

교대배열 폴리비닐알코올 편광필름에 관한 연구 - 저분자량 교대배열 폴리비닐알코올/요오드 복합체 필름의 제조와 특성 해석 -

류원석[†] · 엄정현* · 최진현* · 지병철* · 노태환** · 윤웅재** · 정태식** · 김재필***

영남대학교 공과대학 섬유패션학부, *경북대학교 공과대학 염색공학과

** (주) 에이스 디지텍, ***서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과

(2000년 5월 24일 접수)

Studies on the Syndiotactic Poly(vinyl alcohol) Polarizing Film - Preparation of Low Molecular Weight Syndiotactic Poly(vinyl alcohol)/ Iodine Complex Film and Its Characterization -

Won Seok Lyoo[†], Jeong Hyun Yeum*, Jin Hyun Choi*, Byung Chul Ji*, Tae Hwan Noh**,
Woong Jae Yoon**, Tae Sik Cheong**, and Jae Pil Kim***

School of Textiles, College of Engineering, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

*Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

**ACE DIGITECH., LTD. 334-1, Imok-Dong, Jangan-Ku, Suwon, Kyunggi-Do 440-310, Korea

***Department of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

[†]e-mail: wslyoo@yu.ac.kr

(Received May 24, 2000)

요약: 수평균 중합도 900 및 교대배열기 함량 63.1%의 교대배열 poly(vinyl alcohol) (s-PVA)을 사용하여 s-PVA/요오드계 편광필름을 제조하였다. 혼성배열 PVA/요오드계 필름과 비교할 때 편광도는 저연신비에서도 99% 이상의 값을 가짐으로써 향상된 결과를 보였으나 투과도는 약간 저하되는 경향을 보였다. 따라서 침지액의 요오드 농도를 보다 낮추고 4배의 연신비를 유지함으로써 우수한 투과도와 편광도를 가지는 필름을 제조할 수 있었다. 한편, s-PVA/요오드 필름의 열수하에서의 탈착은 현저히 억제되었다. 결정화도, (100)면의 결정크기 및 면간거리가 조금씩 감소하거나 더 이상 증가하지 않는 것으로부터 침지시간 초기에는 요오드가 주로 결정영역에서 복합체를 형성하고, 이후에는 주로 결정면 밖에서 복합체를 형성하거나 단순한 물리적인 흡착을 이루고 있음을 확인하였다.

ABSTRACT: A polymer/iodine complex film was prepared using syndiotactic poly(vinyl alcohol) (s-PVA) with number-average degree of polymerization of 900 and syndiotactic diad content of 63.1%. In comparison with atactic-PVA/iodine films, degree of polarization of the s-PVA/iodine film was improved up to over 99% although a lower transmittance was obtained. By soaking in iodine/potassium iodide aqueous solution of a lower iodine concentration and subsequent drawing by 4 times, s-PVA/iodine film of a higher transmittance and degree of polarization was produced. The degree of iodine desorption of the s-PVA/iodine film in water were very low. The crystallinity and the d-spacing and crystal size of (100) plane increased at the early stage of soaking time, however, remained constant or decreased slightly with increasing soaking time. In consequence, s-PVA/iodine complex formation took place mainly inside crystal region at the initial stage of soaking time, whereas it occurred outside crystal region or physical adsorption of iodine dominated after sufficient soaking.

Keywords: syndiotactic, polarization, s-PVA/iodine film, degree of solubility, desorption.

서 론

편광필름은 필름에 이색성을 나타내는 요오드, 염료, 안료 또는 공액이중결합을 도입하여 연신축 방향으로 배향시킴으로써 빛의 진동면을 평면 편광으로 바꾸는 고분자 재료로서 차량탑재용, 항공기용 및 옥외설치용 시계, 전자계산기, 액정 TV, 대형 projector 등에 사용되고 있다. 특히 최근에는 전자산업의 발달과 더불어 그 사용이 크게 늘어나고 있으며 브라운관을 대체할 차세대 평판 디스플레이용 장치로 부상하고 있는 액정표시장치(LCD)의 부품 및 소재분야의 핵심이 되는 편광필름에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Poly(vinyl alcohol) (PVA)/요오드계 편광필름은¹⁻⁸ PVA와 요오드가 PVA 필름 내의 결정영역과 비결정영역에서 PVA-올리고 요오드이온의 착체를^{9,10} 형성하여 연신방향으로 배향된 올리고 요오드이온이 편광효과를 나타내는 것으로, 이러한 착체는 주쇄내의 1,2-글리콜 함량,¹¹ 입체규칙성,¹¹⁻¹³ 비누화 정도,^{14,15} 그리고 포르말린 처리와 같은 화학적 개질에¹⁶⁻¹⁸ 의하여 영향을 받는다고 보고되어 있다.

현재 상용화되어 있는 PVA/요오드계 편광필름은 초기 편광특성이 우수한 장점이 있으나 요오드의 승화로 인해 내구성이 취약한데 특히 고온, 다습의 조건하에서는 그 문제가 더욱 심각하다. 이러한 단점을 보완하기 위해 PVA 필름을 요오드 흡착 후 포르말린 수용액이나 봉산 수용액에서¹⁹⁻²¹ 신속히 처리하여 PVA 사슬간 가교결합을 도입함으로써 형태 안정성 및 내수성을 증가시키거나, 삼초산셀룰로오스 및 폴리프로필렌 필름 또는 플루오르화 카본 및 광중합 기능이 있는 다관능성 아크릴레이트를 도포하여 중합한 필름 등 수분 전달이 쉽지 않은 보호막을 PVA 필름에 접합하여 사용하고 있으며 요오드 대신 내열성 및 내습성이 우수한 이색성 유기색소를 사용하거나 산 촉매에 의한 부분 탈수반응으로 PVA 주쇄 상에서 이중결합을 도입하여 편광효과를 나타내는 방법이 있다.

PVA/요오드계 편광필름의 내구성 강화를 위한 기존의 연구들은 대부분이 편광효과를 내는 요오드, 이색성 염료, 또는 이중결합의 흡착, 도입의 조건만을 변화시켜 소기의 목적을 달성하는 방향으로 진행

되어 왔다. 그러나 고분자량 PVA 제조와 입체규칙성과 같은 분자변수 제어의 어려움으로 인하여 상대적으로 낮은 분자량과 입체규칙성을 갖는 PVA를 그 재료로 하였으며, 특히 국내의 모두 혼성배열 PVA를 사용함으로써, 고온, 다습한 환경에서의 요오드 탈착 및 편광성의 저하 등의 근본적인 문제는 여전히 해결되지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 교대배열성을 발현하는 단량체로 알려진 vinyl pivalate (VPi)를 저온중합하고 이를 비누화하여 내열수성이 매우 강한 것으로 알려져 있는 교대배열 PVA (s-PVA)를 합성한 후, 고품위 LCD용 편광필름에 사용할 수 있는 s-PVA/요오드계 필름을 제조하였다. 요오드와의 착체 형성 조건 및 연신 조건 등 제조공정시 발현되는 다양한 물리, 화학적 변수와 편광필름의 투과도 및 편광도, 요오드탈착도 및 결정 특성 등과의 상관관계를 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. VPi는 아황산나트륨 수용액으로 세척한 뒤 무수염화칼슘으로 처리하고 감압증류에 의하여 정제하여 사용하였고 저온개시제인 2,2'-azobis (2,4-dimethyl valeronitrile) (ADMVN)은 메탄올로 재결정하여 사용하였으며 물은 전체 실험 과정에서 탈 이온수를 사용하였다. 그 밖의 시약으로는 시판 1급 및 특급품을 그대로 사용하였다.

s-PVA의 합성. VPi를 ADMVN 및 tetrahydrofuran을 각각 개시제 및 용매로 사용하여 30 °C에서 용액중합함으로써 poly(vinyl pivalate) (PVPi)를 합성하고 이를 Lyoo 등의 방법을²²⁻²⁴ 이용하여 비누화함으로써 s-PVA를 합성하였다.

PVPi 및 PVA의 분자량 측정. 중합된 PVPi의 고유점도 $[\eta]$ 는 PVPi를 아세톤에 녹여 0.2-0.5 g/dL로 용액의 농도를 변화시키면서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 25 °C에서 측정한 환원점도를 농도 0 g/dL로 외삽하여 구하였다. 이렇게 산출된 PVPi의 고유점도 $[\eta]$ 를 다음과 같은 Mark-Houwink 식 (1)에 의해 수평균 분자량으로 환산시키고 이것을 식 (2)에 대입하여 수평균 중합도를 계산하였다.²²

$$[\eta] = 2.88 \times 10^{-5} [M_n]^{0.77} \quad (1)$$

$$[P_n] = \frac{[M_n]}{128} \quad (2)$$

단, M_n : PVPi의 수평균 분자량

P_n : PVPi의 수평균 중합도

PVA는 특히 고분자량 또는 고교대배열성의 경우 완전 용해의 어려움과 용매 자체의 불안정성 때문에 PVA의 수평균 중합도는 PVA를 아세틸화시켜 얻은 poly(vinyl acetate) (PVAc)의 수평균 중합도를 식 (3)으로부터 구하고 이를 PVA의 수평균 중합도로 하였다.²²

$$[\eta] = 8.91 \times 10^{-3} [P_n]^{0.62} \quad (3)$$

단, P_n : PVAc의 수평균 중합도

¹H-NMR 분광분석. PVA의 구조 확인, 비누화도 및 교대배열기의 함량을 얻어내기 위해서 시료를 dimethyl sulfoxide (DMSO)에 녹인 후 Bruker사의 AC 200 NMR spectrometer를 사용하여 PVA의 NMR 분광분석을 실시하였다.

s-PVA/요오드계 편광필름의 제조. 점도법을 이용하여 PVA/DMSO 용액의 최적 성막농도를 구하고 이 농도에서 필름을 제조하였다. 침지 후 수축이 일어나는 것을 방지하기 위해 필름 양단을 고정하여 팽팽하게 한 다음 올리고 요오드 이온을 s-PVA 필름의 결정영역까지 충분히 침투시키기 위하여 요오드의 농도가 1×10^{-3} mol/L 이상 ($[I_2]_{\text{mol}} : [KI]_{\text{mol}} = 1 : 2$) 인 수용액에 소정시간 침지하여 착체를 형성시키고 증류수로 세척하여 표면의 미반응 요오드를 제거한 후 상온에서 건조하여 s-PVA/요오드계 편광필름을 제조하였다.

s-PVA 필름의 연신. s-PVA 필름을 요오드로 처리하기 전 또는 후에 100-200 °C의 연신 온도에서 연신 하중을 변화시키면서 일정 연신비로 연신하였다.

투과도 및 편광도 측정. 자외-가시광선 분광 광도계 (Hewlett Packard 8452A, Hewlett Packard Co.)를 사용하여 각 파장에 있어서의 평행투과율($Y_{\parallel}$) 및 직교투과율($Y_{\perp}$)을 측정하고 이로부터 식 (4)에 의하여 편광도 (degree of polarization, ρ)를 계산하였다.

$$\rho(\%) = \sqrt{\frac{Y_{\parallel} - Y_{\perp}}{Y_{\parallel} + Y_{\perp}}} \times 100 \quad (4)$$

내습윤성의 측정. s-PVA/요오드계 필름에 흡착된 요오드의 습윤상 내구성을 검토하기 위하여 편광필름을 증류수에 넣고 40-80 °C에서 2시간 동안 방치한 뒤 이를 상온에서 완전히 건조하여 무게 감소분으로부터 탈리된 요오드의 무게비 (Iodine desorption, X)를 아래와 같은 식 (5)와 (6)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Iodine desorption } (X) (\text{wt}\%) = \frac{w_i - w'_i - w_o \cdot f}{w_i} \times 100 \quad (5)$$

단, w'_i : s-PVA/요오드계 필름의 온수처리 후 무게

w_i : s-PVA/요오드계 필름의 무게

w_o : s-PVA 필름의 무게

$$f = \frac{w_o - w'_o}{w_o} \quad (6)$$

단, w'_o : 2시간 열수처리 후의 s-PVA 무게

광각 X-선 회절분석. PVA 필름의 X-선 회절 강도를 X-ray diffractometer (D/MAX-2200H, Rigaku)를 사용하여, 40 kV, 200 mA의 조건에서 니켈필터를 통과한 Cu K α 선 ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)을 이용하여 측정하였다. 결정화도는 회절피크의 면적에 대한 결정피크의 면적비로 계산하였다. 면간거리 (d)와 결정의 크기 (D)는 아래의 식 (7) 및 (8)에 의하여 계산하였다.

$$d = \frac{K\lambda}{2 \sin \theta} \quad (7)$$

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

단, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, $K = 0.94$ 및 β = 반가폭

결과 및 고찰

본 연구에서는 편광필름의 물리적 성질 및 내구성을 향상시키기 위하여 교대배열성을 발현하는 단량체

로 알려진 VPi를 용액중합하여 a-PVA보다 물에 대한 내성이 강한 s-PVA를 합성하였는데 NMR 분광 분석을 통하여 계산된 s-PVA의 교대배열기 함량은 63.1%, 비누화도는 99%였다. 점도법을 이용하여 측정된 s-PVA의 수평균 중합도는 900이었다. s-PVA와 비교하기 위해 합성한 a-PVA의 교대배열기 함량은 51%, 비누화도는 99%, 수평균 중합도는 1500이었다.

강도 및 탄성률, 연신성 및 배향도가 우수한 필름을 제조하기 위해서는 성막시 용액농도의 결정이 매우 중요한데 이는 고분자 사슬간의 엉킴을 적절히 유지할 수 있는 농도, 즉 최적 성막 농도에서의 사슬 conformation이 성막한 뒤에도 유지되기 때문이다. 농도-점성도의 그림에서 서로 다른 기울기를 갖는 두 부분의 교차점으로부터 측정된 s-PVA와 a-PVA의 최적 성막 농도는 각각 2.5 및 10.5 g/dL이었으며 본 연구에서 사용된 필름은 모두 이들 농도의 용액으로부터 제조되었다.

s-PVA/요오드계 편광필름의 투과도 및 편광도. Table 1은 요오드와 KI의 농도를 각각 $3, 6 \times 10^{-3}$ mol/L로 하고 상온에서 30분간 침지한 필름을 4배 연신했을 때 s-PVA/요오드 및 a-PVA/요오드계 편광필름의 투과도와 편광도를 나타낸 것으로 s-PVA가 편광도는 좋은 반면 투과도는 낮은 값을 보이고 있다. s-PVA는 교대배열성에 기인한 분자간 수소결합력이 a-PVA에 비하여 매우 강하므로 섬유축 방향으로의 인장에 의한 분자쇄의 규칙적인 배향성 및 결정화도가 훨씬 크다. 따라서 연신된 s-PVA 필름의 경우 99%에 가까운 매우 우수한 편광도를 갖는 반면, 투과도는 a-PVA 필름에 비하여 떨어지게 된다. Table 2는 연신된 필름을 100 °C에서 5시간 열처리 했을 때의 s-PVA와 a-PVA의 투과도와 편광도를 나타낸 것으로 s-PVA와 a-PVA 모두 투

과도는 다소 상승했으나 편광도는 a-PVA가 s-PVA보다 더 큰 폭으로 감소했음을 확인하였다. PVA 편광필름의 투과도는 요오드의 필름에 대한 겉보기 흡착량 보다는 PVA분자에 존재하는 히드록시기와의 효과적인 착체 형성 여부에 영향을 받는다. 따라서 요오드가 처리된 PVA 필름을 열처리할 경우, 착체를 형성하지 않고 단순히 필름 표면에 흡착된 요오드는 승화하여 투과도는 증가하나 전체적으로 요오드 흡착량이 감소함에 따라 편광도는 떨어지게 된다.

s-PVA/요오드계 필름을 연신했을 때 연신비 및 처리액의 요오드 농도에 따른 투과도 및 편광도를 Table 3에 나타내었다. 처리액의 농도나 시간에 상관없이 4배의 연신으로 99% 이상의 편광도를 얻을 수 있었던 것으로 보아 s-PVA가 우수한 배향성 및 요오드와의 착체 형성능을 보유한다는 것을 알 수 있다. 또한 연신비가 커지면 투과도가 증가하는 경향이 있는데 이는 결정 및 비결정 영역의 배향에 따라 착체를 형성하기 위한 요오드의 침투가 상대적으로 어려워지기 때문이라고 생각된다. Figure 1에서 동일 연신비 및 처리시간에서의 투과도 및 편광도를 나타내었는데 처리액의 농도가 클수록 투과도는 감소하나 편광도는 가장 낮은 농도 (0.5×10^{-1} mol/L)로 처리했을 경우에도 99% 이상의 값을 가졌다. 4배의 연

Table 2. Transmittance and Degree of Polarization of a-PVA/Iodine and s-PVA/Iodine Films Drawn by 4 Times and Annealed at 100 °C for 5 hr ([I₂]= 3×10^{-3} mol/L, [KI]= 6×10^{-3} mol/L)

	transmittance (%)	degree of polarization (%)
s-PVA iodine film	37.5	72.2
a-PVA iodine film	44.9	51.2

Table 3. Transmittance and Degree of Polarization of s-PVA/Iodine Films at Different Draw Ratios, Soaking Times and I₂ Concentrations

draw ratio	soaking time (sec)	I ₂ concentration (mol/L)	transmittance (%)	degree of polarization (%)
4.0	20	1.0	28.84	99.53
4.0	60	0.5	33.71	99.74
4.0	60	1.0	17.63	99.57
4.0	60	2.0	16.69	99.32
5.5	60	1.0	34.14	99.42

Table 1. Transmittance and Degree of Polarization of s-PVA/Iodine and a-PVA/Iodine Films Drawn by 4 Times ([I₂]= 3×10^{-3} mol/L, [KI]= 6×10^{-3} mol/L)

	transmittance (%)	degree of polarization (%)
s-PVA/iodine film	28.8	98.7
a-PVA/iodine film	39.7	93.9

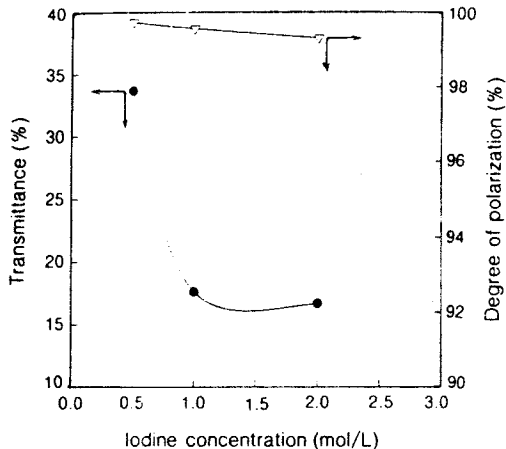


Figure 1. Effect of iodine concentration on the transmittance and degree of polarization of s-PVA/iodine film prepared by soaking in aqueous iodine solution for 60 sec and subsequent drawing by 4 times.

신으로 이미 99% 이상의 편광도를 얻을 수 있었으므로 투과도를 향상시키기 위해서는 연신비를 높이기 보다 4배의 연신비를 유지하면서 처리액의 요오드 농도를 가능한 한 낮추는 것이 바람직하다고 볼 수 있다.

s-PVA/요오드계 편광필름의 내습윤성. Table 4 는 물에 대한 시료의 무게를 0.2%로 고정하고 40-80 °C의 물에 2시간씩 침지하였을 때 s-PVA 필름의 물에 대한 용해도를 나타낸 것이다. 수평균 중합도 900의 낮은 분자량을 갖는 PVA임에도 불구하고 80 °C의 온수에서도 10% 정도에 불과한 용해도를 보임으로써 s-PVA는 고온에서도 매우 우수한 내습윤성을 나타냄을 알 수 있다. 반면에 a-PVA 필름의 경우 냉수에 2시간 침지한 결과 13% 정도의 용해도를 보였으며 50 °C 이상에서는 완벽하게 용해되었다. 이로부터 s-PVA는 물에 취약한 a-PVA의 단점을 효과적으로 보완할 수 있는 편광필름용 재료임이 확인되었다.

요오드 농도가 0.1 mol/L인 액에 시간별로 침지하고 완전히 건조하여 제조한 미연신 s-PVA/요오드계 필름을 온수에 2시간 침지한 후 건조된 무게를 측정하여 구한 요오드의 탈착비율(X)을 역시 Table 4에서 나타내었다. 이때 요오드로 처리하지 않은 미연신 필름의 용해도 값을 보정함으로써 요오드의 탈착

Table 4. Solubility (f) of s-PVA Film and Iodine Desorption (X) of s-PVA/Iodine Film in Water

immersion temperature (°C)	40	50	60	70	80
f	0.0492	0.0556	0.0655	0.0862	0.0984
X (wt%)	10.95 ^a	11.85 ^a	12.71 ^a	16.60 ^a	17.27 ^a
	11.03 ^b	12.80 ^b	13.58 ^b	17.65 ^b	19.30 ^b
	14.29 ^c	16.08 ^c	16.40 ^c	19.35 ^c	20.50 ^c
	17.13 ^d	19.21 ^d	19.40 ^d	20.80 ^d	22.20 ^d

Soaking time : ^a 5 sec, ^b 20 sec, ^c 40 sec, and ^d 60 sec.

비율을 계산하였다. 침지 시간에 따라 약간의 차이는 있지만 물의 온도가 증가할수록 요오드의 탈착비율은 6% 정도 증가하는 비슷한 경향을 보였다. 한편 침지 시간이 길어질수록 탈착되는 요오드의 양의 비율은 열수처리 온도에 관계없이 커졌는데 이는 침지 시간이 길면 요오드의 흡착량도 증가하나 이때 흡착된 요오드는 열수처리시 쉽게 탈리됨을 의미한다. 따라서 일정시간 이상에서의 요오드 흡착은 PVA 분자와 효과적으로 복합체를 형성하는 데 별다른 기여를 하지 않는 것으로 보인다.

광각 X-선 회절분석. s-PVA 필름의 요오드와의 복합체 형성 전후의 결정화도의 변화를 Figure 2에 나타내었다. 침지 시간 초기에서 결정화도가 급격하게 증가하고 있음을 알 수 있다. 요오드는 I_3^- 및 I_5^- 등의 형태로 PVA 결정 영역 및 비결정 영역에서 복합체를 형성하는데 PVA 결정격자 안에서 규칙적으로 복합체를 형성하게 될 경우 결정격자 내의 밀도가 증가하게 되어 결정화도는 증가한다.⁵ 따라서 Figure 2에서 나타난 침지 시간 초기의 결정화도의 증가는 결정 영역에서의 복합체 형성을 의미한다. 처리액의 요오드 농도가 크면 결정화도도 함께 증가하며, 결정 영역에 존재하는 요오드의 양이 상대적으로 많아짐을 알 수 있다. 그러나 침지 시간이 길어짐에 따라 결정화도의 증가는 둔화되어 평형에 도달하게 되며 이 시간은 요오드의 농도가 높을수록 짧아짐을 알 수 있다. 따라서 결정 영역에 존재할 수 있는 요오드의 양은 한계가 있는 것으로 보인다.

Figure 3은 서로 다른 요오드 농도를 갖는 용액으로 s-PVA 필름을 처리하였을 때 침지시간에 따른 (100)면간 거리의 변화를 나타낸 것이다. 요오드 농도가 크면 PVA 결정사이에 존재하는 요오드의 양이

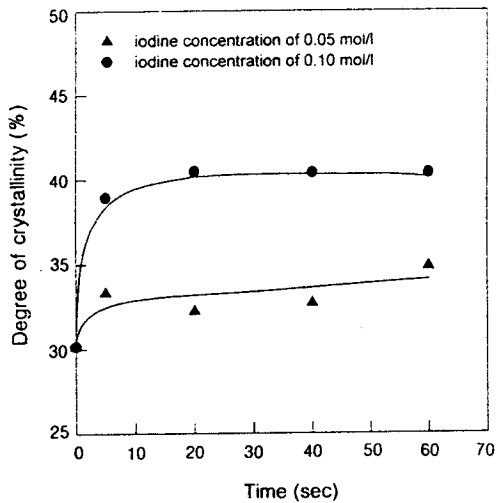


Figure 2. Crystallinity of s-PVA/iodine films prepared by soaking in aqueous iodine solutions with different iodine concentrations as a function of soaking time.

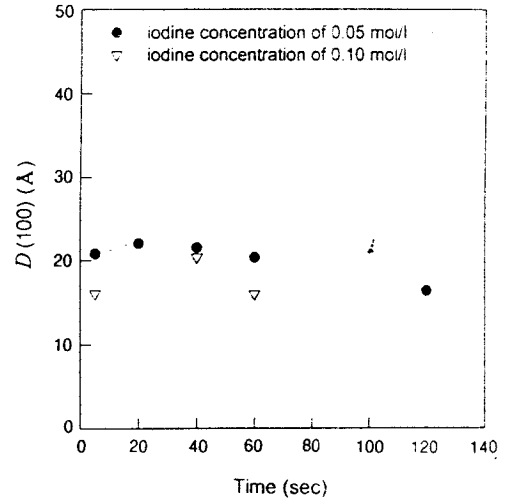


Figure 4. Crystal size (D) of (100) plane of s-PVA/iodine films prepared by soaking in aqueous iodine solutions with different concentrations as a function of soaking time.

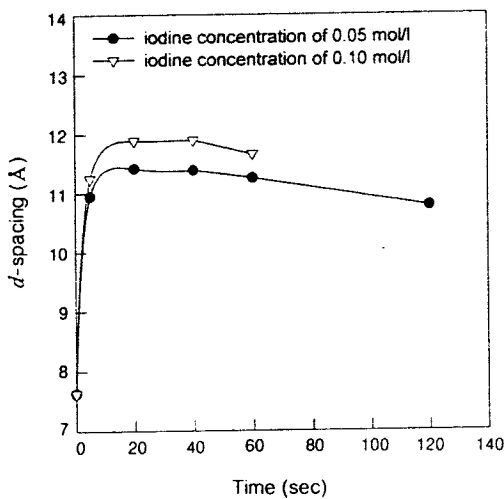


Figure 3. d-spacing of (100) plane of s-PVA/iodine films prepared by soaking in aqueous iodine solutions with different iodine concentrations as a function of soaking time.

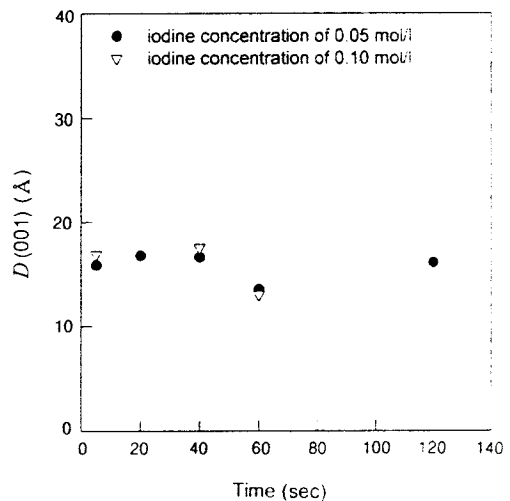


Figure 5. Crystal size (D) of (001) plane of s-PVA/iodine films prepared by soaking in aqueous iodine solutions with different concentrations as a function of soaking time.

많아지므로 (100)면간 거리는 넓어지고 침지 시간이 커져도 마찬가지로 현상을 보이나 일정시간 이상의 침지에서는 흡착된 요오드에 의해 (100) 결정면간의 거리가 오히려 조금씩 감소하는 경향을 보인다. 이는

PVA 결정면 사이에 침투하는 요오드의 한계 흡착량을 넘어설 경우, 잉여의 요오드 분자들은 PVA의 히드록시기와 착체를 형성하기 보다는 단순한 물리적인 흡착을 하고 있다고 생각되며 따라서 결정면 안보다

는 그 주위에 존재하는 것으로 예측된다. 이러한 결과는 결정화도 변화를 고찰한 Figure 2의 결과와 잘 일치한다고 볼 수 있다.

Figure 4 및 Figure 5에서 침지 시간에 따른 s-PVA/요오드계 필름의 (100)면 및 (001)면 결정 크기의 변화를 나타내었는데 Figure 2에서의 결과와 유사하게 침지 시간이 길어지면서 감소하는 경향을 보인다. 이와 같이 침지 시간이 길어질수록 요오드는 결정구조 내부 및 외부에 모두 존재하게 되므로 PVA와 안정한 복합체를 형성하지 못하기 때문에 Table 4에서 보인 바와 같이 열수처리시 탈착되는 비율이 높아지는 것으로 보인다.

결 론

기존의 a-PVA 편광필름의 약점으로 지적되어온 고온에서의 내습윤성 저하를 개선하고 고투과도 및 고편광도를 갖는 편광필름을 제조하기 위해 수평균 중합도 900, 교대배열기 함량 63%, 및 비누화도 99%를 갖는 s-PVA를 합성하고 이로부터 s-PVA/요오드계 편광필름을 제조하여 제조 조건에 따른 필름의 투과도, 편광도, 및 결정성질의 변화를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

s-PVA/요오드계 편광필름은 a-PVA/요오드계 편광필름에 비해 우수한 편광도를 나타내었으나 투과도는 낮은 값을 보였다. 처리액의 농도와는 큰 상관 없이 필름을 4배 연신함에 의해 99% 이상의 편광도를 얻을 수 있었다. 투과도의 경우는 처리액의 요오드 농도와 연신비에 따라 그 변화폭이 다소 컸는데 처리액의 요오드 농도가 커지면 그 값이 현저히 감소하였으나 연신비가 클 경우는 그 값이 증가하였다. 그러나 4배 이상의 연신에 의해 편광도의 값이 더 이상 현저히 증가할 여지는 없었으므로 4배 연신조건에서 처리액의 요오드 농도를 가능한 한 낮추는 것이 투과도 및 편광도를 공히 향상시킬 수 있는 방법이라 생각된다.

s-PVA 필름의 내열수성은 a-PVA 필름의 것보다 월등히 향상되었으며 고온 열수처리에 의한 요오드의 탈착도 a-PVA와는 비교할 수 없을 정도로 억제되었다. 다만, 요오드처리 시간이 길어질수록 탈착되는 비율이 증가하였는데 이는 처리 시간이 길어짐

에 따라 PVA분자와 요오드 분자간에 안정한 복합체가 형성되기보다는 물리적인 흡착에 의하여 흡착량이 증가하였기 때문이라고 생각된다.

침지 시간에 따른 s-PVA/요오드 필름의 결정화도 및 (100) 결정면 간격과 크기는 초기에는 증가하였으나 시간이 길어짐에 따라 평형에 도달하거나 점차 감소하였다. 이러한 사실로부터 침지 초기에는 요오드가 주로 결정면 안에서 복합체를 형성하며 결정면 내부에서의 흡착이 포화된 후에는 결정면 밖에서 s-PVA/요오드 복합체를 형성하거나 단순한 물리적 흡착을 이루고 있음을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 1998년 한국학술진흥재단의 과학기술키초중점지원 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Kojima, K. I. Furahata, and K. Miyasaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1617 (1985).
2. Y. Oishi and K. Miyasaka, *Polym. J.*, **18**, 307 (1986).
3. Y. Oishi and K. Miyasaka, *Polym. J.*, **19**, 331 (1986).
4. Y. Oishi, H. Yamamoto, and K. Miyasaka, *Polym. J.*, **19**, 1261 (1987).
5. Y. S. Choi, Y. Oishi, and K. Miyasaka, *Polym. J.*, **22**, 601 (1990).
6. H. Sakuramachi, Y. S. Choi, and K. Miyasaka, *Polym. J.*, **22**, 638 (1990).
7. Y. S. Choi and K. Miyasaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 313 (1993).
8. H. Takamiya, Y. Tanahashi, T. Matsuyama, T. Tanigami, K. Yamaura, and S. Matsuzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1807 (1993).
9. W. O. Herman and W. Haehnel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **60**, 1658 (1927).
10. H. Staudinger, K. Frey, and W. Starck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **60**, 1782 (1927).
11. K. Kikukawa, S. Nozakura, and S. Murahashi, *Polym. J.*, **2**, 212 (1971).
12. K. Imai and M. Matsumoto, *J. Polym. Sci.*, **55**, 335 (1961).
13. S. Mazuzawa, K. Yamaura, and H. Noguchi, *Makromol. Chem.*, **175**, 31 (1974).

14. S. Hayashi, C. Nakano, and T. Motoyama, *Kobunshi Kagaku*, **20**, 303 (1963).
15. S. Hayashi, Y. Tanabe, and N. Hojo, *Makromole Chem.*, **178**, 1679 (1977).
16. S. Hayashi, M. Kobayashi, H. Shirai, and N. Hojo, *Makromol. Chem.*, **179**, 1097 (1978).
17. S. Hayashi, M. Takayama, and C. Kawamura, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **73**, 178 (1970).
18. S. Hayashi, M. Takayama, and C. Kawamura, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **73**, 412 (1970).
19. M. M. Zwick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2393 (1965).
20. C. D. West, *J. Chem. Phys.*, **17**, 219 (1949).
21. S. Saito, H. Okutama, H. Kishimoto, and T. Fujiyama, *Kolloid Z. Polym.*, **144**, 41 (1955).
22. W. S. Lyoo, J. Blackwell, and H. D. Ghim, *Macromolecules*, **31**, 4253 (1998).
23. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **35**, 55 (1997).
24. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *Polymer*, **40**, 497 (1999).