

〈研究論文(學術)〉

폴리비닐알코올 편광필름 제조에 관한 연구

¹김삼수 · 우화령 · 류원석

영남대학교 섬유패션학부
(2004. 6. 4. 접수/2004. 6. 30. 채택)

A Study on the Preparation of Poly(vinyl alcohol) Polarizing Film

¹Sam Soo Kim, Hwa Lyung Woo, and Won Seok Lyoo

School of Textiles, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea
(Received June 4, 2004/Accepted June 30, 2004)

Abstract — Both poly(vinyl alcohol)(PVA)-I₂ and PVA-dye polarizing film were prepared using PVA with number-average degree of polymerization of 1,700, 2,300, 2,600. The optical property of used dye in this study closed to the that of iodine. The PVA-dye polarizing film was prepared through the dyeing process. In comparison of the result of the measurement of the heat and humidity resistance of two types polarizing films, it of PVA-dye polarizing film was higher than that of a conventional PVA-I₂ polarizing film. The transmittance and the polarization efficiency of PVA-dye polarizing film was significantly influenced by dye concentration, dipping time, salt concentration, and temperature of dye bath. The PVA-dye polarizing film exhibited a high polarization efficiency of 99.3% and a good transmittance of 42.4%.

Keywords : PVA-dye polarizing film, transmittance, polarization efficiency, heat and humidity resistance

1. 서 론

현대 산업사회가 고도의 정보화 시대로 발전함에 따라 다양한 정보를 전달하기 위한 매체로 전자 디스플레이의 중요성은 날이 증대되고 있다. 차세대 고부가가치 산업의 핵심으로 주목받고 있는 LCD(liquid crystal display)에 사용이 되고 있는 부품소재는 대부분 고분자로 이루어져 있다. LCD에는 TFT(thin film transistor) 등의 구동 부품이나 액정 등에 다양한 종류의 고분자가 사용되고 있으며, 현실적으로 고품질 LCD의 개발에는 고분자의 역할과 중요성이 매우 클 수밖에 없다. 각 LCD부품에 사용되는 이들 고분자의 특성이 해당제품의 고품질, 고기능화를 결정하는 주요 인자가 되고

있다. 디스플레이 분야에서 편광필름은 LCD 부품 중 가장 중요한 역할을 담당하고 있다. 편광필름에 독보적으로 사용되고 있는 Poly(vinyl alcohol) (PVA) 필름은 광학적 성질도 우수하고 연신했을 때 복굴절률이 높아 각종 광학용 고분자 필름으로서 각광받고 있다. 그러나 PVA 필름은 낮은 내구성과 고온 다습한 지역에서의 요오드의 승화가 쉽게 되는 단점을 가지고 있다. 따라서 현재 상용화되고 있는 PVA 필름의 제조 공정에서 연신 조건 등의 개선을 통해 편광필름의 편광효율을 높이고, 내구성을 향상 시킬 수 있도록 지속적인 연구가 필요한 실정이다.¹⁾

PVA-I₂ 편광필름은 PVA와 요오드가 PVA 필름 내의 결정영역과 비결정영역에서 PVA-올리고 요오드 이온의 착체를 형성하여 연신방향으로 배향된 올리고 요오드 이온이 편광효과를 나타내는 것으로, 이러한 착체는 주쇄 내의 1,2-글리콜 함량,

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-810-2784; Fax.: +82-53-810-4686; e-mail : sskim@yumail.ac.kr

입체규칙성, 비누화 정도, 그리고 포르말린 처리와 같은 화학적 개질에 의하여 영향을 받는다고 보고되어 있다.²⁾ 현재 상용화되어 있는 요오드계 편광필름은 모든 가시광선 영역(360~760nm)에서 일정한 흡광도를 나타내어 뛰어난 투과도와 편광특성을 가지고 있음에도 불구하고 요오드 자체의 높은 승화성 때문에 높은 온도와 습도에서 장시간 방치하는 경우 편광특성은 물론 편광필름 자체의 내구성이 현저히 떨어지는 문제점을 가지고 있다고 알려져 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 편광필름의 양면에 보호필름을 사용하는 방법이 보고되고 있지만 편광필름 자체의 내구성 향상이 이루어지지 못하는 단점과 제조공정의 복잡 및 물리적 특성의 제한 등 새로운 문제점이 여전히 남아 있다. 편광필름의 제조에서 요오드 대신 요오드와 유사한 광학특성을 가지면서 승화성이 낮은 염료를 사용하게 된다면 높은 내구성을 갖는 편광필름의 제조가 가능할 것으로 기대된다.

따라서 이 연구에서는 폴리비닐알코올/요오드 복합체 필름 제조 시 필름의 광학특성에 영향을 미치는 요인인 요오드의 농도, 온도 그리고 필름의 요오드 침지시간 등을 변화시켜, 어떤 조건에서 PVA-요오드 필름이 가장 우수한 투과도와 편광효율을 갖는지에 대해 먼저 검토하였다. 그리고 최적의 투과도와 편광효율을 가질 수 있는 PVA-I₂ 편광필름의 실험조건을 기초로 하여 염료를 이용한 편광필름의 제조를 검토하였다. 따라서 요오드와 유사한 편광특성을 가지는 염료를 선택하여 염색을 통한 PVA-dye 편광필름의 제조 가능성과 이들 필름과 PVA-I₂ 편광필름과의 내구성을 비교하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

본 연구에서 사용한 PVA 필름은 일본 Kuraray와 일본합성화학으로부터 구입한 수평균중합도 1,700, 2,300 및 2,600의 고분자를 사용하였다. 이들 PVA 필름의 비누화도는 99.9%이며, 입체규칙성은 atactic구조이다. PVA-dye 편광필름 제조를 위하여 이색성 직접염료 중에서 요오드와 가장 유사한 편광특성을 나타내는 염료(C.I. Direct Blue 71)를 선택하였다. 편광필름 제조에 사용한 I₂와 KI, Na₂SO₄와 boric acid는 Aldrich사에서 구입하여 그대로 사용하였다.

2.2 편광필름의 제조

2.2.1 PVA-I₂ 편광필름 제조

수평균중합도 1,700, 2,300 및 2,600의 PVA 필름을 농도(0.01, 0.05, 0.1, 0.2mol/L)를 달리한 요오드 수용액에서 30~80초 동안 온도(20, 30, 40, 50℃)를 달리하여 침지하였다. 그리고 요오드 흡착 필름을 찬물에 수세하여, 고착되지 않은 요오드를 제거하고, 40℃의 2wt% 붕산 수용액에서 5배 연신한 후, 40℃에서 24시간 건조하였다.

2.2.2 PVA-dye 편광필름 제조

수평균중합도 1,700의 PVA필름을 사용하여, 염료 농도(0.01, 0.05, 0.1, 0.2 wt%), 염 농도(0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0wt%), 염착시간(30, 40, 50, 60, 70, 80초)을 달리하여 필름을 제조하고, 제조된 필름을 수세한 뒤 40℃의 2wt% 붕산 수용액에서 5배 연신하였다. 그리고 연신된 필름은 40℃에서 24시간 건조하였다.

2.3 투과도 및 편광도 측정

PVA 편광필름의 편광성은 guest 물질인 요오드나 염료가 host 물질인 고분자의 연신 방향으로 배열함에 따라 일정한 방향으로 진동하는 전자기파를 흡수하게 되어 나타나는 현상이다. 본 실험에서 제조한 PVA-I₂와 PVA-dye 편광필름의 투과도는 분광광도계(CARY 500, Varian, Australia)로 측정된 평행투과도이며, 편광효율은 다음의 식에 의하여 구하였다.

$$PE(\%) = \sqrt{\frac{T_{\parallel} - T_{\perp}}{T_{\parallel} + T_{\perp}}} \times 100$$

위 식에서 T_∥, T_⊥은 각각 두 장의 필름을 평행 또는 수직하게 놓았을 때의 투과도 값을 의미한다. 이 때 사용된 투과도 값은 최대흡수 파장의 투과도를 사용하였다.

2.4 내구성 측정

수평균중합도 1700의 PVA필름을 사용하여 제조한 PVA-I₂ 편광필름과 PVA-dye 편광필름의 열과 습도에 대한 내구성을 비교 분석하기 위해 항온항습기(LH-20, Nagano Science, Japan)를 사용하여 144시간 동안 85%, 55℃에서 방치한 후 투과도와 편광효율의 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 광학성질이 우수한 PVA 필름을

사용한 편광필름의 제조에서 최적의 조건을 찾아 보고, host 물질로 사용되고 있는 요오드와 같이 우수한 편광특성을 갖고 있는 이색성 염료를 선택하여 PVA-I₂ 필름이 갖는 내구성 등의 문제를 해결할 수 있는 PVA-dye 편광필름을 제조하고자 하였다 그리고 요오드, 염료의 두 가지 host 물질을 사용하여 제조한 편광필름의 내구성을 비교하였다.

우선 PVA-I₂의 편광필름 제조에서 우수한 편광 특성을 나타내는 최적의 조건을 살펴보고, 어떠한 조건에서 제조된 편광 필름이 우수한 편광특성을 나타내는지 먼저 조사하였다. Table 1은 PVA-I₂ 편광필름 제조 시에 요오드 수용액에서 침지시간에 따른 투과도와 편광효율의 특성을 나타낸 것이다. 수평균분자량이 같은 PVA는 침지시간이 증가함에 따라 투과도는 감소되고 편광효율은 증가됨을 알 수 있다. 이러한 경향은 침지시간이 증가할수록 요오드의 흡착이 많아져 투과도는 감소하고, 편광효율이 증가함을 알 수 있다. 그리고 수평균분자량이 클수록 흡착량 또한 증가하여 동일한 처리시간에서는 투과율이 감소되고 편광효율이 증가됨을 알 수 있다.

요오드 수용액의 침지온도에 따른 필름의 투과도와 편광효율을 Table 2에 나타내었다. Table에서

알 수 있듯이 침지온도가 증가할수록 투과도가 급격히 감소했다. 그리고 20 °C의 침지온도에서도 충분한 편광효율을 얻을 수 있는 것으로 보아, 20 °C 내외의 조건에서도 PVA-I₂ 필름의 제작은 큰 문제가 없다고 여겨진다. 그리고 수평균분자량이 큰 필름은 침지 시간뿐 아니라 침지온도에 따라서도 더 많은 요오드 흡착을 보임을 알 수 있었다. 요오드 농도를 변화시킨 수용액에 PVA 필름을 침지시켰을 때 투과도 및 편광효율의 변화를 Table 3에 나타내었다. 최적의 조건에서 제조한 PVA-I₂ 편광 필름의 경우 투과도는 43%전후에서 99%이상의 높은 편광효율을 나타낼 수 있는 필름의 제조가 가능해야 고급형 LCD편광필름으로 활용이 가능하다고 알려져 있다.³⁷⁾ 이 조건과 가장 근접한 결과를 가지는 요오드 수용액의 농도는 이 실험에서 사용할 농도 중에서는 0.05mol/L임을 알 수 있었다. 요오드 농도가 0.05mol/L 이상이 되면 편광효율은 우수하나, 투과도가 떨어져 실제사용에는 부적합함을 알 수 있다.

이상에서 PVA-I₂ 편광필름의 제조 시 각종 변수들과 이들의 영향을 확인하고 PVA-I₂ 편광필름의 제조에서 최적의 조건들을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 우수한 광학특성을 가지는

Table 1. Transmittance and polarization efficiency of PVA-I₂ films dipped at 20 °C and drawn by 5 times at 1wt% boric acid solution at 40 °C ([I₂] = 0.510⁻¹ mol/L, [KI] = 110⁻¹ mol/L)

A Number-Average Degree of Polymerization(P _n)		Dipping Time (sec.)					
		30	40	50	60	70	80
1700	Transmittance(%)	50.26	48.73	48.02	46.24	43.94	42.74
	Polarization Efficiency(%)	94.50	99.26	99.99	99.99	99.99	99.99
2300	Transmittance(%)	48.51	47.24	45.37	45.98	34.51	33.22
	Polarization Efficiency(%)	94.62	99.36	99.94	99.99	99.99	99.99
2600	Transmittance(%)	48.08	46.38	45.26	45.15	41.67	37.50
	Polarization Efficiency(%)	94.91	99.44	99.99	99.99	99.99	99.99

Table 2. Transmittance and polarization efficiency of PVA-I₂ films dipped for 60sec. and drawn by 5 times at 1wt% boric acid solution at 40 °C ([I₂] = 0.510⁻¹ mol/L, [KI] = 110⁻¹ mol/L)

A Number-Average Degree of Polymerization(P _n)		Dipping Temperature (°C)			
		20	30	40	50
1700	Transmittance(%)	46.24	33.42	31.34	27.68
	Polarization Efficiency(%)	99.99	99.99	99.99	99.99
2300	Transmittance(%)	45.98	30.07	29.87	24.27
	Polarization Efficiency(%)	99.99	99.99	99.99	99.99
2600	Transmittance(%)	45.15	32.04	29.62	24.04
	Polarization Efficiency(%)	99.99	99.99	99.99	99.99

Table 3. Transmittance and polarization efficiency of PVA-I₂ films dipped at 20 °C for 60sec. and drawn by 5 times at 1wt% boric acid solution at 40 °C

A Number-Average Degree of Polymerization(P _n)		Iodine Concentration (mol/L)			
		0.01	0.05	0.1	0.2
1700	Transmittance(%)	51.31	46.24	21.10	15.65
	Polarization Efficiency(%)	94.53	99.99	99.99	99.99
2300	Transmittance(%)	52.12	45.98	21.05	10.27
	Polarization Efficiency(%)	93.71	99.99	99.99	99.99
2600	Transmittance(%)	50.93	45.15	21.02	10.83
	Polarization Efficiency(%)	94.21	99.99	99.99	99.99

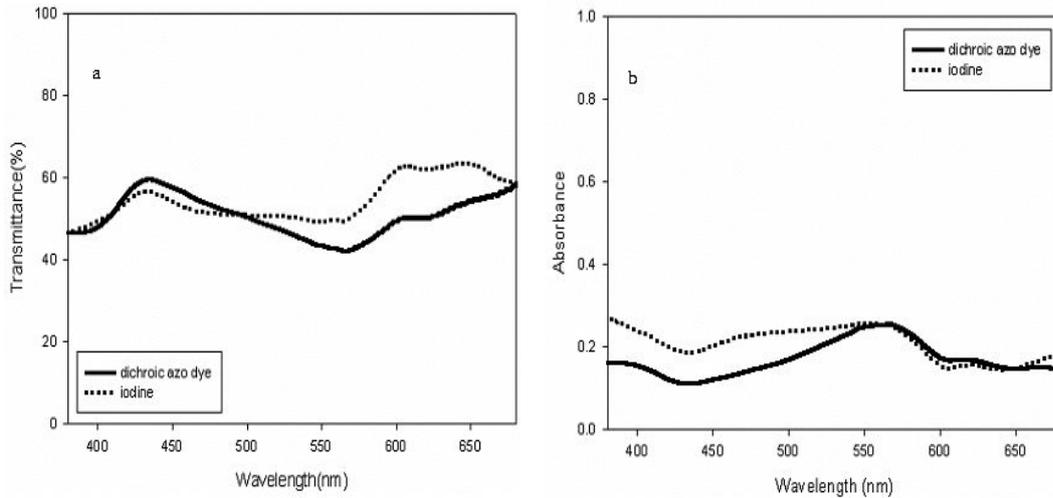


Fig. 1. The transmittance and absorption spectra of PVA-I₂ and PVA-dye polarizing film.

PVA-I₂ 편광필름의 단점인 낮은 내구성을 개선하기 위해, PVA-dye 편광필름을 제조하고자 하였다. 선택된 C. I. Direct Blue 71 염료를 사용하여 염료 농도 0.05wt%, 염색시간 100sec, 염색온도 40 °C에서 염색한 PVA-dye 편광필름과 PVA-I₂ 편광필름의 투과도와 흡광도를 나타낸 Fig. 1을 보면 두 type의 필름이 유사한 광학특성을 가짐을 알 수 있다.

Fig. 2는 이색성 특성을 갖는 것으로 알려진 직접염료, C. I. Direct Blue 71을 사용하여 40°C에서 염료의 농도를 달리하여 만든 염색에 PVA 필름을 침지하여 투과율과 편광효율을 나타낸 결과이다. 우선 PVA-dye 편광필름의 투과도는 염료 농도에 큰 영향을 미침을 알 수 있는데, 그 염료의 농도가 증가할수록 투과도는 급격히 감소된다. 또한 편광효율은 염료농도 0.1wt% 이상에서도 거의 100%의 높은 효율을 나타내어 PVA-dye 편광필름이 우수

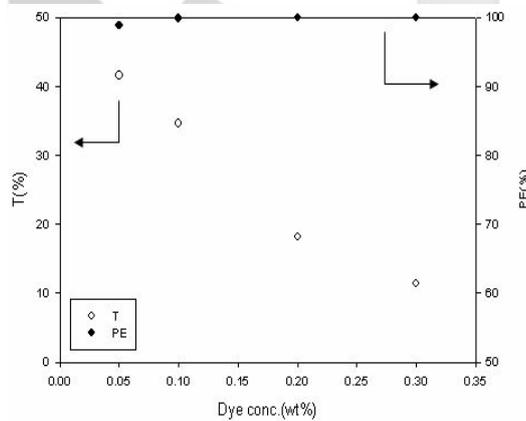


Fig. 2. Effects of dye conc. on the transmittance and polarization efficiency of PVA-dye polarizing films.

한 편광효율을 가짐을 알 수 있다. 이러한 실험 결

과로부터 높은 편광효율을 유지하면서 적절한 투과도를 갖기 위한 조건은 0.1wt%의 염료농도가 사용되어도 충분한 특성을 가짐을 알 수 있다. 그러나 0.1wt%의 염료농도에서 착색된 PVA-dye 편광 필름은 투과도가 34.65%의 값을 나타내므로 필름이 약 40%이상의 투과율을 가지기 위해서는 PVA-dye 염색에서 다른 조건의 영향을 아울러 검토해야 할 필요가 있다.

PVA 필름에 염료의 흡착을 증가시키기 위해 Na_2SO_4 의 농도를 변화시키면서 착색한 PVA-dye 필름의 투과율과 편광효율 Fig. 3에 나타내었다. 염료의 농도를 0.05wt%로 하고 1wt%의 Na_2SO_4 를 첨가하여 제조한 편광필름의 투과도 및 편광효율은 각각 40.61%와 99.7%로 가장 우수한 결과를 나타내었다. 이와 같은 결과는 염색에 첨가한 Na_2SO_4 가 염료분자의 PVA 필름에 대한 염착성을 향상시켰기 때문이라고 생각된다. 염의 첨가에 의해 PVA 필름의 표면전하가 낮아져 결과적으로 염료이온의 흡착이 용이하게 이루어졌으며, 염액 내 염료의 용해도 또한 증가되어 염료분자의 이동이 촉진되기 때문이라 여겨진다. PVA 필름의 염색에서 염색온도에 따른 투과도와 편광효율을 Fig. 4에 나타내었다. 염색온도가 증가할수록 염착량이 증가하였으나, 편광효율은 염색온도 60℃ 이상에서 크게 감소하였다. 이러한 결과는 실온에서도 우수한 흡착을 보인 요오드와는 달리 PVA-dye 염색은 염색온도를 증가시켜야 염색이 가능하나, 60℃ 이상에서 편광효율이 감소하므로, 약 50℃의 염색온도에서 염색한 PVA 필름이 투과도 42.1%, 편광효율 99.3%로 우수한 결과를 얻을 수 있다

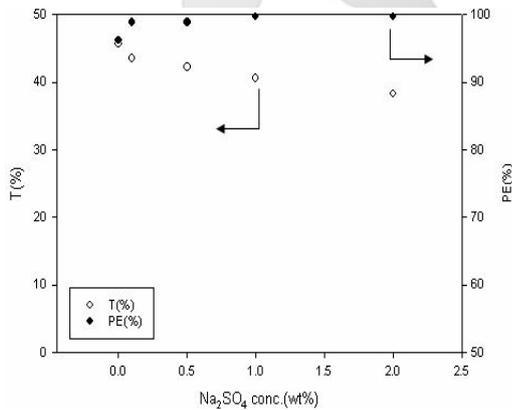


Fig. 3. Effects of Na_2SO_4 conc. on the transmittance and polarization efficiency of PVA-dye polarizing films.

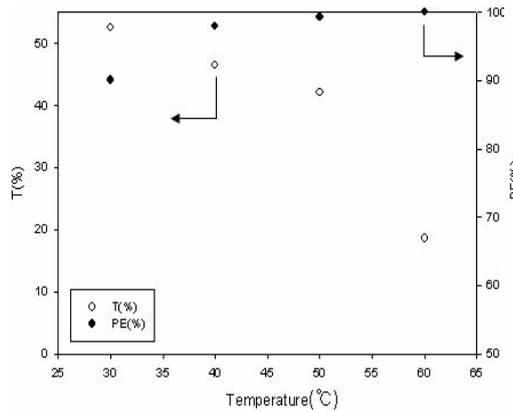


Fig. 4. Effects of temperature on the transmittance and polarization efficiency of PVA-dye polarizing films.

Fig. 5는 이색성 염료를 사용하여 염색 온도 40℃, 염료농도 0.1wt%에서 염착시간의 변화에 따른 투과도와 편광효율의 변화를 나타낸 것이다. 염착시간이 증가할수록 PVA-dye 편광필름의 편광효율은 증가하고, 투과도는 염색시간 140초 이상부터 약간 감소하였다. 그리고 염색시간 160초에서 염색한 PVA 필름은 99.9%의 높은 편광효율을 얻을 수 있지만, 필름의 투과도는 33.9%의 낮은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 염료의 농도가 0.05wt%보다 높아 염착량이 크게 증가하였기 때문인 것으로 여겨진다.

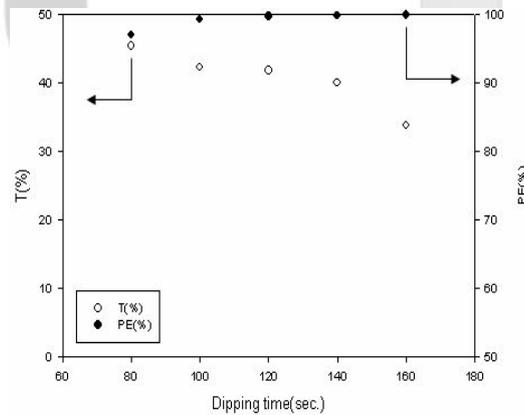


Fig. 5. Effects of dipping time on the transmittance and polarization efficiency of PVA-dye polarizing films.

그리고 PVA-I₂ 및 PVA-dye 편광필름의 습도에 대한 내구성 측정에 관한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 측정온도 55℃, 상대습도 85% 조건 하에서

두 종류의 편광필름을 144시간 동안 항온항습기에 넣고, 측정 시간의 변화에 따른 UV-Visible 스펙트럼의 변화를 조사하여 다습한 환경에서 시간에 따른 편광필름의 편광효율과 투과도의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 ΔT 와 ΔPE 는 습도처리 전 후의 편광필름의 투과도와 편광효율의 변화를 나타낸 것이다. 기존의 PVA-I₂ 편광필름의 편광효율은 시간의 경과에 따라 크게 감소하여 144시간 방치 후에는 60% 정도로 낮은 편광효율을 나타내는 반면, PVA-dye 편광필름의 경우에는 그 감소폭이 거의 없어 144시간 방치 후에도 98.99%의 높은 편광효율을 유지한다. 이러한 결과는 PVA 고분자가 수분에 대해 낮은 저항성을 가지기 때문에 높은 습도 하에서는 낮은 온도의 열처리에도 불구하고 요오드 분자의 승화가 촉진되기 때문이라고 생각된다. 그러나 PVA-dye 편광필름의 편광효율은 높은 습도 하에서도 거의 감소하지 않는데, 이는 염료가 수소결합 등으로 PVA 고분자와 상호작용을 하고 있기 때문에 수분에 대한 저항성이 크게 향상되었다고 여겨진다.

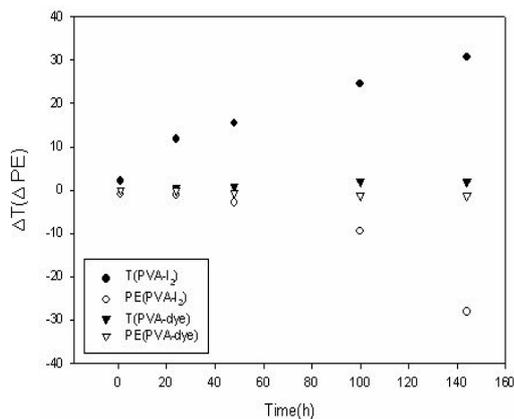


Fig. 6. Heat and humidity resistance of PVA-I₂ and PVA-dye polarizing film at 55 °C and RH 85% for 144h.

4. 결 론

요오드와 유사한 광학특성을 가진 C. I. Direct Blue 71을 선택하여 PVA-I₂와 PVA-dye 편광필름을 착색시키고, 편광필름의 착색에서 우수한 편광효율과 적절한 투과도를 갖는 최적조건을 확립하고, 우수한 내구성을 유지할 수 있는 조건을 검토하였다.

1. PVA-I₂ 편광필름의 제조는 요오드 수용액의

농도, 침지온도 및 침지시간에 따라 편광효율과 투과도에 많은 차이를 보였다. 가장 우수한 투과도와 편광효율을 가질 수 있는 처리 조건은 실온에서 0.05mol/L 요오드 수용액으로 60초 동안 침지시킨 수평균중합도가 1,700의 PVA 필름이었다. 수평균중합도가 달라지면 PVA 필름의 경우에 최적의 투과도와 편광효율은 1,700일 때 각각 46.24%, 99.99%, 2,300일 때에는 각각 45.98%, 99.99%, 2,600일 때에는 45.15%, 99.99%였다.

2. 수평균중합도가 1700인 가지는 PVA 필름을 사용하여 제조한 PVA-dye 편광필름은 염료 농도와 염 농도, 염욕의 온도와 염색시간에 따라 투과도와 편광효율에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 요오드에 의한 PVA필름의 착색의 경우보다, 염료를 guest물질로 이용한 편광필름의 착색은 염색 온도를 4050°C 정도로 높여야 PVA-I₂ 필름의 착색 경우와 비슷한 투과도와 편광효율을 가진다. PVA-dye 편광필름의 최적 조건은 0.05wt%의 염료농도, 1wt%의 Na₂SO₄농도, 염색온도 50 °C, 염색시간 100초 동안 염색할 경우, 염색된 PVA 필름은 42.4%의 투과도와 99.3%의 편광효율을 얻을 수 있다.
3. PVA-dye 착색 편광필름은 55 °C 상대습도 85% 하에서 144시간 방치한 후에도 98% 이상의 편광효율을 나타내어 기존의 PVA-I₂ 편광필름에 비해 내구성이 매우 뛰어난 것을 알 수 있다.

감사의 글

이 연구는 한국산업기술재단의 지역혁신 인력양성사업과 산업자원부 중기거점과제의 연구비지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. K. Noh, K. H. Choi, J. W. Kwak, and W. S. Lyoo, Preparation and Application of Poly(vinyl alcohol) Having Various Molecular Parameters, *Polymer Science and Technology*, **15**, 411 (2004).
2. W. S. Lyoo, J. H. Yeum, J. H. Choi, B. C. Ji, T. H. Noh, W. J. Yoon, T. S. Cheong, and J. P. Kim, Studies on the Syndiotactic Poly(vinyl alcohol) Polarizing Film -Preparation of Low Molecular

- Weight Syndiotactic Poly(vinyl alcohol)/Iodine Complex Film and Its Characterization-, *Polymer (Korea)*, **24**, 713720(2000).
3. M. Konoe, *U. S. Pat.* 5,420,601(1995).
 4. O. Toyokazu, *U. S. Pat.* 5,310,509(1994).
 5. M. Yoriaki, *U. S. Pat.* 5,698,682(1997).
 6. Y. Dirix, T. A. Tervoort, and C. Bastiaansen, Optical properties of oriented polymer/dye polarizers, *Macromolecules*, **28**, 486491(1995).
 7. Y. Dirix, T. A. Tervoort, and C. Bastiaansen, Optical properties of oriented polymer/dye polarizers. 2. Ultimate properties, *Macromolecules*, **30**(1995).

K C I