

광반응 결사슬기로서 4-스티릴피리딘유도체를 가지는 용해성 폴리이미드의 합성과 광배향

김민우 · 안득균 · 이동호 · 박이순 · 서관호 · 하기룡* · 김우식[†]

경북대학교 고분자공학과, *계명대학교 화학공학과
(2004년 3월 9일 접수, 2004년 7월 5일 채택)

Synthesis and Photoalignment of Soluble Polyimides Containing 4-Styrylpyridine Derivatives as Photoreactive Side Groups

Min-Woo Kim, Deuk-Kyoon Ahn, Dong-Ho Lee, Lee-Soon Park,
Kwan-Ho Seo, Ki-Ryong Ha*, and Woo-Sik Kim[†]

Department of Polymer Science, Kyungpook National University,
1370 Sankyuek-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Keimyung University,
1000 Sindang-dong, Dalseo-gu, Daegu 704-701, Korea

[†]e-mail : wskim@knu.ac.kr

(Received March 9, 2004; accepted July 5, 2004)

초록 : 광반응성 결사슬기로서 4-(4-옥시알킬렌옥시스티릴)피리딘 (에틸렌 및 헥실렌)을 가지는 용해성 폴리이미드를 합성하였고 그 특성을 조사하였다. 합성한 광반응성 고분자들은 여러 가지 극성 유기 용매에 잘 녹았으며 이들 고분자는 용액법으로 쉽게 필름이 형성되었고 필름 상태에서 1.5 J/cm²의 광량을 받았을 때 64% 정도 광반응이 진행되었다. 또한 이들 고분자의 필름은 투과율을 200 °C에서도 85% 정도 유지하였다. 따라서 이들 고분자는 투명성과 용해성이 좋은 감광성 폴리이미드로 평가 될 수 있다. 알킬렌 스페이서로서 에틸렌기를 가지는 고분자와 헥실렌기를 가지는 고분자는 필름 상태에서 이색비가 각각 0.023과 0.026이었다. 선편광에 의해 광반응된 전자의 고분자와 후자의 고분자의 필름 셀에 주입된 액정의 질서 파라미터 값은 각각 0.50과 0.52였다. 이들 결과는 이들 고분자가 광배향에 알킬렌 스페이서 효과를 나타낸다는 것을 뜻한다. 이들 고분자에 의한 액정의 광배향은 선편광 자외선의 전기장 벡터에 대해 수직한 방향이었다.

ABSTRACT : Soluble aromatic polyimides bearing 4-(4-oxalkyleneoxystyryl)-pyridines (ethylene and hexylene) as photoreactive side groups were synthesized and characterized. The photoreactive polymers were soluble in various polar organic solvents and their films were easily formed by solution casting. The photoreactivities of the polymers in the film state were approximately 64% at an exposure energy of 1.5 J/cm². Transmittances of the polymer films were about 85% after annealing at 200 °C. Therefore, these polymers can be evaluated to be photoreactive polyimides with good transparency and solubility. The dichroic ratios of the polymers with ethylene and hexylene groups as the alkylene spacers were 0.023 and 0.026, respectively. The order parameters of 4'-pentyl-4-biphenylcarbonitrile as a liquid crystal (LC) in the film cells of the former and latter polymers were 0.50 and 0.52, respectively. These results indicate that the polymers show the effect of alkylene spacer on the photoalignments. The LC in the film cells of the polymers was perpendicularly oriented to the electric vector of the linear polarized UV light (LPUVL).

Keywords : soluble polyimide film, liquid crystal, photoalignment, photoreactivity, 4-styrylpyridine.

1. 서론

액정 (LC) 배향기술은 LC 디스플레이 제조 공정에서

매우 중요한데, 현재 LC의 배향은 러빙법에 의해 이루어지고 있다.¹ 이 방법은 먼지의 발생, 정전기 문제, 러빙 강도를 조절하기 어렵다는 등의 단점이 있다.² 이러

한 단점들을 보완하기 위해 광에 의한 LC 배향이라는 개념이 도입되었다.³⁻⁷ 광배향 연구들의 기본 개념은 선편 광된 자외선(LPUVL)에 의해 일어나는 광이량화반응, 트랜스-시스 광이성화반응 및 광분해반응을 이용하는 것이다. 예를 들면 광이량화기로서 신나모일기,^{4,8,9} 쿠마린기,^{5,10} 또는 2-스티릴피리딘기¹¹ 가지는 고분자와 트랜스-시스 광이성화 반응을 일으키는 아조벤젠기⁷ 가지는 고분자가 광반응을 일으킬 때 고분자뿐만 아니라 LC가 광배향된다는 보고가 있다. 아울러 폴리이미드와 같은 고분자는 원자외선에 의해 광분해 될 때 이들 고분자는 물론 LC가 광배향된다는 보고가 있다.¹²⁻¹⁶

폴리이미드는 높은 열적안정성, 좋은 기계적 성질, 그리고 우수한 필름 형성 능력 등의 장점을 가지고 있다. 이러한 장점들에도 불구하고 아직까지 광이량화기나 광이성화기를 가지는 감광성 폴리이미드의 배향에 관한 연구는 별로 없었다. 다만 최근에 Chen 등은¹⁷ 아조벤젠을 함유하고 있는 폴리이미드의 광배향에 관한 연구를 하였고, Ree 등은² 결사슬에 감광기로 4-스티릴피리딘기를 가지는 용해성 폴리이미드에 관한 연구를 하였다. 아울러 본 연구자들은 결사슬에 감광성기로서 2-스티릴피리딘기를 가질 뿐만 아니라 주쇄의 탄소에 플루오르화 메틸기를 함유하는 용해성 폴리이미드를 합성하고 그 광배향특성을 조사하여 두고중에 있다.¹⁸ 덧붙여 최근에는 플루오르기를 함유하는 폴리이미드는 용해도가 우수할 뿐만 아니라 높은 투과율을 나타낸다는 것이 보고 된 바 있다.¹⁹

본 연구에서는 감광기로서 구조적 규칙성이 2-스티릴피리딘기 보다 좋은 4-스티릴피리딘기를 결사슬에 가지는 용해성 광이량화 경화형 폴리이미드 2종류를 합성하였고 이들의 열적성질, 투명성, 광반응성, 광배향성 뿐만 아니라 감광기의 알킬렌 결사슬 스페이서 길이에 따른 광배향 효과에 대해서도 조사하였다.

2. 실험

재료. 4-(4-hydroxystyryl)pyridine (4-HSP)은 참고문헌을 따라 합성하였다.²⁰ 2-브로모-1-에탄올 (Junsei)과 6-브로모-1-헥사놀 (Junsei)은 시약급을 그대로 사용하였다. K₂CO₃ (Ducksan)는 정제없이 시약급을 그대로 사용하였다. 2,2'-Bis(4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane (Riedel de Haen)은 시약급을 그대로 사용하였다. N-Phenyl-4-nitrophthalimide는 참고문헌에 따라 합성하였다.²¹ 3,3'-Hydroxy-4,4'-diaminobiphenyl (HAB) (Tokyo Kasei)는 승화시켜 정제하여 사용하였다. 테트라히드로푸란 (THF) (Junsei)는 P₂O₅ 존재하에 환류한 후 증류하였다. N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) (Aldrich)는 P₂O₅ 존재하에 환류한 후 감압증류하였다. 자

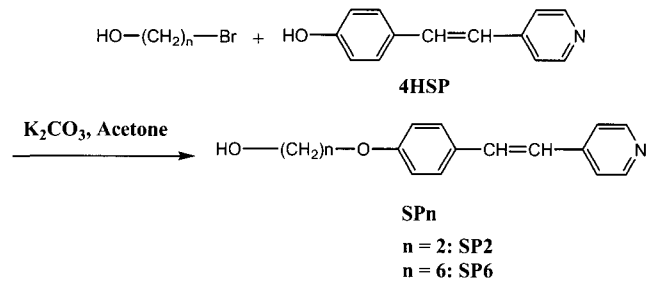


Figure 1. Synthesis of 4-styrylpyridine derivatives.

일렌 (Duksan)은 나트륨 선 존재하에 환류한 후 감압증류하여 사용하였다. 아세톤은 시약급을 CaSO₄ 존재하에 증류하였다. 트리페닐포스핀 (Aldrich)는 시약급을 그대로 사용하였으며 diethylazodicarboxylate (DEAD) (40% 톨루엔 용액, Aldrich)는 톨루엔을 제거한 후 사용하였다. 그 외 화합물들은 시약급을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

4-스티릴피리딘 유도체의 합성. 2종류의 4-스티릴피리딘유도체 SP2와 SP6의 합성반응은 Figure 1에 나타내었다. SP2의 합성은 다음과 같이 하였다. 냉각기가 장치된 3구 플라스크에 정제된 아세톤 200 mL를 넣고 여기에 합성한 4-HSP 5.00 g (0.025 mol)을 녹이고 K₂CO₃를 첨가하여 1시간 동안 환류시킨 후 2-브로모-1-에탄올 6.34 g (0.05 mol)을 천천히 적하시키면서 24시간 동안 환류시켰다. 얻어진 혼합물을 뜨거운 상태로 여과한 후 여과액을 회전증발기로 농축시켰고 이 농축액을 과량의 n-헥산에 천천히 떨어뜨려 생성물을 침전시켰다. 얻어진 생성물은 아세톤/에탄올 (v/v = 1/1.5) 혼합 용매로 재결정하여 SP2를 얻었다. 수율은 3.38 g (56%)이고 융점은 177~179 °C였다.

¹H NMR (DMSO-D₆): δ = 3.8 and 4.2 (4H, HO-CH₂-CH₂-O-), 5.1 (1H, HO-), 7.2~8.5 (8H, aromatic ring of styrylpyridine), 7.1 and 7.5 (2H, -CH=CH-).

SP6의 합성은 4-HSP 5.00 g (0.025 mol)과 6-브로모-1-헥사놀 9.18 g (0.05 mol)을 사용하여 위의 SP2의 합성과 동일한 방법으로 합성하였으며 수율은 4.88 g (65%)이고 융점은 137~139 °C였다.

¹H NMR (DMSO-D₆): δ = 1.3~1.8 (8H, -(CH₂)₄-), 3.8 and 4.2 (4H, HO-CH₂-(CH₂)₄-CH₂-O-), 5.1 (1H, -OH), 7.0~8.5 (8H, aromatic ring of styrylpyridine), 7.1 and 7.5 (2H, -CH=CH-).

폴리이미드의 합성.¹⁸ 용해성 폴리이미드 SPI의 dianhydride 단량체는 2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane의 disodium염과 N-페닐-4-니트로프탈이미드를 반응시켜 만들었다.²² 이 단량체 6FBPA 10.00 g (16 mmol)과

HAB 3.40 g (16 mmol)을 용매 NMP중에서 실온으로 24 시간 반응시켰고 생성된 poly(amic acid)를 분리함이 없이 이 용액에 건조한 자일렌 일정량을 넣고 160 °C에서 3시간 가열하여 용해성 폴리이미드 SPI를 제조하였다.¹⁸ 수율은 9.90 g (76%)였다.

광경화형 폴리이미드의 합성. 광경화형 폴리이미드 SPI-SP2는 Figure 2와 같이 Mitsunobu 반응에²³ 의해 다음과 같이 합성하였다. 건조된 THF 50 ml에 용해성 폴리이미드 SPI 0.58 g (7.0×10^{-4} mol; 반복단위 기준)과 SP2 0.68 g (2.8×10^{-3} mol), 그리고 PPh₃ 1.30 g (5.0×10^{-3} mol)을 녹인 후 온도를 0 °C로 낮추고 교반시켰다. 여기에 DEAD 0.86 g (5.0×10^{-3} mol)을 천천히 떨어뜨린 후 온도를 상온까지 서서히 올리고 48시간 동안 교반시켰다. 이 용액을 여과한 후 여과액을 회전증발기로 농축시키고 과량의 메탄올에 침전시켰으며 이 침전물을 THF에 녹여 다시 메탄올에 침전시킨 후 이 침전물을 상온에서 감압건조하여 광경화형 폴리이미드 SPI-SP2를 얻었다. 수율은 0.76 g (86%)였다.

SPI-SP6은 용해성 폴리이미드 SPI 0.58 g (7.0×10^{-4} mol; 반복단위 기준)과 SP6 0.83 g (2.8×10^{-3} mol)을 사용하여 다만 반응시간만 72시간으로 하고 다른 조건은 광경화형 폴리이미드 SPI-SP2의 합성조건과 동일하게 하여 합성하였다. 수율은 0.72 g (77%)였다.

측정. 푸리에 변환 적외선 스펙트라는 Jasco FT/IR 620 분광분석기를 이용해 측정하였다. ¹H-NMR 스펙트라는 Bruker Avance Digital 400 FT-NMR 분광분석기를 이용해

측정하였다. UV 스펙트라는 Shimadzu Model 2401 분광광도계를 이용해 측정하였다. 합성한 폴리이미드와 광경화형 폴리이미드의 초기 열분해 온도는 DuPont 2100 열중량분석기 (TGA)를 이용하여 질소 기류하에서 20 °C/min⁻¹의 속도로 측정하였다. 합성한 고분자들의 유리 전이 온도는 위와 같은 조건에서 DuPont 2000 시차주사열량계 (DSC)를 이용해 측정하였다. 합성한 고분자들의 수평균 분자량과 중량평균 분자량은 THF를 용매로하여 Waters Alliance V2000 겔투과크로마토그래프를 이용해 측정하였다. 이때 단분산성 폴리스티렌을 표준시료로 이용하였다. X-ray 분석은 Rigaku RAD-RS (Cu anode 및 Ni filter)로 하였다.

광반응과 광배향성의 측정. 합성한 광경화형 폴리이미드의 광반응과 광배향성을 조사하기 위해 광경화형 폴리이미드를 시클로헥산 용액에 1.5%로 녹인 다음 이 용액을 스핀 코팅기를 이용해 석영판에 코팅한 다음 상온에서 건조하여 필름을 만들고 이들 필름에 고압 수은 등으로 여러 가지 광량의 선편광 자외선 (LPUVL)을 쬐었다. 합성한 고분자의 광배향은 UV 편광분광법을 이용해 이색비 (dichroic ratio) $[DR = (A_{\perp} - A_{\parallel}) / (A_{\perp} + A_{\parallel})]$ 를 측정하였다. 합성한 광경화형 폴리이미드 필름을 이용하여 저분자 액정의 배향성을 조사하기 위해 참고문헌에^{2,8} 따라 액정셀을 만들었고 이 셀 속에 액정을 넣어서 액정의 polardiagram과 order parameter $[S = (A_{\perp} - A_{\parallel}) / (2A_{small} + A_{large})]$ 를 조사하였다. 이 때 A_⊥와 A_∥는 각각 LPUVL에 수직인 방향의 흡광도와 수평인 방향의 흡광도를 나타내며 A_{small}과 A_{large}는 각각의 흡광도 중에 큰 값과 작은 값의 흡광도를 나타낸다. 이 경우에 사용한 액정은 4'-pentyl-4-biphenylcarbonitrile (Aldrich)이 사용되었고 이 액정에는 dichroic 염료로서 Disperse Blue 1 (Aldrich)가 1% 함유되었고 이 염료의 흡광도를 측정하여 polar diagram과 order parameter를 구하였다.

3. 결과 및 토론

광경화형 폴리이미드의 합성. 폴리이미드 SPI는 먼저 수행한 연구와¹⁸ 같은 조건으로 합성하였다. 이 폴리이미드와 SP2 또는 SP6를 Mitsunobu 반응시켜²³ 광경화형 폴리이미드 2종류 SPI-SP2 및 SPI-SP6을 합성하고 분석한 결과 즉 수율, 전환율, 분자량, 점도 등을 Table 1에 나타내었다. 아울러 비교를 위해 전구체 폴리이미드 SPI의 결과도 Table 1에 나타내었다. 폴리이미드 SPI, 광경화형 폴리이미드 SPI-SP2 및 SPI-SP6의 고유점도는 0.58, 0.51, 및 0.48 정도였다. 이들의 수평균 분자량은 50300, 36200, 및 30900 정도였고 이들 고분자의 다분산성지수는 1.42

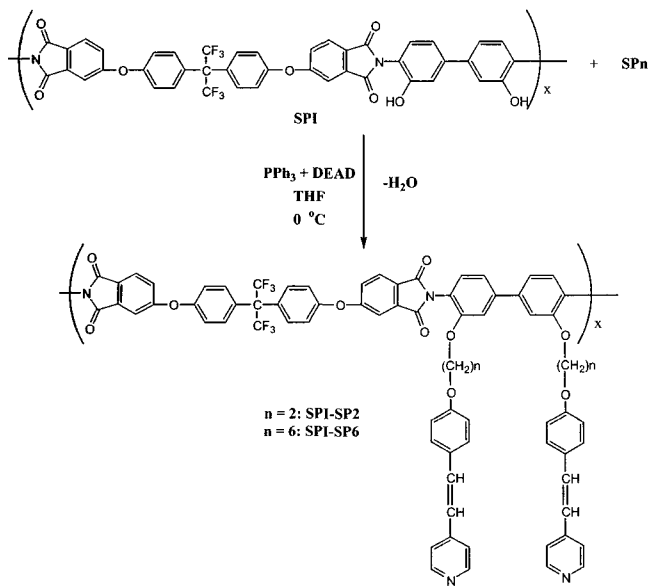


Figure 2. Synthesis of photoreactive polyimides.

에서 1.76 범위에 해당하였다. 이들 고분자의 분자량과 점도는 그 크기가 상응하고 있다. 이 경우에 용해성 폴리이미드와 4-스티릴피리딘유도체 SPn을 고분자 반응시켜 광경화형 폴리이미드를 합성하기 때문에 폴리이미드보다 광경화형 폴리이미드의 분자량이 더 커야 함에도 불구하고 폴리이미드의 분자량이 광경화형 폴리이미드의 분자량보다 더 큰 것은 합성과정에서 교반 시킬 때 고분자 주쇄의 결합이 일부 깨어졌기 때문이라고 생각된다.²⁴ 합성한 폴리이미드와 광경화형 폴리이미드들은 THF, NMP, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드 (DMSO), 피리딘, 포름산과 같은 극성유기 용매에 잘 녹았으며 필름 형성도 용이하였다. 형성된 필름은 대단히 얇고 유연하였다.

광경화형 폴리이미드 SPI-SP2의 IR 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. 전구체 고분자에 해당하는 폴리이미드 SPI에서 볼 수 있었던 3500 cm⁻¹ 부근의 HAB unit의 히드록시기에 기인한 흡수띠가 이 그림의 광경화형 폴리이미드 SPI-SP2에서는 Mitsunobu 반응으로 인해 거의 사라진 것을 볼 수 있다. 그러나 3500 cm⁻¹ 부근의 흡수띠에 약간의 흔적이 남아 있는 것은 공기 중의 수분에 의한 영향이라 생각된다. 또한 1779 cm⁻¹의 흡수띠와 1724 cm⁻¹의 흡수띠는 폴리이미드 주사슬의 이미드기의 카보닐기의 대칭 신축진동과 비대칭 신축진동 각각에 기인

하는 것이라고 판단되고^{19, 25} 1580 cm⁻¹ 부근의 흡수띠는 4-스티릴피리딘기에 있는 탄소-탄소 이중결합에^{2, 26} 기인하는 흡수띠이며, 1383 cm⁻¹의 흡수띠는 폴리이미드의 탄소-질소 결합의 신축진동에^{2, 25} 기인한 흡수띠라 생각된다. 광경화형 폴리이미드 SPI-SP6의 IR 스펙트럼은 나타내지 않았지만 위에서 언급한 광경화형 폴리이미드 SPI-SP2의 특성 흡수띠가 모두 나타난 것을 확인하였다.

또한 Figure 4에 SPI-SP2의 ¹H NMR 스펙트럼을 나타내었는데 전구체 고분자에 해당하는 폴리이미드 SPI에서 나타났던 HAB unit의 히드록시기의 수소에 기인한 10.3 ppm의 피이크가 사라졌다. 반면에 4.5 ppm과, 4.2 ppm 부근에서 감광기 결사슬의 에틸렌 스페이서의 d와 e의 수소에 기인한 피이크가 나타났고 7.3 ppm과 7.1 ppm 부근에서 스티릴피리딘기 b와 c의 수소에 기인한 피이크가 나타났으며, 7 ppm과 8 ppm 사이에 나타난 피이크에는 복잡하여 표시할 수는 없지만 광경화형 폴리이미드의 표지가 없는 벤젠고리의 모든 수소에 기인하는 것으로 추측된다. 또한 8.5 ppm에서의 피이크는 피리딘 고리의 a 수소에 기인한 것이다. 특히 10.3 ppm의 HAB의 히드록시기의 수소가 사라진 것은 결사슬에 4-스티릴피리딘기가 거의 모두가 반응하였기 때문이다.^{2, 17} 광경화형 폴리이미드 SPI-SP6의 ¹H NMR 스펙트럼을 나타내지 않았지만 스페이서 헥실렌의 양 바깥쪽 메틸렌기의 수소는 3.8 ppm과 4.1 ppm에서 나타났고 안쪽에 있는 4개의 메틸렌기의 수소는 1.3 ppm과 1.5 ppm에서 나타났다. 그 외의 수소는 Figure 4에서 나타난 광경화형 폴리이미드 SPI-SP2의 수소와 같은 위치에서 나타

Table 1. Characterization of the Precursor Polyimide and the Photoreactive Polyimides

Sample	Yield (%)	Conversion (%) ^a	Intrinsic viscosity ^b	M _n ^c	M _w /M _n ^c
SPI	79	-	0.58	50,300	1.76
SPI-SP2	86	100	0.51	36,200	1.42
SPI-SP6	79	100	0.48	30,900	1.47

^aMeasured by ¹H NMR in DMSO-D₆.

^bMeasured with Ubbelohde viscometer in DMF at 25 °C.

^cMeasured by gel-permeation chromatography in THF at 205 °C.

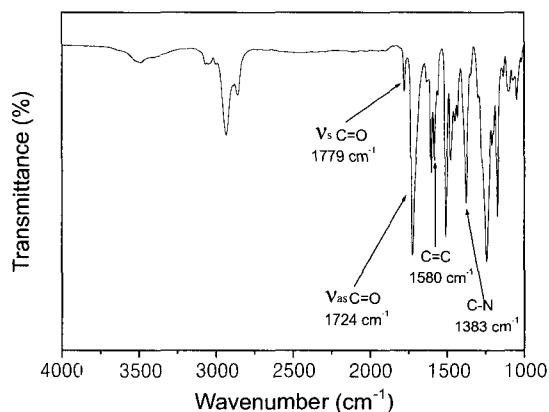


Figure 3. IR spectrum of photoreactive polyimide SPI-SP2.

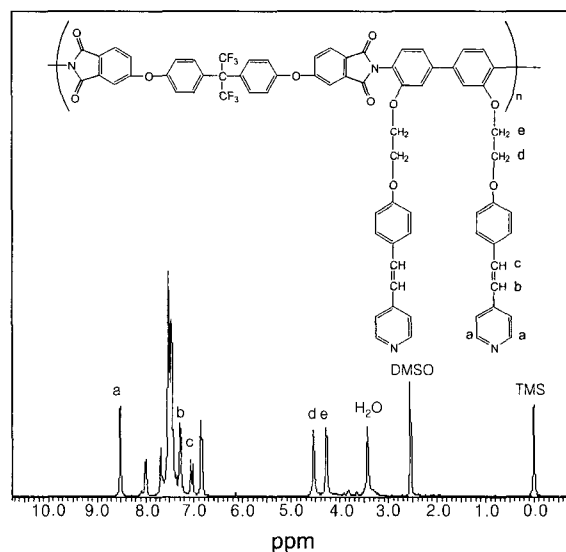


Figure 4. ¹H-NMR spectrum of photoreactive polyimide SPI-SP2 in DMSO-D₆.

났고 10.3 ppm에서는 HAB의 히드록시기의 수소가 나타나지 않았다. 따라서 이 고분자 역시 결사슬에 4-스티릴피리딘 유도체가 모두 반응한 것으로 판단된다.

합성한 폴리이미드의 열적특성. 폴리이미드 SPI와 광경화형 폴리이미드 SPI-SP2 및 SPI-SP6은 DSC 열분석 thermogram에서 유리전이온도를 나타내는 흡열 변화를 찾아볼 수 없었다. 또한 이들 필름은 X-ray로 측정된 결과 결정성을 나타내는 피크도 나타내지 않았다. 따라서 이 고분자들은 무정형 고분자임을 알 수 있었다. Figure 5에 합성한 폴리이미드와 2종류의 광경화형 폴리이미드의 TGA 열분석 thermogram을 나타내었다. 폴리이미드의 초기열분해 온도는 460 °C 부근이었고 2종류의 광경화형 폴리이미드의 초기열분해 온도는 340 °C 부근이었다. 후자의 경우 초기열분해 온도가 전자보다 낮은 것은 감광기로 결사슬에 있는 4-스티릴피리딘기를 함유하는 어떤 부분이 주쇄보다 먼저 분해하기 때문인 것으로 생각된다.

광경화형 폴리이미드의 광반응과 광배향성. 합성한 광경화형 폴리이미드의 광반응성을 조사하기 위해 이들 필름에 자외선을 쬐인 후 UV 분광분석기와 IR 분광분석기를 이용해 이들의 스펙트리를 측정하였다. 먼저 SPI-SP6의 필름상태에서의 광반응성을 나타낸 것이 Figure 6이다. Figure 6에서 볼 수 있듯이 광조사량이 늘어남에 따라 감광기 4-스티릴피리딘기에 기인한 315 nm 부근의 피크가 감소하였다. SPI-SP2의 경우에도 SPI-SP6와 유사한 경향으로 광조사량이 늘어남에 따라 315 nm 부근의 피크가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 4-스티릴피리딘기의 광이량화 반응에 기인한 것이라고 생각된다.² 광화학반응을 정량적으로 살펴보기 위해 자외선 노광전과 1.5 J/cm²의 에너지로 노광한 후의 IR 스펙트라의 변화를 분석하였다. 이때 1383 cm⁻¹의 탄소-질소결

합에 기인한 흡수띠를 기준으로 하여 4-스티릴피리딘기의 탄소-탄소 이중결합에 기인하는 1580 cm⁻¹의 흡수띠의 감소량을 면적비를 이용하여 구한 결과 SPI-SP2의 경우에 64% 정도였고 SPI-SP6의 경우에도 마찬가지로 64% 정도였다.

광조사 후의 광경화형 폴리이미드 SPI-SP2와 SPI-SP6 필름의 투과율을 살펴보기 위해 2.0 J/cm²의 자외선을 쬐인 후 상온에서와 200 °C에서 30분간 열처리한 후 필름의 투과율을 측정하여 Figure 7에 나타내었다. 이 그림에서와 같이 두 가지 광경화형 폴리이미드 모두 상온에서는 440 nm 이상에서 대략 90%정도의 투과율을 보였으며 200 °C에서 30분간 열처리한 후에도 대략 85% 정도의 투과율을 유지하는 것으로 나타났다. 따라서 이들 광경화형 폴리이미드 필름의 투명성은 우수한 것으로 평

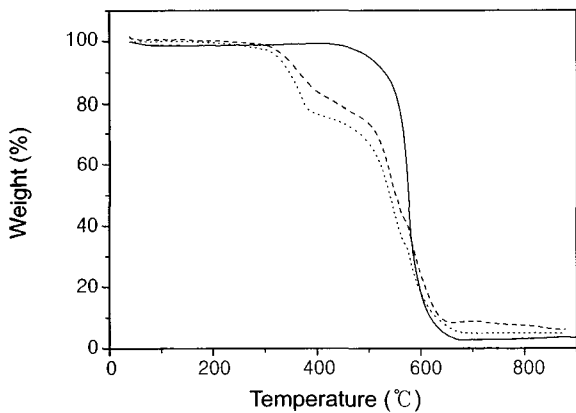


Figure 5. TGA thermograms of polyimide SPI (—) and photoreactive polyimides SPI-SP2 (···) and SPI-SP6 (---).

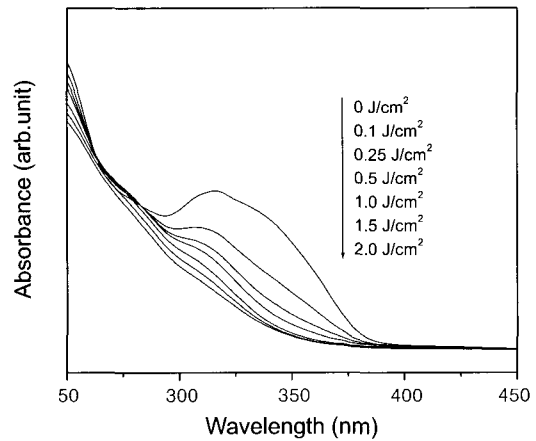


Figure 6. UV spectra of photoreactive polyimide SPI-SP6 film exposed to unpolarized UV light at various exposure doses.

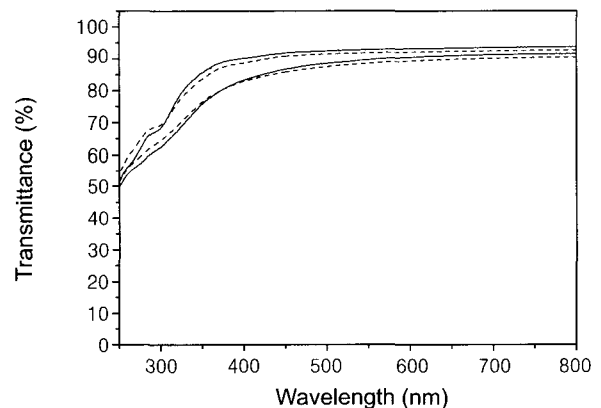


Figure 7. Transmittance spectra of the films of photoreactive polyimides SPI-SP2 (—) and SPI-SP6 (···): upper solid and dash lines, room temperature; lower upper solid and dash lines, after annealing at 200 °C for 30 min.

가될 수 있다.^{19,27}

합성한 광경화형 폴리이미드 필름의 광배향성을 알기 위해 이색비 (DR) 값을 조사하였는데 선편광 자외선 (LPUVL)의 광량에 따른 DR 값을 Figure 8에 나타내었다. 초기에 0.1 J/cm²의 에너지의 광량을 조사하였을 때 SPI-SP2는 0.023의 값을 나타내었고 SPI-SP6은 0.026의 값을 나타내었다. 에틸렌 스페이서를 가지는 SPI-SP2보다 유연한 헥실렌 스페이서를 가지는 SPI-SP6은 큰 차이를 보이지는 않지만 약간 큰 값을 보였다. 그 후 광량이 늘어나더라도 초기의 DR 값과 유사한 값을 나타냈는데 이것은 초기의 광량에 의해 필름의 광배향이 결정된다는 것을 의미한다. 또한 DR 값이 양의 값을 가지므로 이들 고분자의 광배향성은 LPUVL의 전기장 벡터 방향에 수직한 것을 알 수 있었다.

광경화형 폴리이미드 필름의 저분자 액정 배향성을 알기 위해 2.0 J/cm²의 에너지로 노광한 후 셀 속의 액정에 포함된 염료의 흡광도를 측정하여 작성한 polar diagram을 Figure 9에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 상하의 흡광도가 대략 85°와 265°를 축으로 하여 상하가 대칭을 나타내는 것을 볼 수 있다. 이것은 동일한 폴리이미드에 2-스티릴피리딘 유도체를 결합시킨 경우도 마찬가지 결과였다.¹⁸ 이 결과로부터 폴리이미드 SPI에 결합된 4-스티릴피리딘과 2-스티릴피리딘의 구조 차이는 액정의 배향에 영향을 주지 못하는 것으로 판단된다.

저분자 액정의 배향성과 노광량과의 관계를 알기 위해 order parameter (S) 값을 측정하고 그 결과를 Figure 10에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 1.0 J/cm²의 광량까지는 S 값이 증가하다가 거의 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있었다. 이 때 SPI-SP2를 이용한 액정의 S 값은 0.50이었고 SPI-SP6를 이용한 액정의 S 값은 0.52였

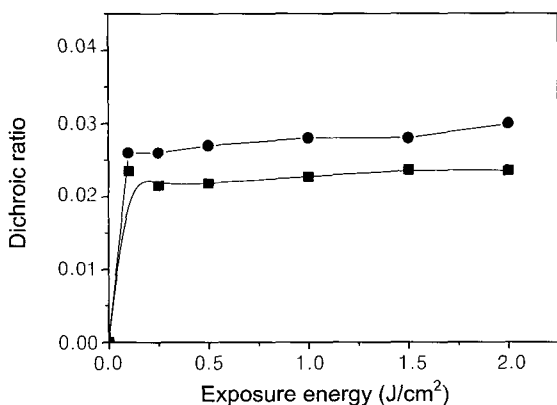


Figure 8. Dichroic ratios of the films of photoreactive polyimides SPI-SP2 (■) and SPI-SP6 (●) exposed to linearly polarized UV light (LPVUL) at various exposure doses.

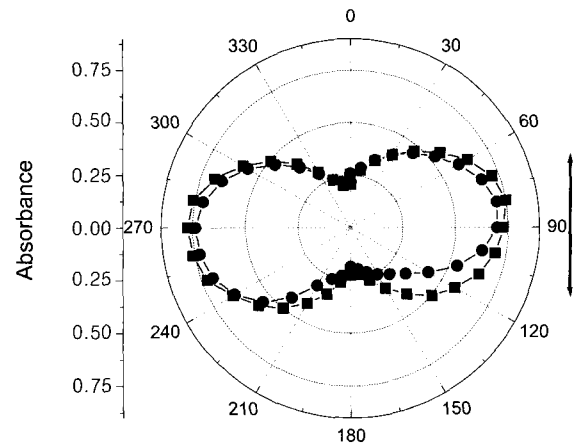


Figure 9. Polar diagrams of LC cells fabricated from the films of photoreactive polyimides SPI-SP2 (■) and SPI-SP6 (●) after irradiation with LPUVL at exposure dose of 2.0 J/cm². The arrow indicates the electric vector of LPUVL.

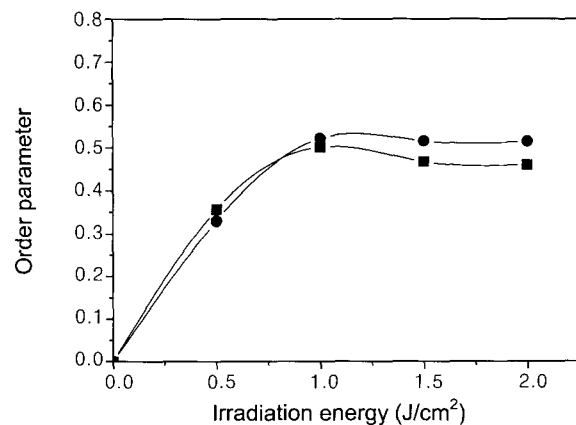


Figure 10. Order parameters of LC cells fabricated from the films of photoreactive polyimides SPI-SP2 (■) and SPI-SP6 (●) after irradiation with LPUVL at various exposure doses.

다. DR값에서 나타난 것처럼 S 값에 있어서도 스페이서의 길이가 짧은 SPI-SP2 경우보다 스페이서의 길이가 긴 SPI-SP6 경우에 약간 큰 값을 나타내었다. 이것은 작지만 S 값에 그 스페이서 길이의 영향이 있다는 것을 시사한다. 또한 S 값이 양의 값을 가지는 것으로 보아서 액정의 배향은 LPUVL에 전기장 벡터에 수직한 방향일 뿐만 아니라 SPI-SPn의 배향과 일치하는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

결사슬에 감광기로 4-스티릴피리딘기를 가지는 새로운 광경화형 폴리이미드를 합성하였으며 이들은 여러 가지

극성 유기 용매에 잘 녹았고 쉽게 필름을 형성하였으며 형성된 필름은 유연하였다. 이들 고분자들의 초기 열분해 온도는 340 °C 부근이었고 이들 고분자들은 무정형 물질이었다. 이들 고분자 필름의 광반응 정도는 1.5 J/cm²의 광량에서 64%정도였다. 이들 고분자 필름의 투과율은 모두 200 °C에서 열처리한 후에도 85%정도로 유지되었다. 따라서 이들 고분자는 투명성과 용해성이 좋은 감광성 폴리이미드로 평가될 수 있다. 스페이서로서 에틸렌기를 가지는 고분자와 헥실렌기를 가지는 고분자는 초기의 적은 광량인 0.1 J/cm²에 대해서 쉽게 배향되었으며 이 때의 DR 값은 각각 0.023과 0.026이었다. 또한 이들 필름으로 만든 셀에서의 저분자 액정의 S 값은 각각 0.50과 0.52였다. 이들 결과는 광배향에 미치는 그 스페이서 길이의 효과는 작지만 존재한다는 것을 시사한다. 저분자 액정의 전체적인 배향방향은 LPUVL의 전기장 벡터에 대해 수직인 방향이었다.

감사의 글 : 이 연구는 한국 학술진흥재단 연구비 (KRF-2002-015-CP0266)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

References

1. T. Kimura, J. Y. Kim, T. Fukuda, and H. Matsuda, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 2344 (2002).
2. S. W. Lee, T. Chang, and M. Ree, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 941 (2001).
3. M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, and V. Chigrinov, *J. Appl. Phys.*, **31**, 2115 (1992).
4. K. Ichimura, Y. Akita, H. Akiyama, K. Kudo, and Y. Hayashi, *Macromolecules*, **30**, 903 (1997).
5. M. Schadt, H. Seiberle, and A. Shuster, *Nature*, **381**, 212 (1996).
6. M. Irie, Y. Hirano, S. Hashimoto, and K. Hayashi, *Macromolecules*, **14**, 262 (1981).
7. K. Ichimura, *Chem. Rev.*, **100**, 1847 (2000).
8. N. Kawatsuki, K. Matsuyoshi, M. Hayashi, H. Takatsuka, and T. Yamamoto, *Chem. Mater.*, **12**, 1549 (2000).
9. N. Kawatsuki, T. Kawakami, and T. Yamamoto, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **368**, 525 (2001).
10. M. Obi, S. Marino, and K. Ichimura, *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 643 (1998).
11. S. Yamaki, M. Nakagawa, and K. Ichimura, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 354 (2001).
12. Y. Wang, C. Xu, A. Kanazawa, T. Shino, and T. Ikeda, *J. Appl. Phys.*, **84**, 1 (1998).
13. M. Nishikawa and J. L. West, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L331 (1999).
14. M. Nishikawa, T. Kosa, and J. L. West, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L334 (1999).
15. I. H. Kim, W. S. Kim, and K. R. Ha, *Polymer (Korea)*, **26**, 209 (2002).
16. I. H. Kim, W. S. Kim, and K. R. Ha, *Polymer (Korea)*, **26**, 431 (2002).
17. T. A. Chen, A. K. Y. Jen, and Y. Cai, *Macromolecules*, **29**, 535 (1996).
18. W. S. Kim, D. K. Ahn, and M. W. Kim, *Macromol. Chem. Phys.*, accepted.
19. T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, and N. Yamada, *Macromolecules*, **24**, 5001 (1991).
20. E. D. Bergmann and S. Pinchas, *J. Org. Chem.*, **15**, 1184 (1950).
21. S. Y. Koo, D. H. Lee, H. J. Choi, and K. Y. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1197 (1996).
22. D. H. Lee, S. Y. Koo, D. Y. Kim, and H. J. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 249 (2000).
23. O. Mitsunobu, *Synthesis*, 1 (1981).
24. W. S. Kim, H. S. Jang, K. H. Hong, and K. H. Seo, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 825 (2001).
25. A. Zhang, X. Li, C. W. Nah, K. J. Hwang, and M. H. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **41**, 22 (2003).
26. W. S. Kim, J. W. Lee, Y. W. Kwak, J. K. Lee, Y. T. Park, and S. D. Yoh, *Polymer J.*, **33**, 643 (2001).
27. K. H. Kim, S. Jang, and F. W. Harris, *Macromolecules*, **34**, 8925 (2001).