

## 반응성 이색성 염료를 사용하여 제조한 폴리(비닐 알코올) 편광필름의 내구성 및 편광특성에 관한 연구

최이준<sup>†</sup> · 최승석 · 박일현 · 장진호\* · 백상현\*\* · 박상봉\*\*

금오공과대학교 고분자공학과, \*금오공과대학교 소재디자인공학과, \*\*코오롱인더스트리(주)  
(2012년 8월 10일 접수, 2012년 9월 11일 수정, 2012년 9월 17일 채택)

### Studies on Durability and Polarization Properties of Poly(vinyl alcohol) Polarizing Films Prepared with Reactive Dichroic Dyes

E-Joon Choi<sup>†</sup>, Seung Sock Choi, Il Hyun Park, Jin Ho Chang\*, Sang-Hyun Back\*\*, and Sang-Bong Park\*\*

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyeongbuk 730-701, Korea  
\*Department of Materials Design Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyeongbuk 730-701, Korea  
\*\*Kolon Industries, Inc., Gumi, Gyeongbuk 730-737, Korea

(Received August 10, 2012; Revised September 11, 2012; Accepted September 17, 2012)

**초록:** 이색성 염료인 콩고레드, 다이렉트블랙 22 및 다이렉트블랙 4를 염화시아눌산과 반응시켜 3,5-이염화-2,4,6-트리아진 잔기를 갖는 반응성 이색성 염료를 합성하였다. 합성한 반응성 이색성 염료를 폴리(비닐 알코올)(PVA) 필름에 염착시키고 400% 일축 연신시켜 편광필름을 제조한 후 투과도 및 편광효율을 측정하였다. 비교를 위하여 요오드를 PVA 필름에 염착시키고 400% 연신시켜 편광필름을 제조하여 투과도 및 편광효율을 측정하였다. 내구성 실험을 50 °C의 온도에서 85% 상대 습도의 조건으로 120시간 동안 진행하였다. 결론적으로, 요오드 염착 PVA 편광필름과 비교하여 반응성 이색성 염료 염착 PVA 편광필름의 경우 내구성이 크게 증진되었음을 알 수 있었다.

**Abstract:** Three reactive dichroic dyes with 3,5-dichloro-2,4,6-triazine moiety were synthesized by reaction between dichroic dyes (such as congo red, direct black 22 or direct black 4) and cyanuric chloride. Poly(vinyl alcohol) (PVA) films were dyed with the obtained three reactive dichroic dyes. After 400% drawing of the PVA films, their optical properties were compared with an iodine-doped PVA film prepared in the same condition. Durability test was performed at 50 °C in 85% of relative humidity for 120 hrs. We found that compared with the iodine-doped PVA polarizing film, the relative durability of the PVA polarizing film dyed with the reactive dichroic dyes was greatly improved.

**Keywords:** poly(vinyl alcohol), polarizing film, reactive dichroic dye, durability, polarization efficiency, transmittance.

## 서 론

대표적인 평판표시소자(flat panel display: FPD)인 액정디스플레이(liquid crystal display: LCD)에서 편광필름은 입사되는 자연광을 한쪽 방향으로만 진동하는 빛(즉 편광, polarizing light)이 되도록 하는 매우 중요한 역할을 한다. 현재 LCD용으로 사용되고 있는 대부분의 편광필름은 광학용 등급의 폴리(비닐 알코올)(poly(vinyl alcohol), PVA) 필름을 요오드/요오드화칼륨 착물계의 수용액에 침지시킨 후 400% 정도로 일축 연신시킨 PVA-요오드계 편광필름이다.<sup>1,4</sup> 요오드를 PVA 필름에 착색시킨 후 일축 연신시키면 요오드 분자가

연신방향으로 나란하게 배열하게 되어 편광필름의 연신방향으로 진동하는 빛의 흡수율이 높고, 수직방향으로 진동하는 빛의 흡수율이 낮은 성질(이색성)을 나타내게 된다. 즉, PVA-요오드계 편광필름은 이러한 이색성에 기인하여 편광 특성을 나타내게 된다. PVA는 우수한 선형성과 조막성, 고결정성, pH 13.5 이상에서도 견디는 우수한 내알칼리성, 우수한 접착성 등의 특성을 가지고 있다. 따라서 PVA는 현재 LCD용으로 활용되고 있는 PVA-요오드계 편광필름이 상용화에 필요한 전기·광학적 성능을 나타내는 데 있어서 크게 문제점이 없는 재료로 인식되고 있다. 그러나 요오드계 PVA 필름은 편광특성이 매우 우수한 장점이 있으나 요오드 자체의 높은 승화성 때문에 높은 온도와 습도에서 장시간 노출시킬 경우 편광 특성이 현저히 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 PVA 필름의 양면에 보호 필

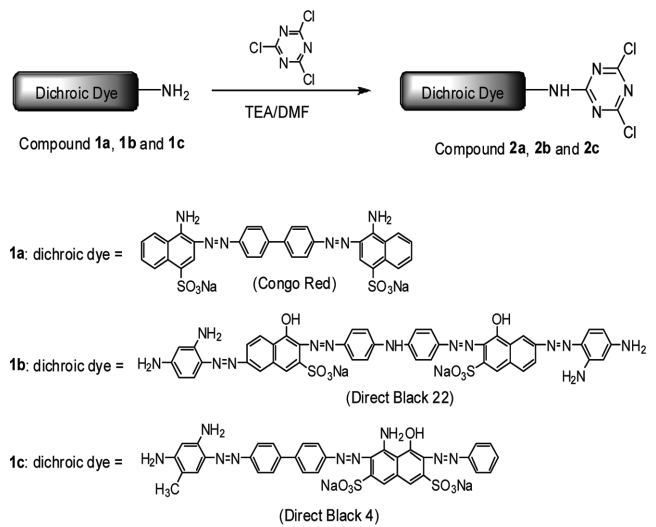
<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ejchoi@kumoh.ac.kr

를 사용하여 내구성을 유지하는 방법을 사용하고 있으나 이는 근본적으로 편광필름 자체의 내구성 향상을 이룬 것은 아니다. 따라서 편광필름 제조시 요오드를 대신하여 승화성이 전혀 없는 배향성 이방성 물질을 사용함으로써 내구성 문제를 근본적으로 해결하려는 시도들이 보고되어 왔다.<sup>5-18</sup> 1994년 Okada 등은 disazo dye를 사용하여 염료계 편광필름을 개발하였다: 이들은 서로 근접한 아조기와 수산기가 전이금속과 착체를 만듦으로써 요오드를 사용한 경우와 비교하여 고내구성뿐 아니라, 탁월한 편광 특성을 지닌 편광필름을 개발할 수 있었다.<sup>5</sup> 1999년 Studenov 등은 열안정성 고분자 매트릭스에 배향성 이방성 금속성 입자를 사용함으로써 열과 습도에 강한 고편광효율 구조를 개발하였다고 보고하였다.<sup>8</sup> 한편, 이색성 염료를 사용한 편광필름의 특성 개선에 대한 연구는 1900년대 중반부터 연구가 활발히 이루어져 왔다. 2000년 Oh 등은 이색성 azo dye를 사용하여 요오드를 사용한 경우에 비하여 열과 습도에 대한 내구성이 우수한 PVA 편광필름을 개발하였다고 보고하였다.<sup>9</sup>

본 연구에서는 단순히 이색성 염료를 사용하여 염착시키는 종전의 경우와 달리 반응성이 있는 이색성 염료를 새로이 합성하여 염착에 사용함으로써 PVA계 편광필름의 광학특성의 손실은 최소화시키되 내구성은 극대화시키고자 하였다. 먼저, Scheme 1에 나타낸 바와 같이 콩고레드(congo red), 다이렉트블랙 22(direct black 22) 및 다이렉트블랙 4(direct black 4)를 염화시아눌산(cyanuric chloride)과 반응시켜 세가지 새로운 반응성 이색성 염료를 합성하였다. 이렇게 합성한 반응성 이색성 염료를 PVA 필름에 염착시켜 편광필름을 제조한 후 그 광학특성을 조사하였다. 또한 요오드를 염착시킨 PVA 필름에 비하여 얼마나 내구성이 증진되었는가를 조사하기 위하여 50 °C에서 85%의 상대 습도로 120시간 동안 방치한 후 그 광학특성 변화를 상호 비교하였다.

## 실 험

**시약 및 기기.** 염착 실험에 사용한 PVA 필름은 Nihon Gosei사의 제품(검화도=98%; 무게평균분자량=8.05×10<sup>4</sup> g/mol, 무게평균중합도 = 1830)을 증류수로 세척하여 사용하였다. 콩고레드(congo red), 염화시아눌산(cyanuric chloride), 붕소산(boric acid)은 Aldrich사의 제품을 정제 없이 사용하였다. 다이렉트블랙 22(direct black 22) 및 다이렉트블랙 4(direct black 4)는 CIBA Specialty Chemicals 사의 제품을 메탄올로 재결정하여 사용하였다. 용매류로서 *N,N*-디메틸포름아미드(DMF)는 Aldrich사의 제품을 일반적 방법으로 정제하여 사용하였으며, 트리에틸아민, 메탄올, THF는 Aldrich사의 제품을 그대로 사용하였다. 화합물 및 고분자의 화학구조는 Jasco사의 300E FTIR 분광분석기 및 Bruker사의 DPX 200 MHz NMR 분광분석기를 사용하여 얻은 분광도로부터 확인하였다.



Scheme 1. Synthetic route to reactive dichroic dyes.

<sup>1</sup>H NMR 실험에서는 테트라메틸실란(TMS) 또는 사용한 용매의 중수소화 되지 않은 피크를 기준으로 하여 화학적 이동도 값을 얻었다. 시료의 열적 거동은 DuPont사의 TA910 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 질소기류 하에서 20 °C/min의 승온속도로 조사하였다. 시료의 열안정성은 DuPont사의 TGA 2950 열무게분석기(TGA)를 사용하여 질소기류 하에서 20 °C/min의 승온속도로 조사하였다. 제조한 PVA 필름의 연신실험은 자체 제작한 연신기를 사용하여 수행하였다.<sup>18</sup> 필름 상 시료의 광학특성은 Scinco사의 S-1100 UV/Vis 분광광도계로 흡광도를 측정하여 조사하였다. 이색성 염료로 염착시킨 편광필름의 광학 특성의 경시적 변화를 알아보기 위하여 50, 85% 상대습도의 고온다습한 조건에서 편광필름의 투과도 및 편광효율 변화율을 24시간마다 120시간까지 측정하였다.

**3,5-이염화-2,4,6-트리아진기를 갖는 반응성 콩고레드의 합성(2a).** 질소분위기 하, 상온에서 콩고레드(1.88 g, 2.7×10<sup>-3</sup> mol)를 DMF(25 mL)에 용해시켰다. 이 용액에 염화시아눌산(0.5 g, 2.7×10<sup>-3</sup> mol)을 첨가하였다. 1분 후 여기에 트리에틸아민(0.38 mL, 2.7×10<sup>-3</sup> mol)을 적가하였다. 이후 이 반응물을 20 °C에서 24시간 교반하였다. 반응 종결 후 고체 침전물을 여과하여 제거하고, 용매를 감압증류시켰다. 얻어진 잔유물을 에탄올 및 THF의 순서로 철저히 씻어준 후 진공하, 60 °C에서 건조시켰다. FTIR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): 3448, 3050, 2980, 1610, 1598, 1387, 1145, 1084; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ in ppm): 8.45 (d, *J* = 4.23 Hz, 2H), 8.52 (d, *J* = 5.56 Hz, 4H), 8.41 (s, 4H), 8.27 (t, *J* = 7.87 Hz, 2H), 8.05 (d, *J* = 6.58 Hz, 2H), 7.68 (t, *J* = 7.23 Hz, 2H), 7.67-7.56 (m, *J* = 11.00 Hz, 2H).

**3,5-이염화-2,4,6-트리아진기를 갖는 반응성 다이렉트블랙 22의 합성(2b).** 질소분위기 하, 상온에서 다이렉트블랙 22(2.9 g,

$2.7 \times 10^{-3}$  mol)를 DMF(25 mL)에 용해시킨 후, 이 용액에 염화시아눌산( $0.50$  g,  $2.7 \times 10^{-3}$  mol)을 첨가하였다. 1분 후 여기에 트리에틸아민( $0.38$  mL,  $2.7 \times 10^{-3}$  mol)을 적가하였다. 이후 이 반응물을  $20^\circ\text{C}$ 에서 24시간 교반하였다. 반응 종결 후 고체 침전물을 여과하여 제거하고, 용매를 감압증류시켰다. 얻어진 잔유물을 에탄올 및 THF의 순서로 철저히 씻어준 후 진공하,  $60^\circ\text{C}$ 에서 건조시켰다. FTIR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3480, 2730, 2815, 1680, 1602, 1150, 1045;  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  in ppm): 9.29 (s, 1H), 8.49 (s, 1H), 8.11 (d,  $J = 12.19$  Hz, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.91 (d,  $J = 1.05$  Hz, 2H), 7.75 (d,  $J = 3.43$  Hz, 1H), 7.60 (t,  $J = 8.41$  Hz, 2H), 7.47 (d,  $J = 4.50$  Hz, 4H), 7.39-7.24 (m,  $J = 15.8$  Hz, 3H), 6.18 (s, 2H), 5.90 (s, 2H).

**3,5-이염화-2,4,6-트리아진기를 갖는 반응성 다이렉트블랙 4의 합성(2c).** 질소분위기 하, 상온에서 다이렉트블랙 4( $5.0$  g,  $6.3 \times 10^{-3}$  mol)를 DMF(30 mL)에 용해시킨 후, 이 용액에 염화시아눌산( $1.16$  g,  $6.3 \times 10^{-3}$  mol)을 첨가하였다. 1분 후 여기에 트리에틸아민( $0.46$  mL,  $6.3 \times 10^{-3}$  mol)을 적가하였다. 이후 이 반응물을  $20^\circ\text{C}$ 에서 24시간 교반하였다. 반응 종결 후 고체 침전물을 여과하여 제거하고, 용매를 감압증류시켰다. 얻어진 잔유물을 에탄올 및 THF의 순서로 철저히 씻어준 후 진공하,  $60^\circ\text{C}$ 에서 건조시켰다. FTIR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3451, 2776, 2674 1715, 1566, 1180, 1040;  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  in ppm): 12.07, 12.09 (d, 1H), 11.19 (s, 4H), 8.85-8.73 (m, 4H), 8.49 (s, 2H), 8.37 (s, 1H), 8.11 (s, 3H), 7.91, 7.93 (d, 1H), 7.02, 7.08 (d, 1H), 2.09 (s, 3H).

**요오드 염착에 의한 PVA 편광필름의 제조.** 미리 Nihon Gosei사의 PVA 필름을  $4 \times 4$   $\text{cm}^2$  크기로 절취하여 증류수로 표면을 세척한 뒤 건조시켜 준비하였다.  $40^\circ\text{C}$ 의 증류수(100 mL)에 요오드(2.5 g, 0.01 M)와 요오드화칼륨(3.3 g, 0.02 M)을 녹인 후 이 수용액에 미리 준비한 PVA 필름을 넣고 2분간 방치하였다. 염착되지 않고 남아있는 여분의 요오드를 제거하기 위하여 PVA 필름을 차가운 증류수로 수차례 세척하였다. 염착한 PVA 필름을 봉산 2 wt% 수용액에서 400%로 연신하였다. 연신한 PVA 필름을 진공하,  $40^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 건조시켰다.

**반응성 이색성 염료의 염착에 의한 PVA 편광필름의 제조.** 미리 Nihon Gosei사 PVA 필름을  $4 \times 4$   $\text{cm}^2$  크기로 절취하여 증류수로 세척한 뒤 건조시켜 준비하였다. 실온에서 화합물 **2a**, **2b** 및 **2c**를 증류수(50 mL)에 각각 0.01 M씩 용해시킨 후 황산나트륨을 1 wt% 넣고나서, NaOH를 천천히 넣어 pH를 11로 조정하였다. 이렇게 만들어진 수용액에 미리 준비한 PVA 필름을 넣고 실온에서 30분간 방치하였다. 염착되지 않고 남아있는 여분의 염료를 제거하기 위하여 PVA 필름을 pH 11의 수용액과 증류수의 순으로 철저히 닦아주었다. 염착한 PVA 필름을 봉산 2 wt% 수용액에서 400% 연신하였다.

연신한 PVA 필름을 진공하,  $40^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 건조시켰다.

**PVA 필름의 연신.** PVA 필름의 연신은  $40^\circ\text{C}$ 로 유지된 2 wt% 봉산 수용액 내에서 자체 제작된 소형 연신기를 이용하여 400% 연신하였다.<sup>18</sup> 필름의 연신비는 식 (1)에 의해 계산되었다. 이 식에서  $l_0$  및  $l$ 은 각각 연신 전과 연신 후의 필름의 길이를 의미한다.

$$\epsilon(\%) = 100(l - l_0)/l_0 \quad (1)$$

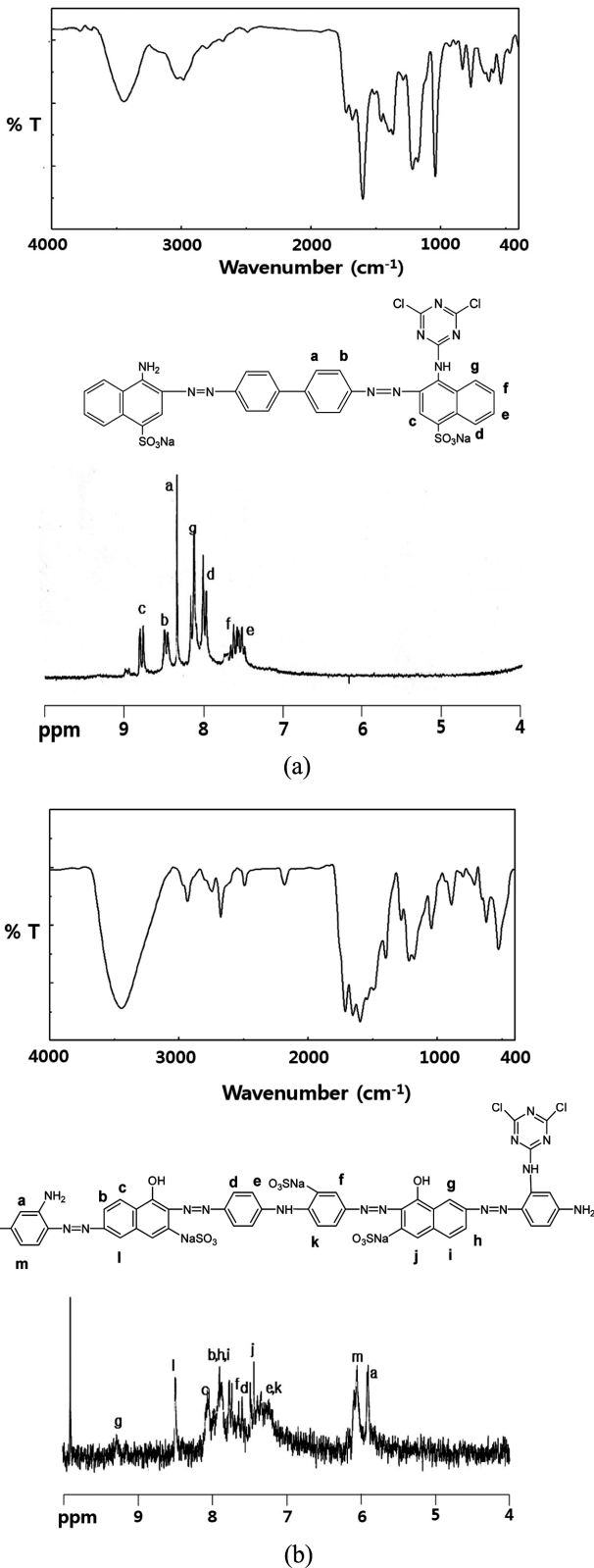
**투과도 및 편광효율 측정.** 연신한 PVA 편광필름의 투과도 ( $T$ )는 UV/Visible 분광분석도에서 최대흡수 파장에서의 투과도 값으로 정의하였다. 연신한 PVA 필름의 편광효율(polarizing efficiency: PE)은 식 (2)에 의해 계산되었다.<sup>13,17</sup> 이 식에서  $T_{\parallel}$ 는 두 장의 필름을 평행하게 놓았을 때의 투과도 값이고,  $T_{\perp}$ 는 두 장의 필름을 수직으로 놓았을 때의 투과도 값으로 정의하였다.

$$\text{PE}(\%) = \sqrt{\frac{T_{\parallel} - T_{\perp}}{T_{\parallel} + T_{\perp}}} \times 100 \quad (2)$$

**PVA 필름의 내구성 측정.** 고온 다습한 조건하에서 요오드 및 이색성 염료로 염착시킨 PVA 필름의 광학적 특성의 변화를 알아보기 위하여  $50^\circ\text{C}$ , 상대 습도 85% 이상으로 유지된 밀폐 용기 안에서 PVA 필름의 투과도 및 편광효율을 24시간 마다 120시간까지 측정하였다.

## 결과 및 토론

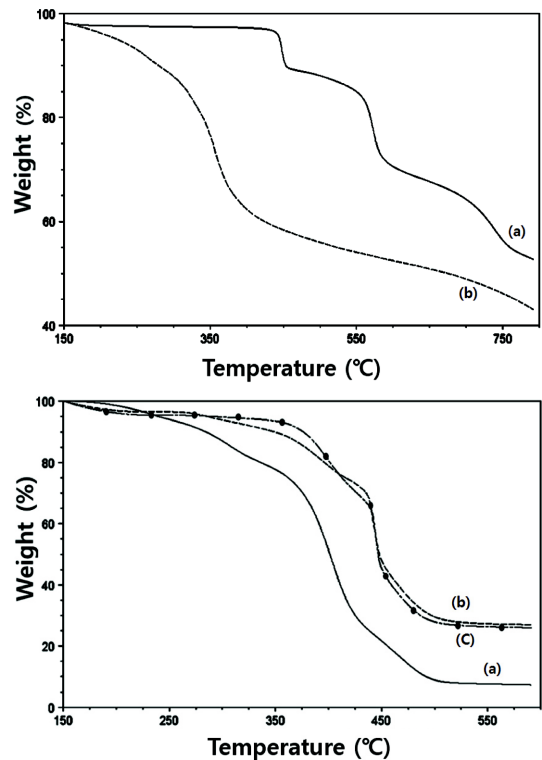
**반응성 이색성 염료의 합성.** 본 연구에서는 PVA계 고내구성 편광필름을 제조하기 위하여 먼저 세가지 이색성 염료(**1a**, **1b** 및 **1c**)를 염화시아눌산과 반응시켜 3,5-이염화-2,4,6-트리아진기를 갖는 반응성 이색성 염료(**2a**, **2b** 및 **2c**)를 합성하였다. 각각의 생성물의 구조를 FTIR 및  $^1\text{H}$  NMR 분광분석법을 이용하여 확인하였다. Figure 1(a)에 나타난 FTIR 분광분석도에서 **2a**는 콩고레드 잔기의 N-H 신축진동 흡수피크를  $3448$   $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타냈으며, 트리아진기의 흡수피크를 3050, 2980, 1610  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타냈으며, 1598  $\text{cm}^{-1}$ 에서 방향족 C=C, 1145  $\text{cm}^{-1}$ 에서 S=O, 1084  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-N 신축진동 흡수피크를 나타냈다. 또한  $^1\text{H}$  NMR 분광분석도에서 콩고레드 잔기의 페닐기 양성자의 화학적 이동도는 7.4-8.9 ppm 범위에서 관찰되었다. 따라서 **2a**가 예상한 대로 합성되었음을 알 수 있었다. Figure 1(b)의 FTIR 분광분석도에서 **2b**는 다이렉트블랙 22 잔기의 N-H와, O-H 신축진동을  $3480$   $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타냈으며, 트리아진기의 흡수피크를 2730, 2815, 1680  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타냈으며, 1602  $\text{cm}^{-1}$ 에서 방향족 C=C, 1150  $\text{cm}^{-1}$ 에서 S=O, 1045  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-N 신축진동 흡수피크를 나타냈다. 또



**Figure 1.** FTIR (KBr pellet) and <sup>1</sup>H NMR (Solvent = DMSO-d<sub>6</sub>) spectra: (a) **2a**; (b) **2b**: a mono substituted structure was adopted for NMR assignments.

한 <sup>1</sup>H NMR 분광분석도에서 다이렉트블랙 22의 페닐기 양성자는 5.8-9.3 ppm 범위에서 공명피크를 나타냈다. 따라서 **2b**가 예상한 대로 합성되었음을 알 수 있었다. 동일한 방법으로 **2c**의 구조를 확인할 수 있었다.

**PVA 편광필름의 열안정성.** Figure 2 및 3의 상단에 이색성 염료(**1a** 및 **1b**)와 반응성 이색성 염료(**2a** 및 **2b**)의 TGA 곡선을 나타내었다. Figure 2 및 3의 하단에 PVA 필름, **1a** 및 **1b**를 염착시킨 PVA 필름, **2a** 및 **2b**를 염착시킨 PVA 필름의 TGA 곡선을 나타내었다. Figure 2의 상단의 TGA 곡선에서 **1a**의 경우 뚜렷한 세 개의 열무게감량 변곡점을 보였으나, **2a**의 경우 완만한 한 개의 변곡점만을 보였다. Figure 3의 상단의 TGA 곡선에서 **1b** 및 **2b** 모두 완만한 열무게감량을 보였다. 또한 800 °C에서의 잔존량은 **1a** 및 **2a**가 53%와 42%를 각각 나타냈으며, **1b** 및 **2b**가 각각 72% 및 62%를 나타냈다. 한편, **2a** 및 **2b**는 **1a** 및 **1b**보다 모두 빠른 열무게감량을 보였다. Figure 2 및 3의 하단에 나타낸 TGA 곡선에서 PVA 필름은 225 °C에서 무게감량을 보인 후 310와 350 °C에서 무게감량을 보였다. 500 °C 이후부터는 무게감량의 변곡점이 없었으며, 600 °C에서 잔존량은 7%로 분석되었다. Figure 2의 하단의 TGA 곡선에서 **1a**를 염착시킨 PVA 필름은 285 °C에서 무게감량이 시작되었으며, **2a**를 염착시킨 PVA 필름은 305 °C에서 무게감량을 보였다. 전자는 후자와 비교하여 400 °C



**Figure 2.** Upper TGA curves: (a) **1a**; (b) **2a**. Lower TGA curves: (a) PVA film; (b) PVA film dyed by **1a**; (c) PVA film dyed by **2a**.

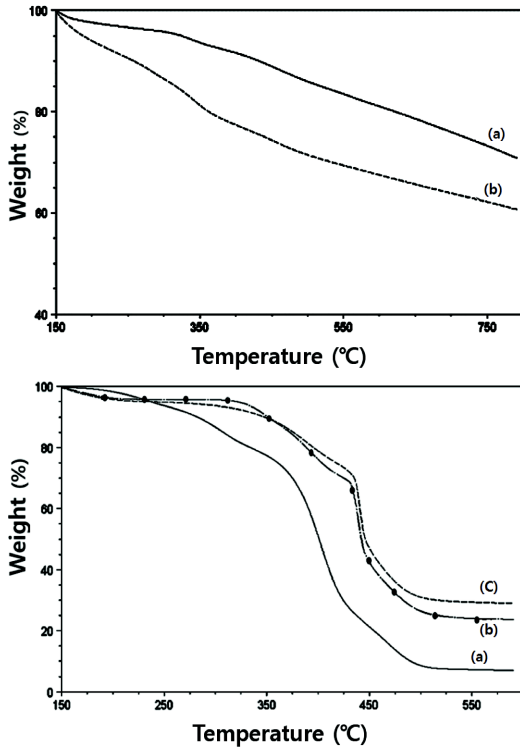
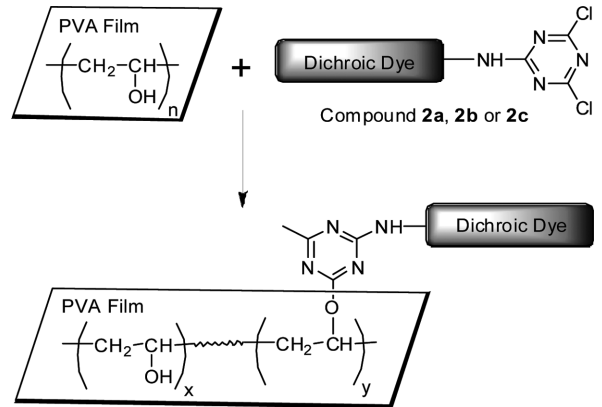


Figure 3. Upper TGA curves: (a) 1b; (b) 2b. Lower TGA curves: (a) PVA film; (b) PVA film dyed by 1b; (c) PVA film dyed by 2b.

까지는 다소 빠르게 무게감량이 진행되지만, 400 °C 이후에서는 남아있는 잔존량에 큰 차이를 나타내지 않았다. Figure 3의 하단의 TGA곡선에서 2b를 염착시킨 PVA 필름의 경우 260 °C에서 무게감량이 일어나기 시작하였으나, 450 °C에서의 2차 무게감량을 지나서는 잔존량이 30%로 1b를 염착시킨 PVA 필름보다 잔존량이 5% 정도만 더 많았다. 이러한 결과는 표면 염착을 통해 편광필름을 제작하는 경우 반응성 염료를 쓰더라도 일반 염료를 쓰는 경우에 비하여 PVA에 염착되는 염료의 상대적 양의 차이가 그리 크지 않기 때문으로 설명할 수 있다. 특히 이러한 경향은 상대적으로 분자량이 크고 복잡한 구조를 갖는 다이렉트블랙 22 경우보다 주시슬의 길이가 상대적으로 짧고 분자량이 적은 콩고레드의 경우에 더 명확히 관찰되었다.

**PVA 편광필름의 광학특성.** 먼저, 비교를 위하여 요오드를 염착시킨 PVA 필름을 400%로 연신하여 편광필름을 제조하였다. 다음으로, 합성한 반응성 이색성 염료(2a, 2b 및 2c)로 각각 PVA 필름을 염착시킨 후 400%로 연신하여 세가지 편광필름을 제조하였다. 이처럼 반응성 이색성 염료를 사용하여 PVA 필름을 염착시키는 경우 반응성 이색성 염료의 3,5-이염화-2,4,6-트리아진기가 PVA 필름 표면의 OH-기와 반응하여 ether-연결기를 생성하므로 그 내구성이 크게 증진될 수 있다(Scheme 2 참조).



Scheme 2. Possible reaction between reactive dichroic dye and PVA-film.

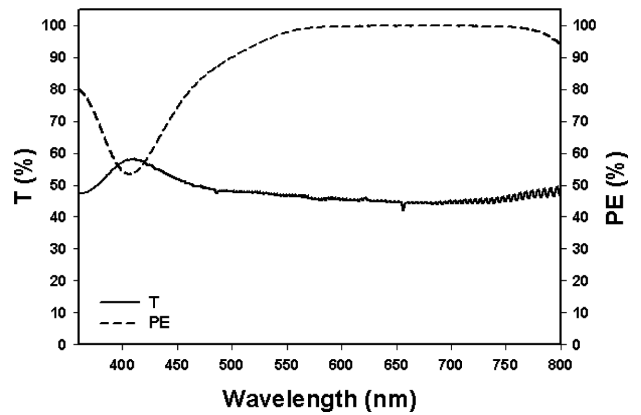


Figure 4. Polarization efficiency and transmittance in visible-light region of PVA polarizing film dyed with iodine.

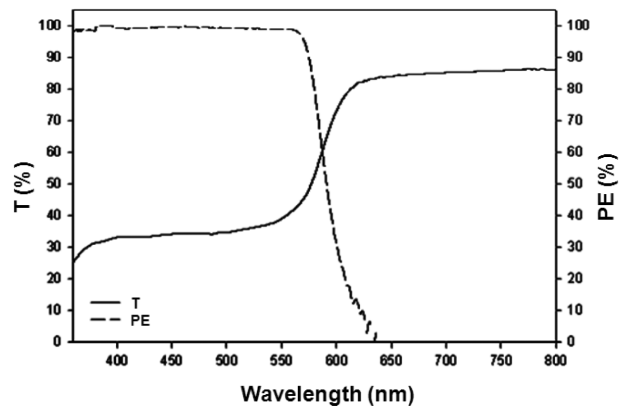


Figure 5. Polarization efficiency and transmittance in visible-light region of PVA polarizing film dyed with 2a.

Figures 4-7에 본 연구에서 제조한 편광필름에 대한 가시광선 영역에서의 투과도 및 편광효율 곡선을 보여주었으며, Table 1에 이러한 곡선들로부터 구한 최대흡수파장에서의 투과도 및 편광효율 값을 나타내었다. Figure 4에서 요오드 염

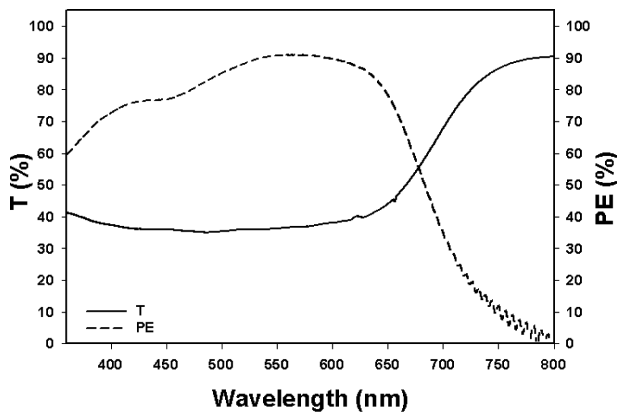


Figure 6. Polarization efficiency and transmittance in visible-light region of PVA polarizing film dyed with 2b.

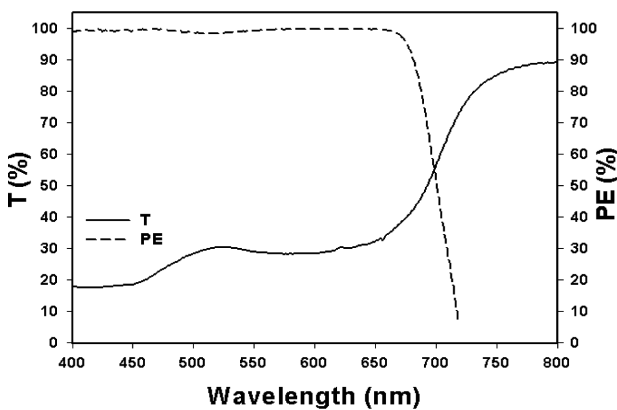


Figure 7. Polarization efficiency and transmittance in visible-light region of PVA polarizing film dyed with 2c.

착 PVA 편광필름의 경우 가시광선 전영역에서 고르게 우수한 투과도를 보이는 반면 편광효율은 약 400 nm 부근의 단파장 영역에서 급격히 떨어졌다. Figures 5-7에서 반응성 이색성 염료 염착 PVA 편광필름의 경우 일반적으로 장파장 영역에서 투과도가 크게 증가하였으나 편광효율은 오히려 급격히 감소하였다. 이러한 결과는 본 연구에서 편광필름의 제조에 사용한 반응성 이색성 염료에 따라 흡수하는 빛의 파장이 다르기 때문에 기인한다. 따라서 이들 이색성 염료를 적절하게 선택·조합하여 사용하고 또한 필름의 균질도를 최적화시킬 경우 파장의 의존성을 최소화시킬 수 있겠다. Table 1에서 요오드 염착 편광필름은 최대흡수파장에서 42.8%의 투과도 및 99.8%의 편광효율을 보였다. 한편, 2a-염착 편광필름은 최대흡수파장에서 25.3%의 투과도 및 98.4%의 편광효율을, 2b-염착 편광필름은 최대흡수 파장에서 34.8%의 투과도 및 82.7%의 편광효율을, 2c-염착 편광필름은 최대흡수파장에서 17.8%의 투과도 및 98.8%의 편광효율을 보였다. 결론적으로, 편광필름의 투과도는 다이렉트블랙 22를 염착시킬

Table 1. Optical Properties of PVA Polarizing Films

Doping material	$\lambda_{\max}^a$	Before heat and humidity treatment		After heat and humidity treatment <sup>b</sup>	
		T(%)	PE(%)	T(%)	PE(%)
Iodine	656	42.8	99.8	74.7	65.1
2a	488	25.3	98.4	30.5	94.6
2b	429	34.8	82.7	41.0	77.0
2c	350	17.8	98.8	43.5	94.8

<sup>a</sup>Maximum absorption wavelength. <sup>b</sup>Durability test condition: samples were stored in a desiccator at 50 °C under 85% relative humidity for 5 days.

경우에, 편광효율은 다이렉트블랙 4를 염착시킬 경우에 요오드를 염착시키는 경우와 가장 근접한 것을 알 수 있었다.

**PVA 편광필름의 내구성.** 본 연구에서는 제조한 반응성 이색성 염료 염착 PVA 편광필름의 고온 다습한 조건하에서의 내구성을 조사하기 위하여 50 °C, 상대 습도 85% 이상으로 유지된 밀폐 용기 안에 방치시킨 편광필름의 투과도 및 편광효율을 24시간마다 120시간까지 측정하였다. Figures 8-11에 내구성 실험후 얻어진 전체 편광필름에 대한 투과도 및 편광효율 곡선을 나타냈으며, Table 1에 이러한 곡선들로부터 구한 120시간 경과후 얻어진 투과도 및 편광효율 값을 나타내었다. Figure 8에서 요오드 염착 편광필름의 편광효율은 초기 99.8%에서 고온, 다습 조건하에서 연속적으로 감소하여 120시간이 경과되면 65.1%로 측정되었으나, 투과율은 초기에 42.8%에서 약 60%로 뚜렷하게 증가하다가 24시간 이후에는 연속적으로 증가하여 120시간 이후에는 74.7%로 측정되었다. Figure 9에서 2a-염착 편광필름의 경우 편광효율이 초기 98.4%에서 점진적으로 감소하여 120시간 이후 94.6%로 변화하였으며, 투과율은 25.3%에서 점진적으로 증가하여 30.5%로 변화하였다. Figure 10에서 2b-염착 편광필름은 82.7%의 초기

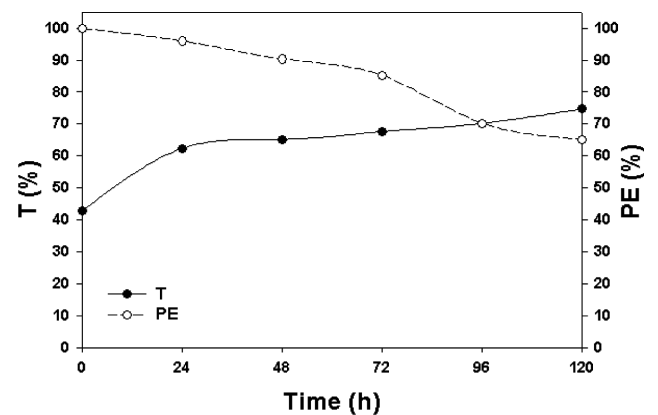
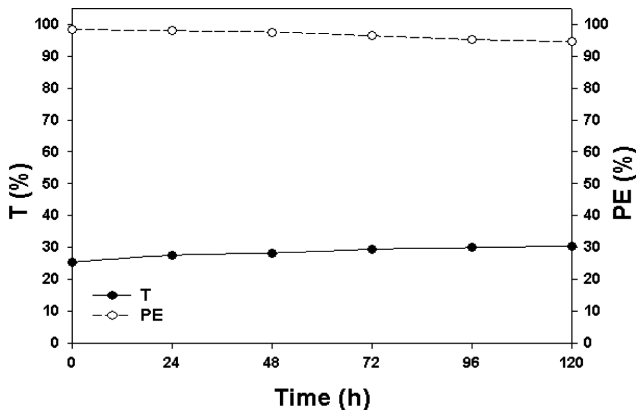
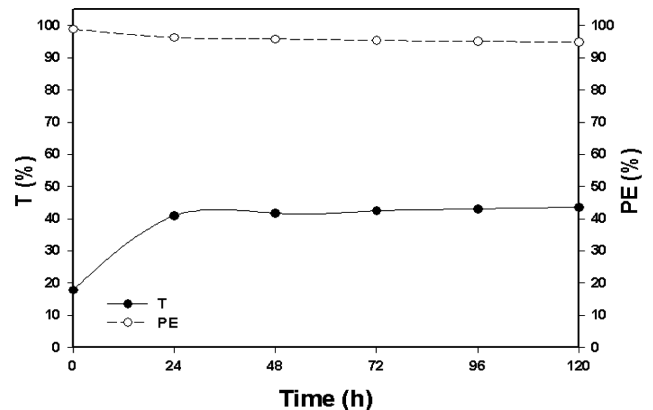


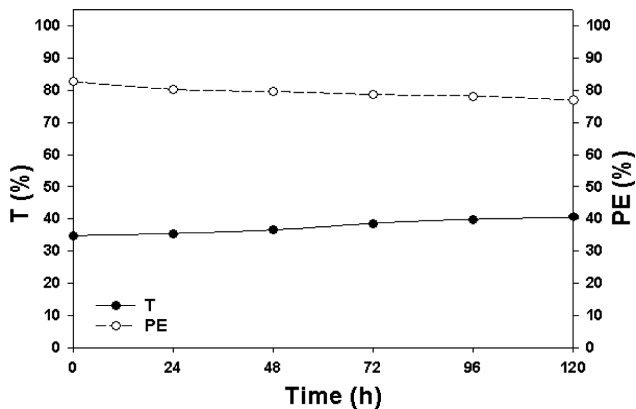
Figure 8. Time-dependence of polarization efficiency and transmittance of PVA polarizing film dyed with iodine at 50 °C under 85% relative humidity.



**Figure 9.** Time-dependence of polarization efficiency and transmittance of PVA polarizing film dyed with **2a** at 50 °C under 85% relative humidity.



**Figure 11.** Time-dependence of polarization efficiency and transmittance of PVA polarizing film dyed with **2c** at 50 °C under 85% relative humidity.



**Figure 10.** Time-dependence of polarization efficiency and transmittance of PVA polarizing film dyed with **2b** at 50 °C under 85% relative humidity.

편광효율이 점진적으로 감소하여 120시간 이후 77.0%로 변화되었으며, 투과율은 34.8%에서 점진적으로 증가하여 41.0%로 변화하였다. Figure 11에서 **2c**-염착 편광필름은 98.8%의 초기 편광효율이 점진적으로 감소하여 120시간 이후 94.8%로 변화되었으며 투과율은 17.8%에서 약 40%로 크게 증가 후 24시간 이후에는 점진적으로 증가하여 43.5%로 변화하였다. 내구성 실험결과로써 요오드 염착 편광필름은 요오드의 높은 승화성으로 인하여 편광효율 및 투과도가 크게 변화하는데 반하여, 반응성 이색성 염료와 PVA 필름의 표면의 OH기와 반응을 진행시켜 제조한 세 가지 편광필름의 편광효율 및 투과도의 변화량이 상대적으로 훨씬 적다는 것을 알 수 있었다. 특히 Table 1에서 알 수 있듯이 **2c**-염착 편광필름의 경우 내구성 실험시 편광효율(PE = 94.8%) 뿐만 아니라 투과도( $T = 43.5\%$ )까지도 요오드를 염착하는 경우에 준하는 값에 도달하였음을 알 수 있었다. 또한 내구성 실험 결과를 가지고 반응성 이색성 염료 염착 PVA 편광필름끼리 그 편광효율

을 비교하여보면 다이렉트블랙 22계 > 콩고레드계 > 다이렉트블랙 4계 순으로 높았으며, 그 투과도를 비교하여 보면 콩고레드계 > 다이렉트블랙 22계 > 다이렉트블랙 4계 순으로 높았다. 결론적으로, 요오드 염착 PVA 편광필름과 비교하여 광학특성보다 내구성이 우선적으로 요구되는 환경이라면 반응성 이색성 염료 염착 PVA 편광필름이 유력한 후보자가 될 수 있음을 알 수 있었다.

## 결론

현재 상용화되어 있는 요오드 염착 PVA 편광필름은 초기 편광특성이 우수한 장점이 있으나 요오드 자체의 높은 승화성 때문에 높은 온도와 습도에서 장시간 방치하는 경우 편광특성이 현저히 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 본 연구에서는 이색성 염료로써 콩고레드, 다이렉트블랙 22 및 다이렉트블랙 4를 염화시아놀산과 반응시켜 반응성을 가지는 이색성 염료를 합성하였다. 합성한 반응성 이색성 염료를 PVA 필름과 반응시켜 내구성 편광필름을 제조하였고, 요오드 염착 편광필름과 그 광학 특성을 비교하여 보았다. 그 결과 실제 상용화 연신율인 400% 연신율에서 반응성 콩고레드 및 반응성 다이렉트블랙 4 염착 PVA 편광필름은 요오드 염착 PVA 편광필름에 준하는 편광효율을 보였다. 반면, 반응성 다이렉트블랙 22 염착 PVA 편광필름의 경우에는 분자 자체의 긴 주사슬에 기인하여 상대적으로 낮은 편광효율을 보였다. 한편, 50 °C의 온도에서 상대습도가 85%로 120시간 동안 내구성 실험을 진행한 결과, 반응성 이색성 염료를 염착시켜 제조한 편광필름의 투과도 및 편광효율의 변화 양상이 요오드 염착 편광필름에 비하여 훨씬 안정적인임을 알 수 있었다. 결론적으로 반응성 이색성 염료를 PVA 필름에 염착시키는 방법의 의하여 고온 다습 조건에서도 상대적으로 매우 안정한 고내구성 편광필름을 제조할 수 있었다.

**감사의 글:** 본 연구는 금오공과대학교 교수연구년제에 의하여 연구된 실적물임.

## 참 고 문 헌

1. C. A. Finch, *Poly(vinyl alcohol): Developments*, John Wiley, New York, 1992.
2. W. S. Lyoo, J. H. Yeum, H. D. Ghim, J. M. Park, S. J. Lee, and J. H. Kim, *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 416 (2003).
3. J. P. Kim and D. H. Song, *Polym. Sci. Technol.(Korea)*, **15**, 31 (2004).
4. E. J. Shim, W. S. Lyoo, and Y. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 1143 (2008).
5. T. Okada, K. Higashi, S. Kawasaki, and Y. Nishii, US Patent 5,310,509 (1994).
6. Y. Dirix, T. A. Tervoort, and C. Bastiaansen, *Macromolecules*, **28**, 486 (1995).
7. Y. Dirix, T. A. Tervoort, and C. Bastiaansen, *Macromolecules*, **30**, 2175 (1997).
8. V. I. Studenov and M. G. Tomilin, *J. Opt. Technol.*, **66**, 553 (1999).
9. S. Y. Oh and D. Y. Shin, *J. Korean Ind. Chem.*, **11**, 426 (2000).
10. S. Y. Oh, J. H. Oh, and D. Y. Shin, *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **39**, 411 (2001).
11. E. Beekman, C. Kocher, A. Kokil, S. Zimmermann, and C. Weder, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1235 (2002).
12. S. E. Han and I. S. Hwang, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **40**, 1363 (2002).
13. W. S. Lyoo, J. H. Yeum, J. M. Park, J. W. Kwak, J. H. Kim, S. S. Kim, B. C. Ji, and S. K. Noh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 967 (2005).
14. J. Jang, G.-H. Koo, S.-H. Back, S.-B. Park, I.-H. Park, and E.-J. Choi, *Textile Sci. Eng. (Formerly J. Korean Fiber Soc.)*, **43**, 121 (2006).
15. D. H. Song, H. Y. Yoo, and J. P. Kim, *Dyes Pigments*, **75**, 727 (2007).
16. D. H. Song and J. P. Kim, *Dyes Pigments*, **80**, 219 (2007).
17. J. B. Chang, J. H. Hwang, J. S. Park, and J. P. Kim, *Dyes and Pigments*, **88**, 366 (2011).
18. K. S. Park, E.-J. Choi, J. H. Chang, and I. H. Park, *Polymer(Korea)*, **35**, 458 (2011).