

수분 흡수에 의한 폴리(비닐 알코올)-요오드 복합체의 결합 안정성 변화

하현옥 · 김대수[†]

충북대학교 공과대학 화학공학과

(2016년 11월 14일 접수, 2017년 1월 19일 수정, 2017년 1월 31일 채택)

Stability Change of Poly(vinyl alcohol)-Iodine Complexes Due to Moisture Absorption

Hyun Ouk Ha and Dae Su Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
1 Chungdaero, Seowongu, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea

(Received November 14, 2016; Revised January 19, 2017; Accepted January 31, 2017)

초록: 이 연구에서 수분 흡수에 의한 폴리(비닐 알코올)-요오드(PVA-iodine) 복합체들의 결합 안정성을 확인하기 위하여, PVA-iodine계 편광 필름을 침수시킨 후 가시 광선 영역의 투과도 변화를 관찰하였다. 침수 3시간 후 PVA-iodine 복합체들간의 결합 안정성 차이에 따른 투과도 차이가 관찰되었다. 380, 480 및 620 nm 영역의 투과도는 각각 0.005, 0.017 및 0.023% 상승하여 변화가 작았지만 410 및 525 nm 영역의 투과도는 각각 0.27 및 0.05% 상승하여 수분 흡수에 따른 PVA-iodine 복합체들간의 결합 안정성에 차이가 있음이 확인되었다. 680 nm 이상의 장파장 영역은 수분 흡수 초기부터 투과도가 급격히 증가하고, 흡수 시간이 증가할수록 투과 파장이 단파장으로 이동함이 관찰되었다. PVA-iodine 복합체들의 결합 안정성 차이의 원인을 찾기 위해 PVA 필름의 수분 흡수에 따른 화학적 변화를 관찰하였을 뿐만 아니라, 침수 후 건조된 편광 필름의 투과도 차이 영역에서 PVA의 화학적 차이를 살펴본 것이다.

Abstract: We have investigated the transmittance change of a poly(vinyl alcohol) (PVA)-iodine polarizer to observe the stability change of PVA-iodine complexes due to moisture absorption. The polarizer dipped in the water showed transmittance difference because of the stability difference between PVA - iodine complexes. The transmittance at 380, 480 and 620 nm bands increased only by 0.005, 0.017 and 0.023%, respectively but that of 410 and 525 nm bands increased up to 0.27 and 0.05%, respectively. The transmittance of longer than 680 nm increased drastically from the beginning of moisture absorption and the wavelength of the drastic transmittance rise shifted to shorter wavelength region with moisture absorption time. To find a reason for the stability difference of the PVA-iodine complexes, the chemical change of PVA film and the transmittance change of dried polarizer were observed after moisture absorption.

Keywords: PVA-iodine polarizer, moisture absorption, stability change, PVA-iodine complexes, transmittance difference.

서론

PVA-iodine계 편광 필름의 수분 흡수에 의한 편광 효율 하락은 액정 디스플레이 패널의 오래된 과제 중 하나이다. PVA-iodine계 편광 필름 내부의 PVA는 하이드록시기의 친수성으로 인해 수용액 및 수성 환경에서 많은 양의 물을 흡수하여 팽윤되고 극성이 변하지만, 실온에서는 화학적, 물리적 가교 구조로 인해 물에 용해되지는 않고, 가교점을 중심으로 고무

와 같은 탄성을 나타낸다.¹⁻³ PVA 하이드로젤의^{4,7} 대표적인 산업 응용 사례는 수용액의 요오드 복합체를 PVA 내부로 전달하는 PVA-iodine계 편광 필름이다. PVA-iodine계 편광 필름의 생산 방법은 액정 디스플레이 패널의 구동 방식이나 시장의 요구 특성을 구현하기 위해 다양하지만, 일반적으로 4가지의 제조 공정을 가진다. 이 4가지 공정은 PVA를 수용액에 팽윤시키고, 요오드(I_2), 요오드화 칼륨(KI) 등의 이색성(dichromatic) 염료 분자를 흡수시키는 염색 단계, PVA를 연신(stretching)시켜 고분자 사슬의 배향 방향으로 이색성 분자를 나란하게 배열시키고 붕산($B(OH)_3$)으로 가교하는 연신 단계, PVA-iodine 복합체에서 수분을 제거하는 건조 단계, PVA-iodine 복합체를 트리 아세틸 셀룰로오스(tri-acetyl cellulose,

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dskim@cbnu.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

TAC) 등의 보호 필름으로 봉지(encapsulation)하는 합지 단계이다. 4단계를 거친 PVA의 내부에는 배향된 요오드 복합체들이 이색성을 가지고 PVA의 배향 방향과 평행하게 진동하는 빛은 흡수하고, 수직 방향으로 진동하는 빛은 투과하여 편광을 나타내게 된다.^{8,9}

PVA-iodine 복합체들에 대해서는 Staudinger 등과¹⁰ Hermann 등이¹¹ PVA-iodine 수용액에서 청색 발색 현상을 발견하면서부터 많은 연구가 이루어지고 있다.¹²⁻¹⁵ 이런 요오드 복합체들은 다양한 에너지 단계(level)의 I(VII)~I(-I) 범위의 산화 상태(oxidation state)를 가지고 있으며, I(V), I(III) 및 I(I)의 중간 상태를 가지고 있다. 비록 요오드화 염(iodide salt)이나 polymer-iodine 복합체 상태에서 -I가의 산화수를 가지지만, 에너지 단계는 주변 환경의 조건에 따라 쉽게 바뀐다.^{16,17} 이로 인해 많은 연구자들이 고분자-요오드 복합체들이 가시광선 영역에서 흡수하는 파장을 이용하여 요오드 복합체들을 구별하려는 많은 연구를 진행하였고, 그 결과 흡수 파장 $\lambda_{\max}$ = 226, 290, 360 및 620 nm은 각각 mono-iodide ion(I⁻), tri-iodide ion(symmetric geometry I₃⁻, asymmetric geometry I₃⁻), penta-iodide ion(I₅⁻)에 의한 것으로 제안되었다.¹⁸⁻²³ 또한 청색 발색에 영향을 미치는 요오드 복합체는 주변의 관능기와 복합체를 형성하는 과정에서 발생함이 확인되었다.

최근 모바일 디스플레이 시장은 점차 확대되고 있고, 액정 디스플레이 패널의 시장 점유율도 여전히 높다. 하지만, 액정 디스플레이 패널의 장기 안정성에 큰 영향을 미치는 편광 필름의 수분 흡수에 의한 편광 효율 하락은 개선되지 않고 있다. 산업적으로 가장 많이 적용되고 있는 PVA-iodine계 편광 필름의 편광 특성은 PVA 내부에서 배향된 iodine 복합체의 안정성에 영향을 받는다. 하지만, PVA-iodine 복합체의 결합 안정성에 영향을 미치는 PVA의 상태나 편광 효율에 직접적인 영향을 미치는 PVA-iodine 복합체의 분해 메커니즘에^{24,25} 대해서도 거의 알려진 바가 없다.

이 연구에서는 PVA의 수분 흡수에 따른 PVA-iodine 복합체들의 결합 안정성의 변화를 확인하기 위해 수분 흡수 시간의 증가에 따른 가시광선 영역의 투과도 변화 및 편광 효율의 변화를 관찰하였다. 또한 PVA-iodine 복합체들의 결합 안정성에 영향을 미치는 PVA의 특성을 확인하기 위하여 PVA의 표면에 우레탄 층을 형성한 후, 수분 흡수로 인한 PVA 표면의 형태변화를 확인하였고, 침수 후 건조된 편광 필름에서 가시광선 영역의 투과도 차이가 생기는 PVA 영역의 화학적 차이를 확인하였다.

실 험

시약. 실험에서 사용된 PVA-iodine계 편광 필름은 Intech-optic(Korea)에서 제조하고 Magic science(Korea)에서 판매하는 MS-516을 구입하여 사용하였다. MS-516의 크기는 25 cm

Table 1. Basic Properties of the PVA Film Used in This Work

Contents	Unit	Avg.	Std.
Transparency	%	91.1	0.08
Avg. thickness	μm	73.6	0.43
Tensile strength (MD)	MPa	88.9	1.89
Tensile strength (TD)	MPa	99.1	1.6
Softening temperature	°C	67.2	0.14

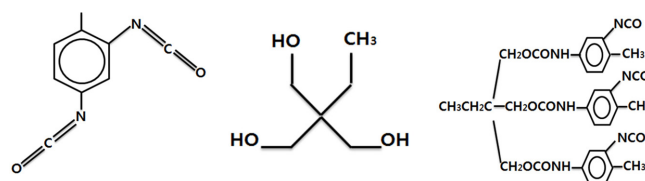


Figure 1. Chemical structures of TDI (toluene/toluylene diisocyanate), TMP (trimethylolpropane) and their adduct.

×25 cm이고, normal type의 TAC를 보호 필름으로 사용한 비점착(non-adhesive)형 편광 필름이다. 편광 효율이 99.99% 이상이며, 전체 두께는 190 μm로, 2층의 80 μm 두께의 TAC 필름(Kodak, Japan)과 1층의 30 μm 두께의 PVA 필름(Kuraray, Japan) 및 PVA 접착제 층으로 구성되어 있었다. 각 광학 층정에 사용된 MS-516은 크기 4 cm×4 cm로 잘라서 사용하였다.

PVA는 Kuraray Co., LTD(Japan)에서 구입하여 사용하였다. PVA의 가수화도는 99.9% 이상이고, 수평균 분자량은 2400, 연신이나 팽윤되기 전 두께는 73.6±0.43 μm이었다. 또한 PVA 필름은 첨가제의 추가 부작용을 피하기 위해 5분 동안 탈-이온수에 담근 후 24시간 동안 항온/항습기(SMK COSMO model TRC 07-01, Korea)에서 294.15±1 K, RH 55%의 상태로 건조된 후 사용되었다. 탈-이온수(deionized water) 침적 전의 수분 함량은 10.4%이고 항온/항습기에서 건조된 PVA의 수분 함량은 10.5%이다. PVA의 기본 물성은 Table 1과 같다.

Toluene diisocyanate(TDI)/trimethylolpropane(TMP) 생성물은 Soken Chemicals and Engineering Co., Ltd.(Japan)에서 구매하여 사용하였으며, TDI/TMP의 몰 비율이 3:1로 에틸 아세테이트(ethyl acetate)의 수용액 상태로 TDI/TMP:EA = 45:55 무게 비율이다. 탈-이온수는 추가 정제 없이 사용되었다. TDI, TMP 및 TDI/TMP의 부가 생성물의 화학구조는 Figure 1에 나타내었다.

Digital Photography and Optical Profiler. MS-516을 294.15±1 K의 탈-이온수에 3시간 동안 침적 후, 클리닝 타올(cleaning towel)로 물기를 제거하고, 항온/항습 챔버(SMK COSMO model TRC 07-01, Korea)에서 온도 294.15±1 K, 습도 RH 55%에서 3시간 동안 건조하였다(3 h MS-516). 그리고 3 h MS-516을 암실에서 백라이트 유닛(Epitlight 4.5 inch, Korea) 위에 올려 놓고 디지털 카메라(Canon Ixus 700,

Japan)를 사용하여 이미지를 촬영하였다. 백라이트 유닛의 조도는 9000 lux 이상을 사용하였다. 또한 MS-516을 294.15±1 K의 탈-이온수에 3시간 동안 침적 후, 클리닝 타올로 물기를 제거하고, 칼을 사용하여 한 쪽 TAC 필름을 제거한 후 항온/항습 챔버(SMK COSMO model TRC 07-01, Korea)에서 온도 294.15±1 K, 습도 RH 55%에서 24시간 동안 건조하였다(TACless MS-516). TACless MS-516의 표면의 높이는 optical profiler(Nano-System NS-2200, Korea)를 사용하여 측정하였다.

UV-Vis Spectrometer. MS-516을 294.15±1 K의 탈-이온수에 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3시간 동안 각각 침적 후, 클리닝 타올로 물기를 제거하고, 항온/항습 챔버(SMK COSMO model TRC 07-01, Korea)에서 온도 294.15±1 K, 습도 RH 55%에서 3시간 동안 건조하였다(각각 0 h MS-516, 0.5 h MS-516, 1 h MS-516, 1.5 h MS-516, 2 h MS-516, 2.5 h MS-516, 3 h MS-516). 각각의 MS-516의 가시광선 영역의 단일 투과도(single transmittance, T_s)는 분광 강도계(Jasco V550, Japan)를 사용하여 측정하였고, 평행 투과도(parallel transmittance, T_p), 직교 투과도(crossed transmittance, T_c) 및 편광 효율(polarization efficiency, PE)는 분광 강도계(Jasco V7100, Japan)를 사용하여 측정하였다. 투과도 T_p , T_c 는 가시광선(380~780 nm) 영역에서의 투과도의 평균값이다. 평행 투과도(T_p)는 분광 강도계의 편광 축과 편광 필름들의 편광 축이 평형을 이룰 때의 투과도이며, 직교 투과도(T_c)는 분광 강도계의 편광 축과 편광 필름들의 편광 축이 직교를 이룰 때의 투과도이다. PE 값은 T_p 와 T_c 를 사용하여 식 (1)과 같이 계산되었다.²⁶

$$PE(\%) = 2 \sqrt{\frac{(T_p - T_c)}{(T_p + T_c)}} \times 100 \quad (1)$$

IR Spectroscopy. TDI/TMP 용액은 3.39×10^{-4} mol 및 9.33×10^{-4} mol의 농도로 준비되었다. PVA 필름을 준비된 3.39×10^{-4} mol 및 9.33×10^{-4} mol TDI/TMP 용액에 담그고 실온에서 5분 동안 저어 준 후, 항온/항습 챔버(SMK COSMO model TRC 07-01, Korea)에서 온도 294.15±1 K, 습도 RH 55%에서 24시간 동안 건조하였다. 이 건조된 3.39×10^{-4} mol 및 9.33×10^{-4} mol TDI/TMP 용액에 우레탄 코팅된 각각의 PVA 필름은 294.15±1 K의 탈-이온수에 5분 동안 침적 후, 클리닝 타올로 물기를 제거하고, 항온/항습 챔버(SMK COSMO model TRC 07-01, Korea)에서 온도 294.15±1 K, 습도 RH 55%에서 24시간 동안 건조하였다. 이 필름들의 적외선 흡광도는 적외선 분광 광도계(Jasco 450, Japan)를 사용하여 측정하였다. TACless MS-516은 294.15±1 K의 탈-이온수에 120초 동안 침적 후, 클리닝 타올로 물기를 제거하고, 건조 시간을 1분에서 10분으로 증가하면서, 적외선 흡광도는

적외선 분광 광도계(Agilent Cary 660, USA)를 ATR 모드를 사용하여 측정하였다. 측정된 적외선 스펙트럼의 1144 cm^{-1} 의 결정화 밴드의 투과 강도와 1094 cm^{-1} 의 C-O 신축진동 밴드의 투과 강도의 비를 통해 결정화도(crystallinity)가 식 (2)와 같이 계산되었다.²⁷

Degree of crystallinity(%) =

$$a + b \left(\frac{\text{Transmittance intensity of } 1144 \text{ cm}^{-1}}{\text{Transmittance intensity of } 1094 \text{ cm}^{-1}} \right) \quad (2)$$

단, 결정화도의 차이를 확인하기 위해, a, b 값이 동일하다고 가정하여 a = 0, b = 1의 값을 적용하였다. TACless MS-516의 투과도 차이 영역에 대한 적외선 흡광도는 현미경 적외선 분광 광도계(Agilent Cary 660, Japan)의 tip-contact ATR mode를 사용하여 측정하였다. 결정화도 변화는 최저 결정화도와와의 차이를 통해 계산되었다.

Crystallinity change = crystallinity – crystallinity_lowest

SEM. 각각의 시편의 파단면 형상을 주사 전자현미경(SEM, Hitachi 800SU, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 파단면은 금으로 코팅하여 전처리를 한 후 5.0 kV의 가속 전압을 흘려 주어 이미지를 측정하였다.

Weight Change of Water Absorbed PVAs. TACless MS-516은 294.15±1 K의 탈이온수에 120초 동안 침적 후, 클리닝 타올로 물기를 제거하고, 즉시 무게(W_s)를 측정하고, 항온/항습 챔버에서 건조 시간을 1분에서 10분으로 증가하면서, 무게(W_d)를 측정하였다. 무게 변화는 식 (3)과 같이 계산되었다.²⁸

$$\text{Weight change}(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (3)$$

결과 및 토론

PVA의 수분 흡수에 의한 PVA-Iodine 복합체들의 UV-Vis 영역에서 투과도 변화. 수분 흡수에 따른 편광 필름의 투과도 변화를 관찰하기 위해 3 h MS-516의 디지털 이미지를 Figure 2(a)에 나타내었다.

3 h MS-516은 수분을 흡수하여, 가시광선 영역의 흡수를 담당하는 요오드 복합체들 중 일부의 결합형태가 변하여 PVA의 물리적 배향 방향과 평행하게 투과도 차이(transmittance difference)가 있음을 확인하였다. 이것은 요오드 복합체들의 수분 안정성이 PVA의 물리적 특성에 따라 다르게 나타날 수 있다는 것을 보여 준다. 또한 TACless MS-516의 PVA 면의 높낮이를 Figure 2(b)에 나타내었다. 투과도가 높은 부분(bright

zone)의 높이가 투과도가 낮은 부분(dark zone)에 비해 더 낮았고, 높이 차이는 평균 76.25 nm이었다. PVA의 수분 흡수 후 건조 과정에서 요오드 복합체들의 투과도 변화와 함께 PVA의 물리적인 변화도 함께 동반하여 나타났다.

Figure 3에 흡수 시간 증가에 따른 가시광선 영역(380~

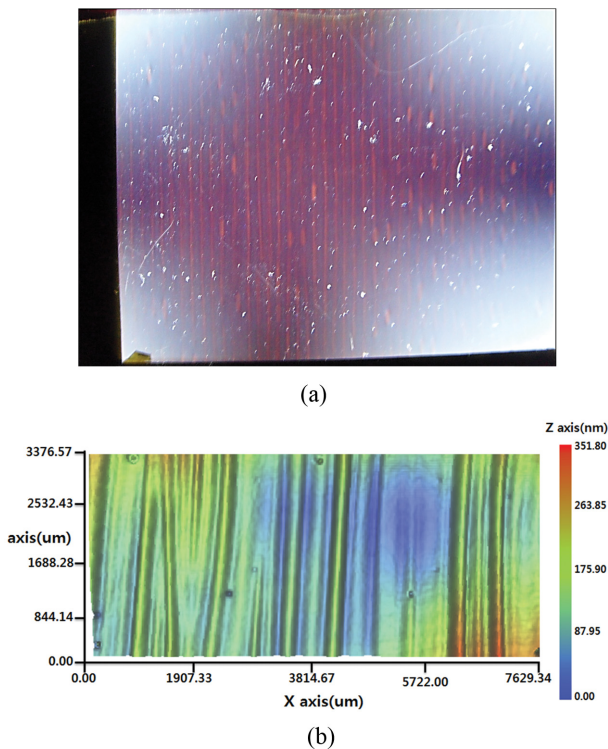


Figure 2. (a) An image of the MS-516 soaked in deionized water for 3 h (3 h MS-516); (b) an optical profiler image of TACless MS-516.

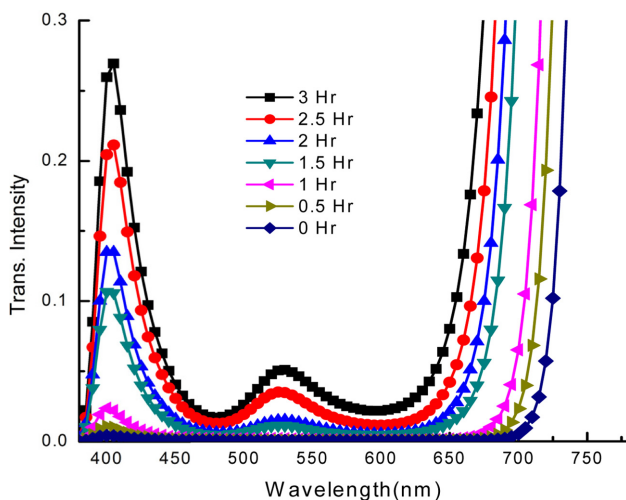


Figure 3. Change of UV-Vis transmittance (T_p) of the polarizer film with increasing the water absorption time from 0 to 3 h.

780 nm)에서 MS-516의 투과도 변화를 나타내었다. 380, 480, 620 nm 투과 밴드는 각각 I_3^- , PVA- I_3^- 복합체, PVA의 α -helix 구조에 의한 PVA- I_3^- 복합체의 흡수 밴드로 보고되고 있고, 410 nm 흡수 밴드는 요오드 용액을 함유한 PVA의 고배율(400%) 연신에서 확인되었다.¹⁸⁻²³ 또한 525 nm 흡수 밴드는 I_2 에 의한 것으로 제안되었고,²⁹ 680 nm~720 nm 밴드는 I_3^- 보다 분자량이 큰 폴리아이오다이드(I_{2n+1} , $n=3, 4, \dots$)의 흡수 밴드로 제안되었다.²³⁻³⁰ 380, 480, 620 nm 밴드의 투과도는 수분 흡수 시간이 0시간에서 1.5시간으로 증가하는 동안 거의 변화가 없고, 수분 흡수 3시간 이후 0.005, 0.017, 0.023%까지 각각 투과도가 상승하였다. 380 nm 밴드의 수분 안정성은 PVA가 팽윤되고, 극성이 상승하더라도, 수용액 상태로 안정한 극성 I_3^- 의 농도는 MS-516 내부에서 거의 변화가 없었다. 또한 비교적 변화가 작은 480, 620 nm 밴드의 투과도 상승은 수분 흡수 1.5시간 이후 PVA의 배향으로 형성된 결정 구조의 일부가 사라져 PVA- I_3^- 복합체,²³ PVA- I_3^- 복합체가²⁰ 분해되기 시작하였다. 그러나 410, 525 nm 밴드의 투과도는 각각 0.27, 0.05%까지 비교적 높게 상승하고, 흡수 시간이 증가할수록 680 nm 이상의 장파장은 투과도가 급격히 증가하고, 투과 파장이 720 nm에서 680 nm으로 순차적으로 이동하였다. 525, 680 nm 이상의 장파장 밴드의 투과도 상승이 수분 흡수 초기부터 발생한 것은 비극성의 요오드 및 비극성 요오드 결합이 많은 iodide들은 PVA의 whole polarity level이 증가하면 상대적으로 안정성이 낮아지기 때문이다.²³ 또한 PVA의 410 nm 밴드의 투과도가 480, 620 nm 보다 높은 것을 통해 단순한 물리적 배향만으로 형성된 PVA-iodine 복합체들보다 PVA의 배향으로 형성된 결정 구조 내부의 요오드 복합체들이 수분 흡수에 안정함을 알 수 있다. Figure 3의

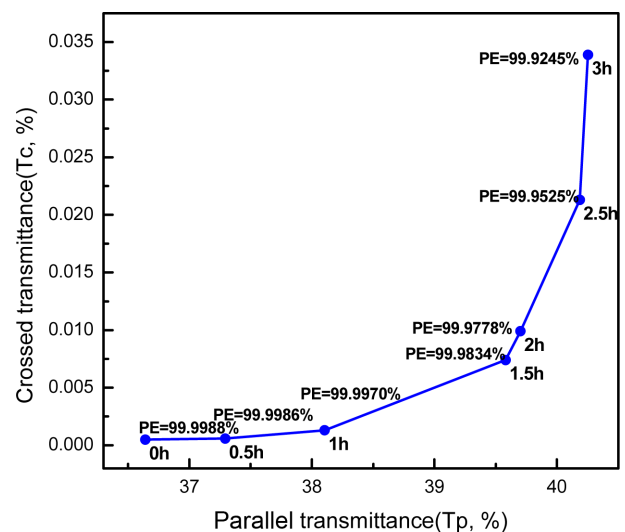


Figure 4. Change of parallel transmittance (T_p), crossed transmittance (T_c) and PE (polarization efficiency) of the polarizer with increasing the adsorption time from 0 to 3 h.

MS-516의 가시광선 영역의 투과도 변화를 통해 PVA-iodine 복합체들의 수분 안정성은 PVA-I_3^- 복합체 > PVA-I_5^- 복합체 > $\text{PVA-polyiodide}(\text{I}_{2n+1}^-, n=3, 4, \dots)$ 복합체의 순서였고, 수분으로부터 안정한 PVA의 배향으로 형성된 결정 구조 내부에 존재하기 위해서는 요오드 복합체의 부피가 작을수록 유리함을 확인하였다.

편광 필름의 편광 효율(PE)은 PVA의 연신 과정에서 함께 배향되어 광학적 이색성을 가지는 요오드 복합체들의 배향성에 의해 결정된다.³⁰ 수분 흡수에 따른 PE 하락의 주된 원인은 가시광선 영역에서의 T_c 의 상승 때문이며, T_c 의 상승의 2가지 원인은 T_p 의 상승과 요오드 복합체의 배향성 감소임을 식 (1)에서 확인하였다.

PVA-iodine 복합체들의 배향 변화를 확인하기 위해 수분 흡수 시간의 증가에 따른 편광 효율(PE), 평행 투과도(T_p) 및 직교 투과도(T_c)의 관계를 Figure 4에 나타내었다. 수분 흡수 시간이 0에서 3시간으로 증가함에 따라 MS-516의 T_p 가 36.64%에서 40.25%로 3.61%(1.098배), T_c 가 0.0005%에서 0.0339%로 0.034%(약 67.8배) 각각 상승하였고, PE는 99.9988%에서 99.9245%로 0.0743% 감소하였다. 또한 수분 흡수 0~1시간 구간에는 T_p 의 상승(0.8% 상승)에 비해 T_c 의 상승(0.0008% 상승)폭이 작지만, 침수 1.5~3시간 구간에는 T_p 의 상승이 바로 T_c 의 급격한 상승으로 이어졌다. 수분 흡수 0~1시간 구간의 T_s 상승의 주원인은 폴리아이오다이드($\text{I}_{2n+1}^-, n=3, 4, \dots$)의 분해에 의한 680 nm 이상에서 장파장 영역의 투과도 상승으로 인한 것임을 Figure 3에서 확인할 수 있고, 이 구간에서 T_p 의 상승에 비해 T_c 의 상승폭이 작은 것을 통해 폴리아이오다이드($\text{I}_{2n+1}^-, n=3, 4, \dots$)는 PVA 필름의 배향으로 생성된 결정 구조 내부에 함께 배향되어 있지 않아 T_c 에 미치는 영향이 작음을 알 수 있고, 수분 흡수 초기부터 투과도가 증가하는 것을 통해 PVA의 표면부터 위치함을 유추할 수 있다. 수분 흡수 1~1.5시간 동안의 T_s 의 추가 상승 원인은 410 nm 밴드의 투과도 상승 때문이며, 수분 흡수 1.5~3시간 동안의 T_s 의 상승 원인은 480, 620 nm 밴드의 투과도 상승임을 Figure 3에서 확인하였다. 480, 620 nm 밴드의 투과도 상승은 바로 T_c 상승으로 연결되어 PVA-I_3^- 복합체, PVA-I_5^- 복합체는 PVA의 배향으로 형성된 결정 구조 내부에서 PVA와 함께 배향되어 있음을 확인하였다. 또한 고배율 배향만으로 형성된 410 nm 밴드보다는 PVA의 배향으로 형성된 결정 구조 내부의 PVA-I_3^- 복합체, PVA-I_5^- 복합체가 수분 흡수에 안정했다. 이를 통해, 수분 흡수에 따른 MS-516의 부분별 투과도 차이는 요오드 복합체를 수용할 수 있는 PVA의 입체 구조의 차이에 의해 발생함을 확인하였다.

PVA의 흡수에 따른 PVA-iodine 복합체의 안전성 변화. PVA의 결정화도와^{31,32} 입체 구조에³³ 따른 요오드 복합체의 안정성 차이가 보고되고 있고, 연신 과정에서 PVA의 배향으로 생성된 입체 구조의 화학적 안정성은 봉산과 PVA의 하이

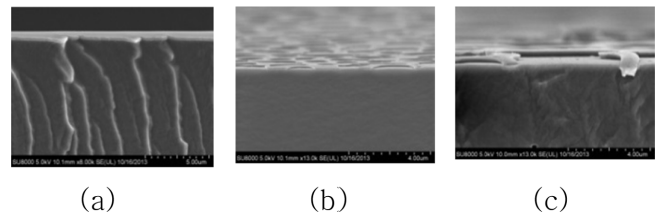


Figure 5. SEM images of (a) the dried PVA film coated with 3.39×10^{-4} mol TDI/TMP adduct solution; (b) the urethane coated PVA film 5 min-dipping in the water after coated with 3.39×10^{-4} mol TDI/TMP adduct solution; (c) the urethane coated PVA film 5 min-dipping in the water after coated with 9.33×10^{-4} mol TDI/TMP adduct solution.

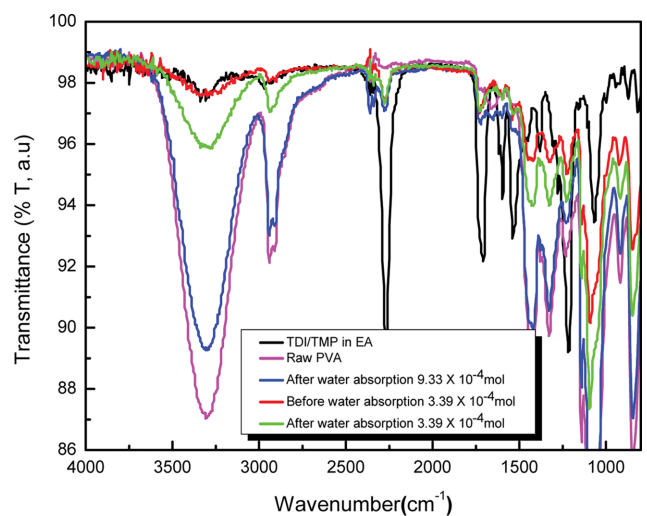


Figure 6. FTIR spectra of neat and TDI/TMP adduct-coated PVA films.

드록시기의 가교 결합의 안정성에 의해 결정됨이 제안되었다.³⁴ TDI/TMP 생성물을 사용하여 PVA의 표면에 우레탄 코팅층을 형성한 후 PVA의 수분 흡수에 따른 우레탄 코팅층의 변화를 시각적으로 확인하기 위해 PVA의 단면을 SEM으로 관찰하였다.

Figure 5(a)에서는 PVA 표면에 존재하는 하이드록시기와 TDI/TMP의 이소시아네이트기가 반응하여 생성된 우레탄 층을 PVA 전 영역에서 확인할 수 있고, Figure 5(b)와 Figure 5(c)에서는 PVA가 수분 흡수로 물리적인 표면적이 증가하면, PVA 표면에 생성된 우레탄 코팅 영역의 일부가 사라짐을 볼 수 있다. 침수 5분 후 가로, 세로, 높이의 증가로 계산한 PVA의 표면적 증가율은 40.8%, 우레탄 코팅된 PVA의 침수 5분 후 표면적 증가는 34.2%, 24시간 건조된 우레탄 코팅 층의 표면적 증가는 1.3%였다. 또한 TDI/TMP의 농도가 3.39×10^{-4} mol에서 9.33×10^{-4} mol로 증가되어도, 우레탄 층의 두께만 두꺼워지고 PVA 표면의 코팅된 우레탄의 부분 박리를 방지할 수는 없었다. 이것으로 PVA 하이드록시기와 TDI/TMP의 가

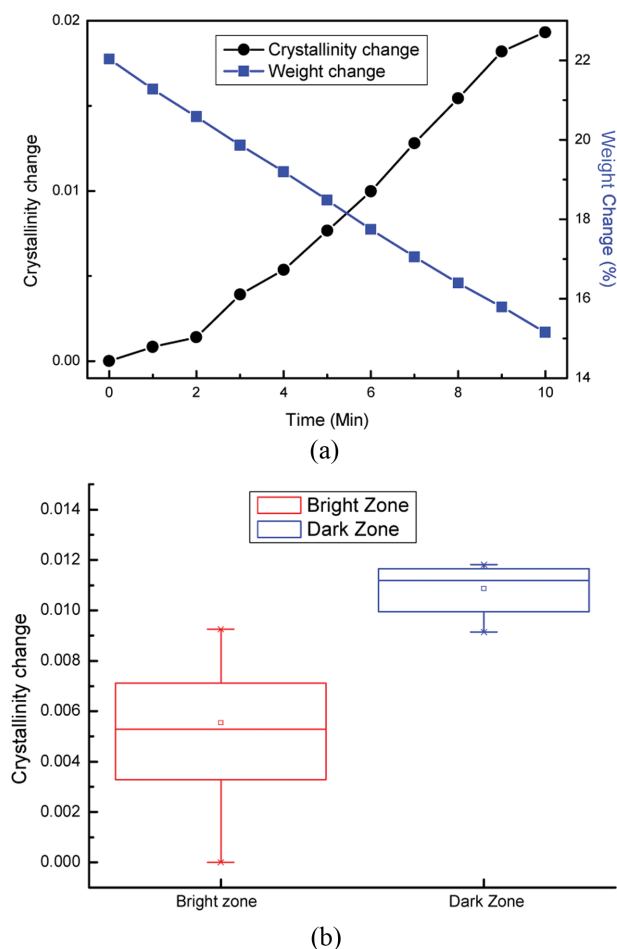


Figure 7. (a) Crystallinity change and weight change of water swollen TACless MS-516 with dry time; (b) crystallinity change of dried TACless MS-516 at two distinct regions.

교 결합력보다 PVA의 팽윤으로 인한 부피 팽창력이 강해서 우레탄 코팅층의 부분 박리가 발생함을 알 수 있다.

Figure 6에서 TDI/TMP 용액 및 PVA 필름의 ATR FTIR 스펙트럼을 통해 TDI/TMP의 이소시아네이트기의 신축진동 밴드인 2270 cm^{-1} 와 PVA의 하이드록시기의 신축진동 밴드인 3300 cm^{-1} 를 확인할 수 있다. TDI/TMP를 적용하지 않은 PVA에서는 2270 cm^{-1} 의 이소시아네이트기의 신축진동 밴드를 확인할 수 없었지만, TDI/TMP를 코팅한 PVA에서는 공통적으로 2270 cm^{-1} 의 신축진동 밴드가 관찰되었다. 또한 수분 흡수 전에는 TDI/TMP가 코팅된 PVA에서는 PVA의 하이드록시기의 신축진동 밴드인 3300 cm^{-1} 를 확인할 수 없었고, $9.33 \times 10^{-4}\text{ mol}$ 의 농도에서 코팅한 PVA의 3300 cm^{-1} 밴드의 투과도가 $3.39 \times 10^{-4}\text{ mol}$ 의 농도로 코팅된 PVA보다 상대적으로 높았다. 이것은 Figure 5에서 확인된 것과 같이 $9.33 \times 10^{-4}\text{ mol}$ 의 농도에서 코팅한 PVA의 부분박리가 $3.39 \times 10^{-4}\text{ mol}$ 의 농도로 코팅된 PVA보다 많은 것과 일치한다.

Table 2. Statistical Values of Bright Zone and Dark Zone

	Sample No.	Avg.	Std.	SE Avg.
Bright	12	0.00555	0.00267	0.00077
Dark	12	0.01087	0.00090	0.00026

이를 통해, 수분 흡수로 인해 PVA와 화학 결합된 폴리우레탄 층의 부분 박리로 PVA 층이 노출됨을 알 수 있다.

팽윤된 TACless MS-516의 적외선 스펙트럼을 통해 계산된 결정화도(A 1144/A 1094)가 건조 시간이 0분에서 10분으로 증가하는 동안 선형적으로 증가하고, TACless MS-516의 질량은 선형적으로 감소함을 Figure 7(a)에서 확인하였다.

이것은 건조 시간이 증가함에 따라 PVA의 C-O 신축진동이 선형적으로 감소하고, 하이드록시기의 진동도 함께 감소함을 보여 준다. 반대로, PVA가 수분 흡수로 팽윤되면, TACless MS-516의 질량 증가와 함께 PVA의 하이드록시기의 진동도 함께 증가하는 것을 보였다. Figure 7(b)에서 건조된 TACless MS-516의 bright zone의 결정화도(A 1144/A 1094)가 dark zone의 결정화도(A 1144/A 1094)보다 더 낮았다. 이것은 dark zone의 C-O 신축진동이 봉산에 의한 가교 결합이나 수소 결합으로 진동이 감소했기 때문이다. 다만, 결정화도 차이 값들이 매우 작아, 실험의 오차로 인해 관찰될 가능성에 대한 검증이 필요하였고, dark zone과 bright zone의 결정화도(A 1144/A 1094) 차이에 대한 통계학적인 값들은 Table 2와 같았다. Bright zone의 값들과 dark zone의 값들은 정규성을 가졌으며, 2표본 T-검증 결과 차분 추정치는 -0.005322 차분의 99.9% 신뢰구간이 $(-0.008411, -0.002232)$ 으로 $T\text{-값} = -6.53$, $P\text{-값} = 0.000$, $DF = 22$ 로 두 시료군의 평균은 차이가 있는 것으로 확인되어 실험의 오차로 인한 차이의 가능성은 매우 낮았다.

이를 통해 요오드 복합체가 PVA의 배향으로 형성된 결정 구조 내부에서 PVA와 함께 배향되어 있으면, PVA의 물리적 배향만으로 생성된 입체 구조보다 수분 침투에 안정하다는 것을 알 수 있다. 따라서 수분 흡수에 따른 MS-516의 부분별 투과도 차이는 요오드 복합체를 수용할 수 있는 PVA의 입체 구조의 차이에 의해 발생함을 확인하였다.

결론

수분 흡수에 의해 편광 필름의 가시광선 영역의 흡수를 담당하는 요오드 복합체들 중 일부의 투과도가 변하여 PVA의 물리적 배향 방향과 평행하게 투과도 차이가 나타났다. PVA의 물리적인 차이도 함께 확인되어, 투과도가 높은 부분(bright zone)은 투과도가 낮은 부분(dark zone)에 비해 PVA의 높이가 더 낮았다. 가시광선 영역의 투과도 변화를 통해 PVA-iodine 복합체들의 수분 안정성은 PVA-I_3 복합체 > PVA-I_2 복합체

> PVA-polyiodide(I_{2n+1}^- , $n=3, 4, \dots$) 복합체의 순서였고, 수분으로부터 안정한 PVA의 배향으로 형성된 결정 구조 내부에 존재하기 위해서는 요오드 복합체의 부피가 작을수록 유리하였다. 흡수 초기 T_s 상승의 주원인은 폴리아이오다이드(I_{2n+1}^- , $n=3, 4, \dots$)의 분해에 의한 680 nm 이상에서 장파장 영역의 투과도 상승이며, 폴리아이오다이드(I_{2n+1}^- , $n=3, 4, \dots$)는 T_c 에 미치는 영향이 작아 배향성이 낮았다. 480, 620 nm 밴드의 투과도 상승은 바로 T_c 상승으로 연결되어 PVA- I_3^- 복합체, PVA- I_5^- 복합체는 PVA의 배향으로 형성된 결정구조 내부에서 PVA와 함께 배향되었다. PVA의 팽윤으로 인한 부피 팽창력으로 인해 PVA 하이드록시기와 TDI/TMP 가교 결합력으로 발생한 우레탄 코팅층의 부분 박리를 확인하였고, PVA의 C-O stretching 흡수 에너지의 차이를 통해 투과도가 낮은 부분(dark zone)에서 결정화도가 높았고, PVA의 결정화도가 높은 결정 구조 내부의 요오드 복합체는 수분에 더 안정하였다. 이를 통해, 수분 흡수에 따른 MS-516의 부분별 투과도 차이는 요오드 복합체를 수용할 수 있는 PVA의 입체 구조의 차이에 의해 발생하였다.

참 고 문 헌

1. J. Chen, H. Park, and K. Park, *J. Biomed. Mater. Res.*, **44**, 53 (1999).
2. O. Wichterle and D. Lim, *Nature*, **185**, 117 (1960).
3. A. S. Hoffman, *Adv. Drug Del. Rev.*, **43**, 3 (2002).
4. J. Siepmann, H. Kranz, R. Bodmeier, and N. A. Peppas, *Pharm. Res.*, **16**, 1748 (1999).
5. N. A. Peppas and R. E. Benner, *Biomaterials*, **1**, 158 (1980).
6. R. Morita, R. Honda, and Y. Takahashi, *J. Control. Release*, **63**, 297 (2000).
7. K. Morimoto, S. Fukunoki, K. Marisoka, S. H. Hyon, and Y. Ikeda, *Chem. Pharm. Bull.*, **37**, 249 (1989).
8. E. H. Land, *J. Opt. Soc. Am.*, **41**, 957 (1951).
9. M. Stephen, U.S. Patent 2,403,731 (1946).
10. H. Staudinger, K. Frey, and W. Starck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **60**, 1782 (1927).
11. W. O. Herrmen and W. Haehnel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **60**, 1658 (1927).
12. K. Miyasaka, *Adv. Polym. Sci.*, **108**, 91 (1993).
13. J. F. Brown, *Sci. Am.*, **207**, 82 (1962).
14. K. Kikukawa, S. Nozakura, and S. Murahashi, *Polym. J.*, **3**, 52 (1972).
15. T. Yoshinaga, T. Shirakata, H. Dohtsu, H. Hiratsuka, M. Hasegawa, M. Kobayashi, and T. Hoshi, *Anal. Sci.*, **17**, 333 (2001).
16. F. C. Küpper, M. C. Feiters, B. Olofsson, T. Kaiho, S. Yanagida, M. B. Zimmermann, L. J. Carpenter, G. W. Luther, and Z. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **50**, 11598 (2011).
17. F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, 1988.
18. T. Yokota, *Macromol. Chem. Phys.*, **185**, 749 (1984).
19. T. Yokota, *Macromol. Chem. Phys.*, **186**, 549 (1985).
20. T. Yokota, *Macromol. Chem. Phys.*, **190**, 939 (1989).
21. T. Yokota, *Macromol. Chem. Phys.*, **194**, 295 (1993).
22. P. Deplano, J. R. Ferraro, M. L. Mercuri, and M. E. Trogua, *Coordin. Chem. Rev.*, **188**, 71 (1999).
23. H. O. Ha and D. S. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 43036 (2016).
24. Y. Kojima, K. Furuhashi, and K. Miyasaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1617 (1985).
25. T. Hiroyuki, T. Yumi, M. Tosiki, T. Tetsuya, Y. Kazuo, and M. Shuji, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1807 (1993).
26. M. Bass, E. W. Van Stryland, D. R. Williams, and W. L. Wolfe, *Handbook of Optics*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1995.
27. O. N. Tretinnikov and S. A. Zagorskaya, *J. Appl. Spectrosc.*, **79**, 521 (2012).
28. B. S. Kim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**, 299 (2005).
29. M. A. Slifkin, *Nature*, **198**, 1301 (1963).
30. P. Ruffieux, T. Scharf, and H. P. Herzig, *Opt. Express*, **16**, 2023 (2008).
31. Y. S. Choi and K. Miyasaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 313 (1993).
32. H. Sakuramachi, Y. S. Choi, and K. Miyasaka, *Polym. J.*, **22**, 638 (1990).
33. K. Imai and M. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 335 (1961).
34. R. K. Schultz and R. R. Myers, *Macromolecules*, **2**, 281 (1969).