이용하여 측정하였다. 특히 LC-HMC의 침강 측정에는 Catheto-meter(Gaertner Scientific co.)를 사용하였다. 이밖에 구조분석을 위하여 FTIR(Bio-Rad win-IR), ¹H-NMR(Bruker, 300MHz)을 사용했다.

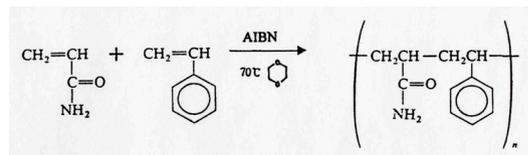
2.2 공중합체의 합성

본 실험에서 합성된 공중합체는 acrylamide 단량체에 상응하는 단량체(ST, MMA, VAc)를 용액 중합 방법에 의해 합성하였다. 아래에 각각의 실험방법을 제시하였다.

2.2.1 Acrylamide-styrene 공중합체(N.1)의 합성

100mL 삼구 둥근바닥 플라스크에 콘덴서를 꽂아 환류되게 하고 젓개를 장치한 다음 acrylamide(5g, 0.070moles), styrene(1mL, 0.0096 moles), AIBN(0.18g, 3 wt%), dioxane(26mL)를 넣고 질소하에서 항온 수조로 70°C로 온도 유지하면서 30분 동안 반응시켰다[6].

반응을 끝낸 후 1시간가량 찬물에 식혔다. 이때 생긴 흰색 고체를 250mL 비커에 담긴 아세톤에 넣고 침전시킨다. 이렇게 하여 흰색 고체가 침전되었을 때 아세톤층은 따라 버리고 원심분리기에 약 3분 동안 회전시킨 후 원심분리관의 아세톤층은 따라 버리고 다시 반복해서 아세톤으로 씻은 다음 침전된 흰색 고체를 진공 건조기에 2일 동안 건조시켜서 acrylamide-styrene 공중합체(N.1) 1.15g을 얻었다. 아래에 합성된 물질의 구조를 나타내었다.



[그림 1] Acrylamide-styrene 공중합체

FTIR(KBr) : 3350.05, 3198.68(m), 1664.53(m), 2938.38(w), 1452.93(w), 989.227(w), 1124.15(w), 704.086, 763.149(w), cm⁻¹ ; ¹H NMR(in D₂O), (δ:ppm) : 7.4, 6.3, 4.7, 3.4, 3.6, 2.0, 1.7

2.2.2 Acrylamide-styrene 공중합체(N.2)의 합성

(N.1)의 실험방법과 동일하며 styrene(0.5mL, 0.0048moles) AIBN(0.165g, 3wt%)의 변화를 주었다. 이때 얻은 양은 2.18g이었다.

2.2.3 Acrylamide-styrene 공중합체(N.3)의 합성

(N.1)의 실험방법과 동일하며 styrene(1.5mL, 0.0144moles) AIBN(0.195g, 3wt%), 의 변화를 주었다. 이때 수율은 0.75g이었다.

FTIR(KBr) : 3388.56, 3199.94(m), 2929.52(m), 1664.53(s), 1449.72(w), 870.777, 1118.18(w), 700.501, 761.412(w), cm⁻¹ ; ¹H NMR(in D₂O), (δ ppm) : 7.2, 6.1, 4.7, 2.0, 1.7, 2.0, 1.5

2.2.4 Acrylamide-methylmethacrylate 공중합체(N.4)의 합성

100mL 3구 플라스크에 콘텐서를 깨끗이 씻어 환류되게 하고 젓개를 장치한 다음 acrylamide(5g, 0.070moles), methylmethacrylate(1mL, 0.01moles) AIBN(0.06g, 1wt%), dioxane(26mL)를 넣고 질소 하에서 항온조로 70℃로 온도 유지하면서 30분 동안 반응시켰다.

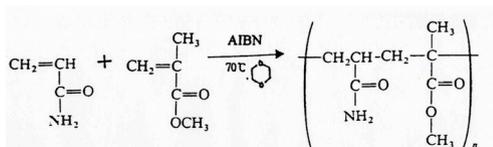
반응을 끝낸 후 1시간가량 찬물에 식혔다. 이때 생긴 흰색 고체를 250 mL 비커에 담긴 아세톤에 넣고 침전시킨다. 이렇게 하여 흰색 고체가 침전되었을 때 아세톤층은 따라 버리고 원심분리기에 3분 동안 회전시킨 후 원심분리기 시험관의 아세톤층은 따라 버리고 아세톤으로 3번 씻은 후 침전된 흰색 고체를 진공 건조기에 2일 동안 건조시켜서 Acrylamide-methylmethacrylate 공중합체(N.4). 3.83g을 얻었다.

2.2.5 Acrylamide-methylmethacrylate 공중합체(N.5)의 합성

(N.4)의 실험방법과 동일하며 methyl methacrylate(1.5mL, 0.015moles), AIBN(0.065g, 1wt%)의 변화를 주고 2일 동안 건조시켜서 acrylamide methyl methacrylate(N.5). 2.8g을 얻었다.

2.2.6 Acrylamide-methylmethacrylate 공중합체(N.6)의 합성

(N.4)의 실험방법과 동일하며 methylmethacrylate(0.5mL, 0.005moles), AIBN(0.055g, 1wt%)의 변화를 주고, 2일 동안 건조시켜서 Acrylamide-methylmethacrylate 공중합체(N.6). 3.24g을 얻었다. 합성된 구조를 아래에 나타내었다.



[그림 2] Acrylamide-methylmethacrylate 공중합체

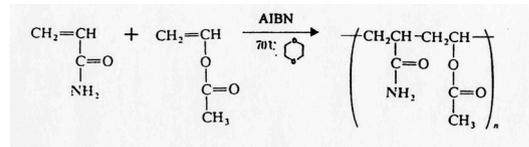
FTIR(KBr) : 3352.49, 3198.36(m), 2934.85(m), 1665.27(s), 1616.93(w), 1124.66(w), cm⁻¹ ; ¹H NMR(in D₂O), (δ ppm) : 7.2, 5.6, 3.6, 3.4, 2.0, 1.5

2.2.7 Acrylamide vinyl acetate 공중합체 (N.7)의 합성

100mL 3구 플라스크에 콘텐서를 깨끗이 씻어 환류되게 하고 젓개를 장치한 다음 acrylamide (5g, 0.070moles), vinylacetate(2mL, 0.023moles) AIBN(0.07g, 1wt%), dioxane(26mL)를 넣고 질소에서 항온조로 70℃로 온도 유지하면서 30분 동안 반응시켰다. 세척방법은 (N.6)과 동일하였으며, Acrylamide-vinylacetate 공중합체(N.7) 4.97g을 얻었다.

2.2.8 Acrylamide-vinylacetate 공중합체 (N.8)의 합성

(N.7)의 실험방법과 동일하며 vinylacetate(1mL, 0.0116moles) AIBN(0.12g, 2wt%)의 변화를 Acrylamide-styrene 공중합체(N.8) 3.34g이 생성되었다. 합성된 구조를 아래에 나타내었다.



[그림 3] Acrylamide-vinylacetate 공중합체

FTIR(KBr) : 3351.66, 3197.95(m), 2934.64(w), 1665.08(m), 1617.45(m), 1122.52(w), cm⁻¹ ; ¹H NMR(in D₂O), (δ ppm) : 6.3, 6.8, 4.7, 2.3, 1.4

2.2.9 Acrylamide-styrene 공중합체(N.9)의 합성

100mL 3구 플라스크에 콘텐서를 깨끗이 씻어 환류되게 하고 젓개를 장치한 다음 acrylamide(5g, 0.070moles), styrene(1mL, 0.0096moles) AIBN(0.12g, 2wt%), dioxane(10mL)를 넣고 다시 CCl₄(10mL)를 넣어 질소에서 항온조로 70℃로 온도 유지하면서 30분 동안 반응시켰다.

반응을 끝낸 후 1시간가량 찬물에 식혔다. 이때 생긴 흰색 고체를 250mL 비커에 담긴 아세톤에 넣고 침전시킨다. 이렇게 하여 흰색 고체가 침전되었을 때 아세톤층은 따라 버리고 원심분리기에 3분 동안 회전시킨 후 원심분리기의 아세톤층은 따라 버리고 아세톤으로 씻으면서 아세톤을 더 첨가한 후 회전시켰다. 이것을 반복적으로 3

번 한 다음 침전된 흰색 고체를 진공건조기에 2일 동안 건조시켜서 Acrylamide-styrene 공중합체(N.9) 3.2g이 생성되었다.

FTIR(KBr) : 3355.8, 3199.85(m), 2930.59(w), 1657.32(s), 1454.67(m), 1418.57(m), 1120.72(w) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (in D_2O), (δ ppm) : 7.1, 4.7, 3.6, 2.3, 1.5

2.3 점도의 측정

본 실험에서 합성된 Acrylamide-styrene, Acrylamide-methylmethacrylate와 Acrylamide-vinylacetate 공중합체들의 점도를 다음과 같은 두 가지 조건으로 측정하여 구했다.

2.3.1 점도 측정(case I)

30 $^{\circ}\text{C}$ 항온조에 고정시킨 Ostwald 점도계에 합성된 공중합체를 증류수에 녹여 0.2wt% 용액으로 만들어서 8mL 점도를 채우고 실험을 수행하였다.

점도계 중 한 가지에 고무관을 연결하고 그 고무관에 압력을 넣어서 용액을 표시선까지 올라가게 한 후 용액이 내려오기까지의 시간을 측정하였다. 위와 같은 방법으로 증류수 8mL씩을 Ostwald점도계에 넣고 용액을 희석해 가며 점도를 측정하였다.

2.3.2 점도 측정(case II)

30 $^{\circ}\text{C}$ 항온에 고정시킨 ubbelohde 점도계에 앞에서 합성한 공중합체들 농도 6wt%- H_2O 를 1wt% 염화나트륨으로 용액을 제조한 다음 각각 8mL정도 되게 채운다음 점도계 중 한 가지에 고무관을 연결하고 그 고무관에 압력을 넣어서 용액을 표시선까지 올라가게 한 후 용액이 내려오기까지의 시간을 측정하였다. 위의 6wt%용액을 희석시켜 0.04wt%까지 농도를 묽혀서 점도를 측정하였다.

2.4 액정 방울수명 측정

Acrylamide 공중합체들의 수용성용액 내에서, 액정의 수명이 에멀전 형성 시에 매우 중요한 역할을 한다. 따라서 이러한 특성을 조사하기 위하여 다음과 같이 실험을 하였다.

25 $^{\circ}\text{C}$ 항온조에서 합성한 공중합체들을 증류수에 0.7wt%농도로 만든 다음 액정 방울 수명 측정기의 용기에 %정도 채우고 상부에서 피펫으로 액정을 한 방울 취해 공중합체 용액의 하단위에 위치한 액정층에 흡착시킨다. 위와 같은 방법을 30번씩 시행했고 합체되는 시간을 초시계로 측정해서 수명을 작성하였다.

[표 1] 공중합체의 환산 점성도

Copolymers(moles)	viscosity(cP)
N. 1 (AA/ST-0.07/0.0096)	0.87
N. 2 (AA/ST-0.07/0.0048)	1.18
N. 3 (AA/ST-0.07/0.0144)	0.91
N. 4 (AA/MMA-0.07/0.01)	1.25
N. 5 (AA/MMA-0.07/0.015)	1.30
N. 6 (AA/MMA-0.07/0.005)	1.32
N. 7 (AA/VAc-0.07/0.023)	1.32
N. 8 (AA/VAc-0.07/0.0016)	1.53
N. 9 (AA/ST-0.07/0.0096) in CCl_4	1.97

[표 2] 아크릴아마이드-스티렌 공중합체(N.3)와 아크릴아마이드-스티렌 공중합체 수용액에서 액정의 수명(sec)

Number	N.3 (0.7 wt%)	N.9 (0.7 wt%)
1	16.25	12.38
2	17.25	19.43
3	20.78	24.24
4	21.12	27.06
5	22.31	27.95
6	22.69	28.62
7	22.91	41.57
8	24.19	45.70
9	25.91	61.14
10	28.08	68.00
11	28.20	71.16
12	28.22	82.27

*copolymer N.3(AA:ST=5:1.5)

*copolymer N.9(AA:ST=5:1.0(CCl_4))

[표 3] AA-MMA 공중합체군의 수명(sec)

Number	N.6(0.7wt%)	N.5 (0.7wt%)	N.4 (0.7wt%)
1	2.05	2.14	5.58
2	2.06	3.66	5.72
3	2.10	3.67	5.90
4	2.27	3.75	6.66
5	2.27	4.49	7.06
6	2.58	5.40	8.33
7	3.06	5.51	8.49
8	3.07	6.06	8.49
9	3.79	6.26	9.20
10	3.89	6.45	11.29
11	4.44	6.47	11.43
12	4.52	6.52	11.43

*copolymer N.6(AA:MMA=5:05)

*copolymer N.5(AA:MMA=5:1.0)

*copolymer N.4(AA:MMA=5:1.5)

[표 4] AA-VAc 공중합체군의 수명(sec)

Number	N.7 (0.7 wt%)	N.8 (0.7 wt%)
1	0.63	12.38
2	0.71	19.43
3	0.72	24.24
4	0.72	27.06
5	0.74	27.95
6	0.89	28.62
7	0.90	37.66
8	1.02	41.00
9	1.06	45.70
10	1.08	61.14
11	1.19	68.00
12	1.20	71.16

*copolymer N.7(AA:VAc=5:2)

*copolymer N.8(AA:VAc=5:1.0(CCl₄))

2.5 Acrylamide-styrene(N.9) 공중합체의 Fractionation 실험

Acrylamide-styrene 공중합체 합성조건이 CCl₄ 용매에서 이루어진 화합물 즉 (N.9)에 대하여 용해도차이를 이용해 공중합체를 fractionation했다. 이 fraction하는 기술은 1959년 Hall, 1961년 Guzmán와 1967년 Cantow에 의해서 다양하게 개발된 분류 기술이다. 이 가운데 본 실험에서는 Hall의 방법을 이용하여 항온조 안에 1000mL 4구 플라스크에 잘 정제된 (N.9)을 15wt% H₂O 용액을 100mL 넣고 젓개를 장치하고 한쪽엔 편벨 플라스크를 장치한다. 편벨 플라스크에 아세톤을 넣고 천천히 떨어뜨리면서 저어주었고 온도는 25℃로 유지한다. 뿌옇게 될 때까지 저어 준다음 온도를 30℃, 35℃로 서서히 올린 다음 급격히 25℃로 냉각시킨다. 이 냉각시킨 용액을 원심분리기에 넣고 침전시킨다. 냉장조에 하루 동안 보관하고 침전된 것을 바이알에 넣고 진공 건조기에 하루 동안 건조시켜서 0.39g 생성되었다[6]. 그리고 침전되고 그 나머지 윗물로 위와 똑같은 방법으로 Fractionation시켰으며 이때 2번째 0.56g 생성, 3번째 0.45g 생성, 4번째 0.47g 생성, 5번째 0.43g 생성되었다. 분류된 각 프랙션들의 점도와 Life time을 측정해본 결과 마지막 추출된 물질들의 점성이 제일 낮았으며 Life time은 작은 값을 나타내어서 처음 추출물은 분자량이 큰 것이 되고 나중에 추출된 것은 분자량이 작은 것임을 알 수 있다. 아래 표에 측정값들을 제시하였다.

[표 5] 아크릴아마이드-스티렌(N.9)로부터 분별된 화합물들의 수명(1)

Fractionation No.9	concentration (wt%-H ₂ O)	time(t _{1/2})
1st.	0.7	>2hr
2nd.	0.7	>2hr
3rd.	0.7	>2hr
4th.	0.7	>2hr

[표 6] 아크릴아마이드-스티렌(N.9)로부터 분별된 화합물들의 수명(2)

Fractionation No.9	concentration (wt%-H ₂ O)	time(t _{1/2})
pure PAA	0.70	5.5sec
3rd.	0.70	>2hr
	0.35	>2hr
	0.21	>2hr
	0.42	9sec
4th.	0.70	>2hr
	0.35	>2hr
	0.21	>2hr
	0.12	>2hr
	0.04	>2hr
	0.02	5.5sec

[표 7] 분별된 물질들의 점성도

Fractionation (No.9)	reduced viscosity	concentration (wt%-H ₂ O)
1st.	1.88	0.2
2nd.	1.44	0.2
3rd.	1.08	0.2
4th.	0.95	0.2

[표 8] 분별된 물질들의 수명(sec),(3rd, 4th.)

Number	Frac③ 0.042wt%	Frac④ 0.025wt%
1	3.20	1.16
2	3.21	1.30
3	4.33	1.52
4	4.38	1.53
5	5.56	2.20
6	6.43	2.41
7	6.52	2.62
8	6.52	3.09
9	8.95	3.42
10	9.25	4.56
11	10.09	5.06
12	10.39	5.62

2.6 접촉각 측정 실험

OHP 필름 위에 본 실험에서 합성한 Acrylamide 공중합체들을 증류수에 1.2wt% 정도 되게 녹인 다음 도포시

켜 건조시켰다. 이렇게 만든 필름 위에 LC를 한 방울 (2.5mL) 떨어뜨려서 접촉각을 Goniometer(Rame-Hart, Inc)를 사용해서 액정을 관찰하면서 접촉각을 측정하였다.

[표 9] LC와 다양한 공중합체 필름들 사이의 접촉각 (θ)(volume of droplet=0.003mL)

No.	Polymer	monomer mixture		copolymer		θ	sorption of H ₂ O g/100g	Hydrophobicity
		M ₁	M ₂	m ₁ (wt%)	m ₂ (wt%)			
1	AA-ST	5	0.5	83.06	16.93	18.6		↓
2		5	1.0	81.15	18.85	13.5		
3		5	1.5	79.1	20.90	9.1		
4	AA-MMA	5	0.5	82.62	17.37	20.8		↓
5		5	1.0	80.54	19.46	17.8		
6		5	1.5	79.71	20.29	17.1		
7	AA-VAc	5	0.5	—	—	19.1		↓
8		5	1.0	—	—	14.6		
9		5	1.5	87.53	12.47	13.4		
10	Polystyrene						0.047	↑
11	Poly MMA						1.18	
12	Poly vinyl acetate						2.20	

2.7 계면장력의 측정

본 실험에서 합성한 acrylamide-공중합체 수용액을 0.1~0.7wt%만들어서 이 용액 각각에 마이크로 니들을 사용하여 LC(무게와 부피를 측정함)의 droplet을 떨어뜨려 계면장력을 Goniometer(Rame-Hart, Inc)를 사용하여 계면장력을 측정했다. 측정값을 아래 표 10에 제시하였다[7].

[표 10] 계면장력의 측정값

No.	component	concentration	weight of droplet	volume of droplet	Density	$\frac{r}{V^{1/3}}$	γ	$3\sqrt{V}$
5	AA-MMA	0.7	0.1636	0.161	1.016	0.035	13.41	0.544
8	AA-VAc	0.7	0.2102	0.200	1.050	0.032	17.29	0.584
9-1st	AA-ST	0.7	0.1014	0.095	1.067	0.041	8.35	0.456
9-2nd	AA-ST	0.7	0.1276	0.125	1.020	0.038	10.50	0.50
9-3rd	AA-ST	0.7	0.1656	0.159	1.040	0.035	13.64	0.54
9-4th	AA-ST	0.7	0.1730	0.166	1.042	0.035	14.24	0.55
Frac* ②	AA-ST	0.7	0.1403	0.140	1.002	0.034	12.35	0.53
Frac* ②	AA-ST	0.5	0.1469	0.146	1.006	0.036	12.69	0.53
Frac* ②	AA-ST	0.3	0.1590	0.156	1.019	0.035	13.0	0.54
Frac* ②	AA-ST	0.1	0.163	0.160	1.019	0.035	13.42	0.54
PAA		0.7	0.2272	0.223	1.018	0.031	18.36	0.60

2.8 Acrylamide의 공중합체에 의해 안정화된 액정 에멀전과 침강의 실험

합성한 공중합체를 가지고 0.7wt% 용액들을 만든 다음 7mL를 바이알에 넣은 후 1.4wt% 농도되게 액정을 떨어뜨려 1분 동안 웨이킹머신으로 에멀전시켰다. 이것을 25℃ 항온조에 넣고 고정시킨 다음 cathetometer(Gaertner scientific corp. chicao)로 creaming상태에서 10분 지났을 때 침전된 두께를 재었다.

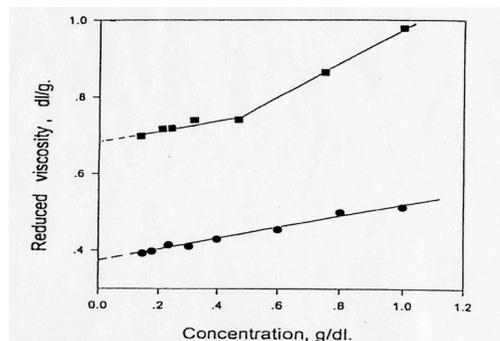
[표 11] AA공중합체의 안정화된 LC 에멀전과 침강 자료

No	copolymer	Hydrophobic modifier's content, mol%	The Sedimentated Layer (thickness, mm)	T, K
1	AA-ST	17.21	1.98	298
2	AA-ST	18.84	1.56	298
3	AA-ST	20.91	1.44	298
4	AA-ST	20.91	1.44	298
5	AA-ST	20.20	1.54	298

Polymer concentration : 0.7wt%
 LC concentration : 1.4wt%
 Solution volume : 7mL
 Creaming time : 10min

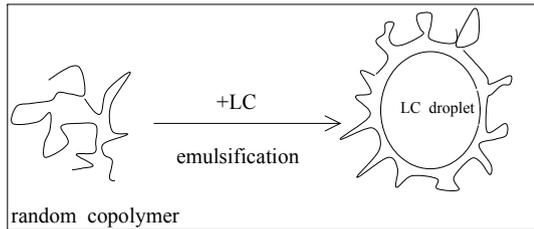
3. 실험결과 및 고찰

아래 그림4에 Polyacrylamide-styrene(80/20) 공중합체에 대한 환원점도를 농도 향에 대해 그래프로 나타내었다. 순수한 Polyacrylamide 용액은 농도에 따라 점도가 직선적으로 감소하는 반면에, AA-ST 공중합체 소수성 수용성 공중합체 거리는 HMC 농도가 증가함에 따라 체인 거리가 좁아지면서 소수성 상호작용이 생기므로 임계점이 생긴다.



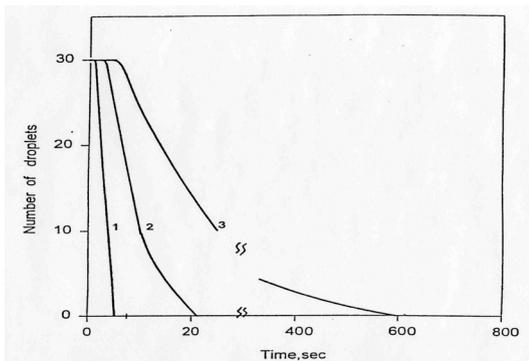
[그림 4] 고분자 작용기 농도에 따른 환산 점성도 농도 : ●=PAA; ■=copolymer AA-ST. (80:20) in aqueous solution

점도의 측정값으로부터 AA-ST공중합체보다 AA-MMA와 AA-VAc공중합체에서 더 큰 점도값을 나타내었다. 이 현상은 ST보다 MMA와 VAc가 용액내에서 분자내의 수소결합에 의해 영향이 생긴다는 것을 알 수 있다. Life time의 측정 실험결과는 다음과 같은 그림 5를 통해서 예측할 수 있다[8].

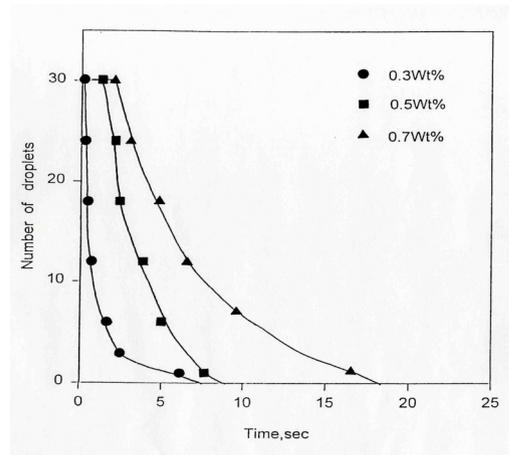


[그림 5] 액정과 고분자의 에멀전화

즉, 본 실험에서 합성한 공중합체 속에서 LC가 서로의 droplet을 유지하여 버티는 시간은 주위를 둘러싸고 있는 HMC의 종류에 따라 달라진다. 즉 그림 5에서 소수성 체인들이 LC를 둘러싼다면 LC와 LC사이의 결합을 방해해서 매우 이상적인 에멀전 상태를 유지할 것이다. 이러한 결과를 아래 그림에 나타내었다. 즉 LC droplet의 표면 위의 폴리머 층의 형성은 입체적 안정성을 강화하고 droplets의 합체를 감소시킨다. 그러나 HMC-농도가 높을수록 LC 표면에 흡수가 너무 잘되므로 합체시간이 길어지고 Life time도 길어진다. AA-ST 그룹 공중합체가 연구된 3개의 HMC들 중 가장 좋은 성질을 나타냄을 아래 두 개의 그림으로부터 알 수 있다[9].



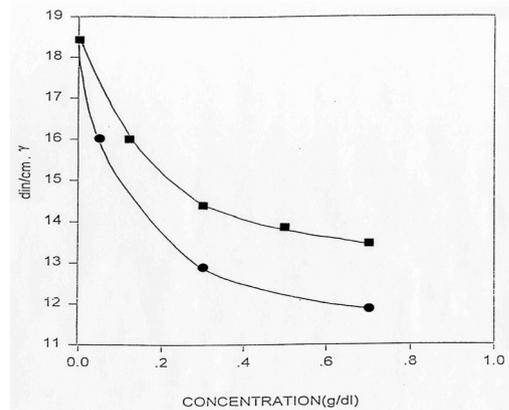
[그림 6] 다양한 고분자 용액에서 LC 방울의 분배계수 시간 곡선 : 1. AA-VAc; 2. AA-MMA; 3. AA-ST. polymer concentration 0.7 wt%, temperature 298 K



[그림 7] AA-MMA(85:15) 고분자에서 농도에 따른 LC 방울의 수명에 관한 분포계수 시간 곡선(온도 298 K).

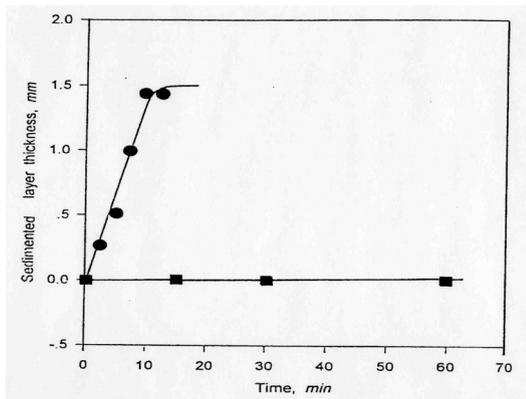
한편 접촉각 실험 결과로부터 다음과 같은 사실을 알 수 있다. AA-ST, AA-MMA와 AA-VAc의 공중합체의 필름위에서 측정된 LC의 접촉각은 AA-ST에서 약 18.6 θ , AA-MMA에서 20.8 θ , AA-VAc 19.1 θ 를 나타내어 AA-ST에서 가장 작은 접촉각을 나타내었다. 이러한 현상은 AA-ST와 LC가 가장 잘 친화성이 있고 작은 LC로 분산될 수 있으며 에멀전의 상태가 양호해질 수 있다는 점을 지적해 준다.

표면장력은 측정값으로부터 AA-VAc > AA-MMA > AA-ST 순서로 낮은 값을 나타내었으며, 아래 그림에서 볼 수 있듯이 AA-ST와 AA-MMA의 농도가 증가할수록 계면장력이 감소함을 볼 수 있다. 이것은 다소 높은 농도 속의 HMC에서 에멀전 효과가 크다는 것을 말하여 준다.



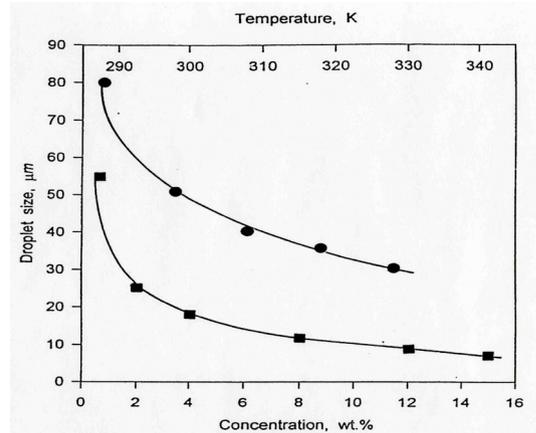
[그림 8] LC 방울과 고분자 용액의 경계에서 계면장력의 고분자 농도 효과 ● AA-ST(86:14) ■ AA-MMA (85:15)

Acrylamide 공중합체에 의한 안정화된 LC 에멀전과 두께 측정 실험결과 AA-ST의 공중합체에서 ST의 mole 비를 17.21, 18.84, 20.91, 20.20 mole%로 변환시켜 만든 0.7 wt%-H₂O용액 속에서 catheto-meter를 가지고 LC의 침전된 층의 두께를 측정한 결과 각각 1.98 mm, 1.56 mm, 1.44 mm, 1.54 mm를 나타내었다. 이 사실은 가장 얇은 두께인 ST mole비가 가장 큰 20.20 mole%일 때이므로 다음과 같은 사실을 알 수 있다. 소수성 그룹이 많은 HMC일 수록 LC의 에멀전이 안정화될 수 있다는 것이다. 그림 9에 AA-ST 공중합체에서 시간에 따른 LC의 침전층 두께와 농도와의 관계를 도시하였다.



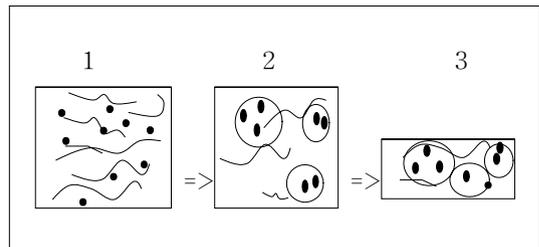
[그림 9] AA-ST 공중합체에 의해 안정화된 에멀전에서 LC의 수명의 작용에 따른 침강층의 두께 : ● =0.7 wt%; ■=15 wt%. LC/polymer=2:1, temperature 298 K.

LC-in-water 에멀전의 안정성은 공중합체 내에서 소수성 그룹의 농도가 증가함과 함께 증가된다[10]. 그러므로, 에멀전 상태에서 creaming상태로 변화되었을 때 25℃ 온도에서 styrene의 양이 많아진다면, 침전된 층 두께의 높이는 낮게 된다. 그러나 수용액 내에서의 폴리머 농도가 너무 지나치게 높으면(그림에서 15wt%) 시간이 경과함에 두께는 일정한 값을 가지며, 이 현상은 creaming 상태가 된다. 한편 온도의 영향이 에멀전과의 어떤 관계에 있는가를 조사해 본 결과를 그림 10에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 또한 농도가 증가함에 따라 droplet size는 감소하며 이 현상은 에멀전을 잘 만들어 줄 것이다.



[그림 10] 공중합체 AA-ST 농도의 작용으로 LC 방울 크기 평균(온도 298 K) : ■ ; 에멀전의 온도 n ● (Copolymer concentration 0.7 wt%). LC/Polymer=2:1.

LC-in-water 에멀전으로부터 물이 증발하는 동안에 HMC는 입체적 안정성과 분자운동의 안정성을 갖게 되고 그것은 폴리머의 상과 LC droplets 상으로 구성된 연속적인 두 상의 시스템을 준다[11, 12]. 그리고 현미경과 SEM의 사진으로부터 본 실험에서 수행한 AA-ST/LC의 필름은 매우 안정적이고 분산도가 좋은 것으로 나타났다. 또 이 NCAP system 그림11 제조법으로 PDLC 필름 제조도 할 수 있다. 이 PDLC 필름은 10~20μm polymer/Liquid crystal(LC) 복합물로 돼 있으며 곧 이 복합물을 polymer dispersed Liquid crystal 이라 부른다. 이 PDLC 필름은 광조절용 창, LC projection displays와 대형 액정표시 소자로 사용될 수 있다[13, 14].



[그림 11] NCAP의 합성

●-Liquid crystal(LC), ~~~~~ : hydrophobically modify copolymer, ●●● : water
1 : Polymer solution, 2 : LC-in-water emulsion, stabilized by HMC, 3 : NCAP system

4. 결론

수용액에서 소분자구조로부터, 수용성 HMC의 계면장력의 감소는 LC droplets의 표면 위에서의 우선적인 흡수가 일어나며, 안정한 LC-in-water 에멀전을 제조할 수 있다. 또한 HMC의 농도가 증가되고 온도가 증가되면 droplet의 size가 작아져서 이 결과 더 좋은 에멀전 안정성을 갖을 수 있다.

본 연구에서 합성한 HMC가운데 AA-ST의 공중합체가 AA-MMA와 AA-VAc보다 매우 좋은 에멀전 조건을 갖고 있으며, 이러한 상태에서 폴리머의 상과 LC droplets 상으로 구성된 연속의 두개의 상 시스템은 물의 증발 후에는 더 좋은 PDLC 필름을 만들 수 있다.

참고문헌

- [1] 김성복, “폴리이미드 배향막의 특성 및 액정과과의 계면 현상에 대한 연구”, 한국과학기술원 논문지, pp. 1~2, 1996.
- [2] 김응진, “고분자/저분자 액정 복합막의 계면 조건의 변화 및 전기광학적 성질에 관한 연구”, 한국과학기술원 논문지, pp. 1~4, 1994.
- [3] P. K. Guta, H. Johnson, and C. Allexon, J. Controlled. Rel., 26, 229, 1993.
- [4] C. M. Klech and X. Li, J. Pharm. Sci., 79, 999, 1990.
- [5] J. N. Israelachvili, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1729, 1973.
- [6] March, G, Napper, D., J. Colloid Interface Sci. 61, 383, 1977.
- [7] Walstra, P., in "Encyclopedia of Emulsion Technology" (P.Becher, Ed.) Vol. 1, Dekker, New York, 1983.
- [8] Journal of colloid and interface science, vol. 143, No.1 April, 1991.
- [9] Journal of colloid and interface science 155, 511~514, 1993.
- [10] Napper, D., "Polymeric Stabilization of Colloid Dispersions", Academic Press, New York, 1983.
- [11] Encyclopedia of emulsion technology, volume 1, Edited by paul becher.
- [12] 조석영, 김영준, “고분자 용액에서 침점증합에 의한 P(PEGMA-co-PBMA) 마이크로젤의 합성”, 한국산학기술학회 논문지, vol. 10, No. 4, pp. 852~854, April, 2009.
- [13] Mas Bulletin, J. William Doane. January 1991.
- [14] Journal of Basic Science, 표면안정화된 강유전성 액

정디스플레이를 위한 배향막으로서의 고분자액정필름, vol. 27, 2002.

류 해 일(Haiil Ryu)

[정회원]



- 1979년 2월 : 공주대학교 화학교육과(이학사)
- 1992년 7월 : 독일 튀빙엔대학교 유기화학과(이학박사)
- 1994년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 화학교육과 교수

<관심분야>
공업유기화학, 고분자화학

장 낙 한(Nak Han Jang)

[정회원]



- 1986년 2월 : 서울대학교 대학원 화학교육과(이학석사)
- 1988년 8월 : 서울대학교 대학원 화학교육과(교육학석사)
- 1997년 2월 : 서울대학교 대학원 화학교육과(이학박사)
- 2003년 12월 : 미국 미주리대학교 대학원 과학교육과(교육학박사)
- 2005년 10월 ~ 현재 : 공주대학교 화학교육과 교수

<관심분야>
물리화학, 화학교육

전 윤 석(Youn-Seok Jeon)

[정회원]



- 2004년 2월 : 공주대학교 대학원 화학교육과(교육학석사)
- 2005년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 대학원 화학교육과(교육학박사)
- 2001년 3월 ~ 현재 : 계광중학교 교사

<관심분야>
화학교육, 유기화학

이 명 신(Myong Shin Lee)

[정회원]



- 1994년 2월 : 대전 한밭대학교
화학과(이학사)
- 1996년 2월 : 공주대학교 대학원
화학과(이학석사)

<관심분야>

화학교육, 유기화학