

폴리(비닐 알코올) 접착제가 LCD 편광판의 치수안정성에 미치는 영향

서주희 · 신정우 · 김효갑 · 김한성* · 김용원* · 강호종†

광 에너지 소재 연구센터 단국대학교 고분자시스템공학과, *(주)효성
(2010년 6월 22일 접수, 2010년 7월 22일 수정, 2010년 8월 4일 채택)

Effect of Poly(vinyl alcohol) Adhesives on the Dimensional Stability of LCD Polarizer

Juhee Suh, Jungwoo Shin, Hyokap Kim, Hansung Kim*, Yongwon Kim*, and Ho-Jong Kang†

Center for Photofunctional Energy Materials, Department of Polymer Science & Engineering,
Dankook University, #26, Jukjeon-dong Sugi-ku, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-160, Korea

*Hyosung Corp., 183 Hoge-dong, Dongan-ku, Anyang-si, Gyeonggi-do 431-080, Korea

(Received June 22, 2010; Revised July 22, 2010; Accepted August 4, 2010)

초록: LCD에 사용되는 편광판 제조 시, 치수안정성 및 내습성 향상을 위한 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 필름 접착에 적용되는 폴리(비닐 알코올) (PVA) 접착제의 가수화도 및 분자량이 편광판 치수안정성에 미치는 영향을 살펴본다. TAC 필름과 PVA 편광판의 접착력은 접착제의 탈아세틸화가 70%에서 최대가 되며 PVA 분자량은 가수화도가 70% 이하에서는 접착력에 영향을 미치지 않는 반면 70% 이상에서는 아세틸화에 의한 분자량 감소가 접착력에 영향을 줄 수 있다. 편광판의 치수안정성은 분자량이 낮은 접착제를 사용할 경우 안정적이며 필름과 편광판의 접착력보다는 접착제의 가수화도에 더 의존적임을 확인할 수 있었다.

Abstract: Dimensional stability of LCD polarization film consisted of triacetyl cellulose (TAC) and poly(vinyl alcohol) (PVA) film has been studied and especially, the effect of PVA adhesive on the dimensional stability has been considered as function of deacetylation and molecular weight of PVA adhesive. The maximum adhesion strength between TAC and PVA film was obtained in the laminate using PVA adhesive with 70% of OH content and the effect of molecular weight on the adhesion strength was only pronounced in the laminate using PVA adhesive with OH content above 70%. It was found that the optimum dimensional stability of TAC/PVA/TAC laminate (polarizing film) was obtained when applied PVA adhesive has low molecular weight and it was more dependent upon the OH content than the adhesion strength between TAC and PVA films.

Keywords: dimensional stability, LCD polarizer, adhesives, triacetyl cellulose, poly(vinyl alcohol).

서 론

LCD의¹ 핵심부품 중에 하나인 편광판은 연신된 폴리(비닐 알코올) (PVA) 필름을²⁻⁴ 요오드 혹은 염료로 도핑하여 편광성과 가교를^{5,6} 동시에 부여하고 이들의 치수 안정성 및 내습성 향상을 위하여 PVA 접착제를 사용하여 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 필름을⁷⁻⁹ 보호 필름으로 양면에 접착시켜 사용하고 있다. 따라서 제조된 편광판의 치수안정성은 편광 PVA 필름, TAC 필름, 그리고 PVA 접착제에 의하여 좌우된다.

TAC 필름은 셀룰로오스가 갖는 경직된 구조에 의하여 치수안정성이 우수하며,¹⁰ 우수한 내습성과¹¹ 함께 광학필름으로 적절한 광학

특성을¹² 가지고 있어 편광판 보호필름으로 널리 사용되고 있다. 편광판의 치수안정성을 좌우하는 또 다른 인자로 PVA 필름의 연신 정도와 TAC과 PVA 필름의 접착력을 들 수 있다. 접착력을 좌우하는 요인은 TAC 필름의 표면특성, 즉 TAC 필름 표면의 가수화도 및 거칠기를 고려할 수 있으며 이와 함께 접착제로 사용되는 PVA 물질이 가장 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다. 편광판의 제조 방법은 이미 상업적으로 널리 알려져 있는 반면, PVA 접착제가 편광판의 치수안정성에 미치는 영향에 관한 연구는 전무한 실정이다.

PVA 접착제는 의료용,¹³⁻¹⁵ 전자부품¹⁶ 등에 사용되고 있는 무독성 접착제이다. PVA 접착제의 접착력은 사용 PVA의 분자량 및 이들의 가수화도에 따라 접착 기질 표면과의 수소 결합에¹⁷ 의하여 이루어진다. PVA 가수화도를 조절하기 위하여 산에 의한 아세틸화가¹⁷ 주로 사용되고 있으며 이 과정에서 산에 의한 분자량 감소가 필연적으로 함께

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjkang@dku.edu

일어난다.¹⁸

본 연구에서는 아세틸화에 의하여 다양한 분자량과 가수화도를 갖는 PVA 접착제를 제조하여 이를 이용하여 편광필름으로 사용되는 연신 PVA 필름과 TAC 필름을 접착시켜 접착제의 물성, 특히 접착제의 분자량과 가수화도가 접착력에 미치는 영향을 살펴보았으며 접착력과 제조된 TAC/PVA/TAC 복합필름의 치수 안정성과의 상관관계를 고찰하였다.

실 험

PVA 접착제. 본 연구에서 접착제로 사용된 폴리(비닐 알코올)은 동양제철화학에서 받아 사용하였으며 분자량은 500, 1700, 2500, 그리고 가수화도는 각각 83, 87, 98%였다. 다양한 분자량과 가수화도를 갖는 PVA 접착제를 제조하기 위하여 삼진화학으로부터 초산, 염산 그리고 아세톤을 구입하여 정제 없이 PVA의 아세틸화에 사용하였다. PVA 2 g을 증류수 100 mL에 녹인 후 0.2 N 염산용액 1 mL를 첨가하고 초산을 0.5~10 mL 넣은 후 3시간 동안 교반 후 아세톤을 적정하여 얻어진 침전 물질을 필터링하여 아세틸화에 의하여 가수화도와 분자량이 변화된 접착제용 PVA 시료를 얻었다.

PVA 접착제 분석. 얻어진 PVA의 가수화도를 확인하기 위하여 Zemi 200 MHz ¹H NMR을 사용하여 메틸렌 H에 기인하는 4.3 ppm 피크(H1), 에틸렌 H에 기인하는 1.9 ppm(H2) 피크 그리고 하이드록시 H에 기인하는 4.8 ppm 피크(H3)를 확인하여 식 (1)에 의하여 가수화도를 구하였다.

$$\text{가수화도}(\%) = (H3 - H2) / H3 \times 100 \quad (1)$$

아울러 이들의 분자량을 측정하기 위하여 SCOTT사 자동점도계 (Model CK3)를 사용하여 고유 점도를 측정하고 식 (2)에 의하여 분자량을 계산하였다.

$$[\eta] = K M_v^a \quad (2)$$

여기서, *a* 값과 *K* 값은 25 °C 증류수에서 PVA의 OH 함량이 86.8%인 경우 *a*는 0.58, *K*는 80, 그리고 96.4%인 경우 *a*는 0.61 *K*는 69 값을 인용하여¹⁹ 사용하였다.

얻어진 PVA는 증류수에 3 wt% 용액으로 만들어 TAC 필름과 연신 PVA 접착을 위한 PVA 접착제로 사용하였다. 제조된 PVA 접착제의 건조 조건을 확인하기 위하여 Mettler 중량열분석기(TG-10)를 사용하여 30 °C에서 등온 주사하며 시간에 따른 접착제 무게의 변화를 측정하여 이들의 건조 조건을 확인하였다.

복합필름 제조. 보호필름으로 사용된 TAC 필름은 (주)효성으로부터 공급받아 사용하였으며 필름의 두께는 70~80 μm였다. TAC/PVA 필름 및 TAC/PVA/TAC 복합필름에 사용된 연신 PVA 필름은 Tejin사의 PVA 필름을 2배 연신한 PVA 필름을 (주)온빛에서 공급받아 사용하였다. TAC 필름에 접착력을 부여하기 위하여 TAC 필름의 표면을 2, 5 N NaOH 용액을 이용하여 검화하였다. 얻어진 TAC 필름의 표면 접촉각은 SEO Co.(Phoenix 3000) 접촉각 측정기를 이용하여 TAC 필름 위에 DI water를 떨어뜨려 측정하였으며

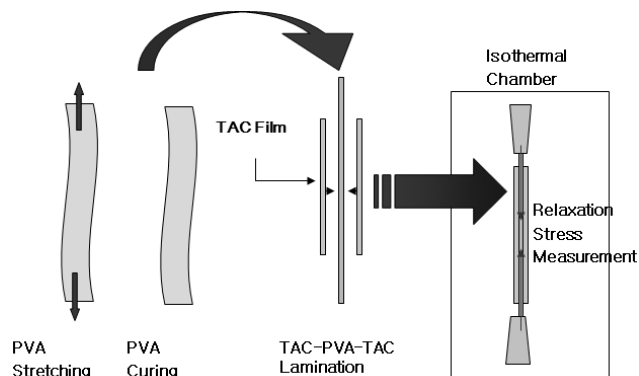


Figure 1. Schematics of measuring method for the dimensional stability in LCD polarizer consisted of TAC and PVA films.

표면 거칠기는 Digital Instrument (Multimode nanoscope IIIa)사 AFM을 이용하여 측정하였다. 이때 접촉각은 각각 25°, 20° 거칠기는 23, 40 nm였다. TAC/PVA 복합필름을 제조하기 위하여 가베 bar coater (comate 3100VH)를 사용하여 단위 면적(cm²)당 0.005 g의 PVA 접착제를 TAC 필름 표면에 코팅한 후 이를 70 °C에서 40 kg/cm²의 압력으로 compression molding하여 TAC/PVA 복합필름을 제조하였다. 또한 편광판과 유사한 구조를 갖는 TAC/PVA/TAC 복합필름을 같은 방법에 의하여 제조하였다.

접착력/치수안정성 측정. 제조된 TAC/PVA 필름의 접착력을 확인하기 위하여 Loydd 인장시험기(모델 LR-10K)를 이용하여 ASTM D3359에 의하여 peel strength를 측정하였다. 이때 시편의 크기는 3 cm×6 cm였으며 7번 반복 측정하여 평균값을 구하였으며 이때 오차범위는 ±4%였다. 또한 TAC/PVA/TAC 복합필름의 치수안정성을 측정하기 위하여 Figure 1과 같이 인장시험기를 80 °C 항온조에 넣고 PVA 필름의 양끝을 인장시험기의 그림으로 잡고 수축에 의한 응력변화를 측정함으로써 복합필름의 치수안정성을 측정하였다.

결과 및 토론

Figure 2에 분자량 1700인 PVA의 아세틸화에 의한 가수화도의 변화를 확인하기 위한 ¹H NMR 스펙트럼을 측정하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 4.8 ppm의 하이드록시 H 피크, 4.3 ppm 메틸렌 H 피크 그리고 1.9 ppm의 에틸렌의 H 피크가 발현됨을 알 수 있으며 식 (1)에 의하여 이들 비의 변화로부터 아세틸화 전의 PVA가 87%의 가수화도를 가짐을 알 수 있으며 아세틸화가 진행됨에 따라 에틸렌의 H 피크가 줄어들며 하이드록시 H에 해당되는 피크가 증가됨으로부터 아세틸화에 의하여 가수화도가 증가됨을 알 수 있었다. 같은 방법으로 분자량 500과 2500의 PVA의 아세틸화에 의한 가수화도의 변화도 함께 측정하였다.

Figure 3에 아세틸화에 의한 PVA의 가수화 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 아세틸화에서 사용된 산의 양이 증가될수록 가수화도가 감소되며 아울러 분자량도 함께 감소함을 알 수 있다. 즉, 산에 의하여 PVA가 가수화되어 PVA의 하이드록시의 양이 감소하며 산이 PVA의 주사슬을 절단하여 분자량도 함께 감소함을 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 초기 분자량이 1700과 2500의 경우

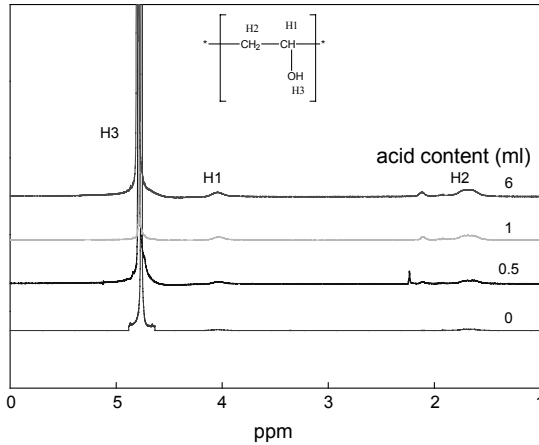


Figure 2. ¹H NMR spectra of PVA with various hydroxyl content.

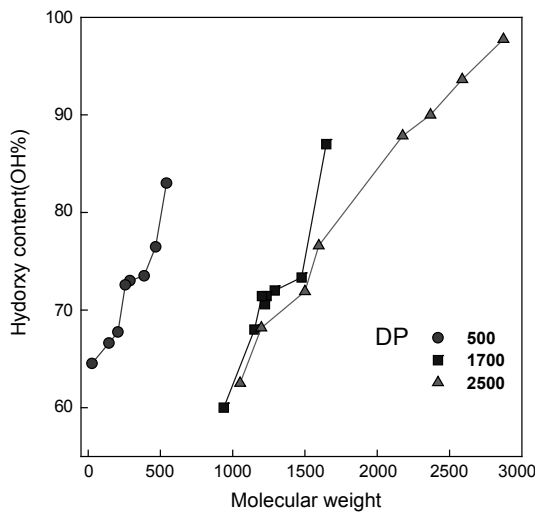


Figure 3. Relationship between molecular weight and degree of hydroxyl content in PVA.

분자량과 가수화도가 선형적인 관계를 갖는 반면 분자량이 500인 PVA의 경우 낮은 분자량에도 상대적으로 높은 가수화도를 가짐을 알 수 있다.

Figure 4에 아세틸화 전의 PVA의 3 wt% 수용액을 30 °C에서의 등온 주사한 TGA 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 분자량과 가수화도가 높을수록 수분과 PVA의 Van der Waals 결합에 의하여 수분의 증발이 서서히 일어남을 알 수 있으며 이러한 결과는 접착제의 주사슬이 TAC 필름의 표면에 접착할 수 있는 충분한 시간을 주어 높은 가수화도에 따른 접착력 증가의 요인으로 작용할 수 있을 것으로 판단된다.

Figure 5에 NaOH 2 N과 5 N로 용액으로 TAC 표면을 검화한 TAC 필름을 연신된 PVA 필름과 접착한 후 접착력을 peel strength로 나타내었다. 접착제로는 분자량 1700인 PVA 3 wt% 수용액을 사용하였다. 그림에서 보는 바와 같이 상대적으로 가수화도(OH content)가 높은 즉, 친수성에 의하여 접촉각(20°)이 낮고 표면이 상대적으로 거친(40 nm) 5 N NaOH로 검화된 TAC 필름의 경우 PVA 접착제의 가수화도가 TAC 필름과 PVA 필름의 접착력에 큰 영향을

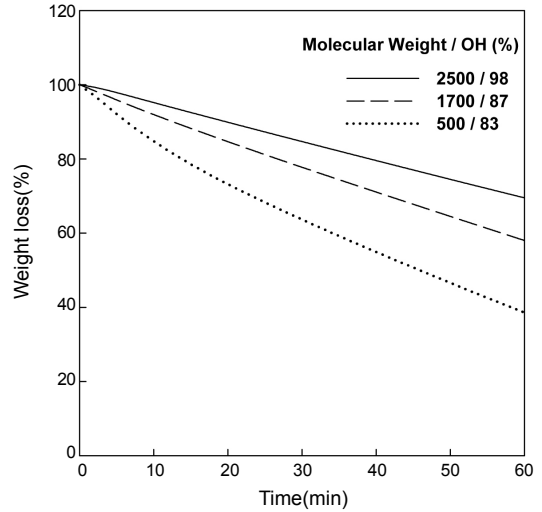


Figure 4. Drying characteristic of PVA adhesives as a function of OH content in adhesive.

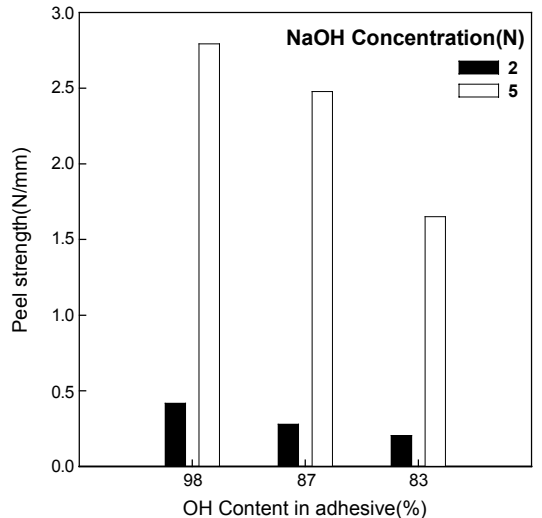
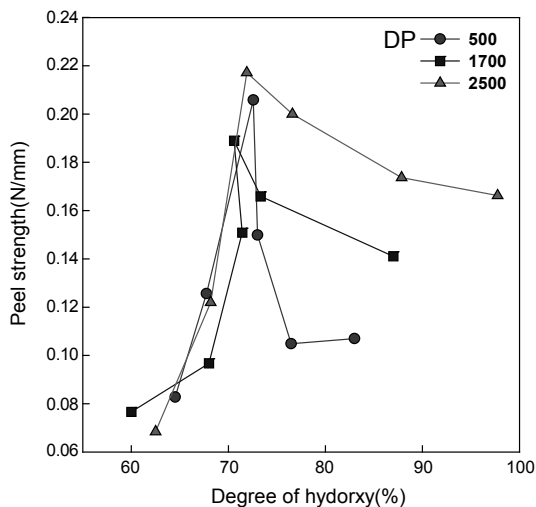


Figure 5. Adhesion strength of PVA adhesives for TAC/PVA laminate as a function of OH content in adhesive.

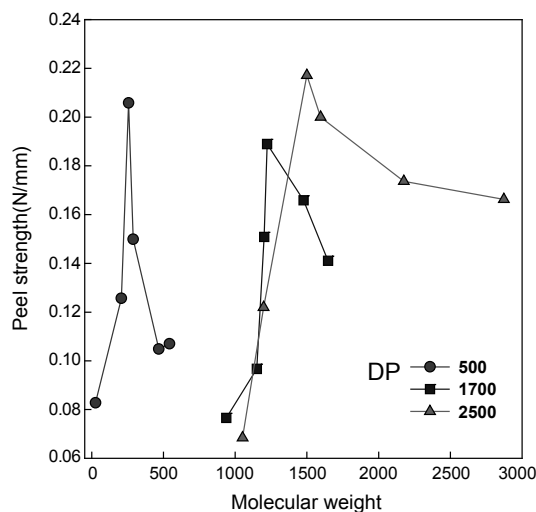
미치는 반면 상대적으로 접촉각(25°)이 높고 표면 거칠기(23 nm)가 낮은 2 N NaOH로 처리된 TAC 필름은 접착력도 상대적으로 낮으며 아울러 접착력에 대한 PVA 접착제 가수화도의 영향도 매우 적음을 알 수 있다. 이는 접착력이 TAC 필름 표면의 거칠기와 함께 표면의 OH와 PVA 접착제의 OH 상호결합에 의하여 발생되고 있음을 의미한다.

Figure 6에 각기 다른 분자량과 가수화도를 갖는 PVA를 이용하여 3 wt% 수용액 PVA 접착제를 만든 후 5 N NaOH로 검화된 TAC 필름과 연신 PVA 필름을 접착하여 이들의 peel strength를 접착제의 가수화도(Figure 6(a))와 분자량(Figure 6(b))에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 분자량에 관계없이 접착제의 가수화도가 70% 정도에서 0.18~0.22 N/mm의 최대 접착력을 가짐을 알 수 있다.

PVA 접착제를 이용한 TAC 필름과 PVA 필름의 접착은 TAC



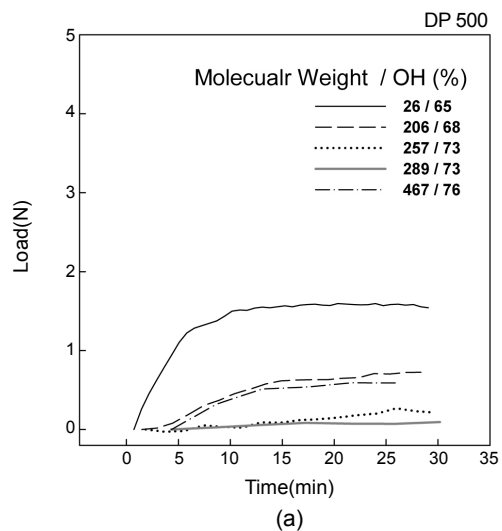
(a)



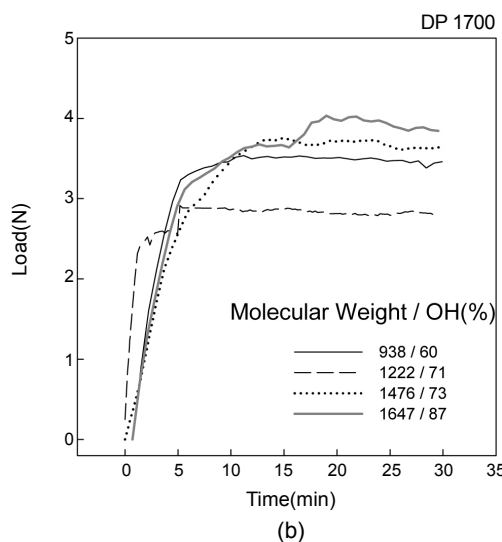
(b)

Figure 6. Effect of (a) hydroxyl content; (b) molecular weight on the peel strength of TAC/PVA laminate with PVA adhesives.

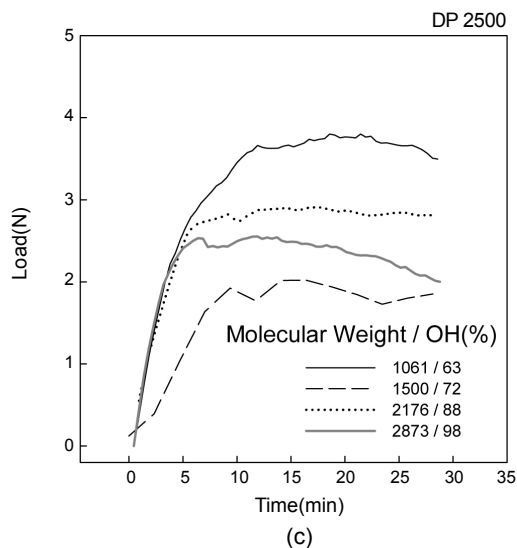
필름과 PVA 접착제의 접착이라는 이중접착과 PVA 접착제와 PVA 필름이라는 동중접착(autoadhesion)이라는 두 가지 접착 메커니즘이 존재한다. 가수화도가 70% 이하의 PVA 접착제를 사용하는 경우 즉, 상대적으로 아세틸화에 의하여 분자량이 감소된 접착제를 사용함에 따라 분자량에 관계없이 가수화도가 증가됨에 따라 TAC과 PVA 접착제의 수소 결합에 의하여 접착력이 증가됨을 알 수 있다. 하지만 PVA의 접착제의 가수화도가 70% 이상에서는 접착력은 접착제의 분자량과 밀접한 관계를 가짐을 알 수 있다. 즉, 접착제의 분자량이 PVA 필름과 PVA 접착제의 동중접착에 영향을 줌을 알 수 있다. Figure 6에서 보는 바와 같이 아세틸화 전의 초기 분자량이 높은 PVA 접착제를 사용하는 경우 다른 PVA 접착제에 상대적으로 접착력이 높음을 보이는데 이는 Figure 4에서 확인된 바와 같이 분자량이 높을수록 Van der Waals 결합에 의하여 접착제의 점성이 높고 상대적으로 서서히 건조되어 충분한 접착시간을 가질 수 있기 때문이다. 하지만 아세틸화에 의하여 접착제의 분자량이 감소되면 초기 분자량이 500, 1700, 2500인 PVA 접착제 모두 접착력이 증가됨을 알 수 있다. 이



(a)



(b)



(c)

Figure 7. Effect of PVA adhesives on the dimensional stability of LCD polarizer consisted of TAC/PVA/TAC laminate film (PVA film DR=2, TAC film saponificated by 5 N NaOH): (a) molecular weight=500; (b) molecular weight=1700; (c) molecular weight=2500.

는 PVA 필름과 PVA 접착제의 동종접착에 있어서 분자량이 접착력에 영향을 미침에 의한 결과로 해석할 수 있다. Wool은^{20,21} 고분자의 chain entanglement density가 고분자-고분자 계면에서 bulk's entanglement density와 같은 영향을 미친다는 가정 하에 de Gennes의 reptation 이론을²² 동종 고분자-고분자 계면에서의 고분자의 움직임에 대한 적용으로 확장하였고 그 결과 접착력이 interpenetration depth의 제곱근에 비례함을 이론적 및 실험적으로 보였다. 따라서 본 연구에서 아세틸화에 의하여 접착제의 가수화도가 감소되면서 동시에 분자량이 감소되는 경우, PVA 접착제와 PVA 필름의 동종접착에 있어서 접착제의 PVA 주사슬이 PVA 필름계면에 보다 쉽게 interpenetrating 하여 interpenetration depth를 증가시켜 접착력이 증가되는 것을 유추할 수 있다. 하지만 이러한 분자량의 동종접착에 미치는 영향은 가수화도가 70%까지도 제한되고 있으며 그 이하에서는 분자량에 관계없이 가수화도 감소가 수소결합의 감소를 초래하여 접착력이 감소함을 알 수 있다.

Figure 7에 편광판과 구조가 같은 TAC/PVA/TAC 복합필름의 치수안정성 결과를 Figure 1과 같은 방법으로 측정하여 PVA 필름의 수축에 의하여 발생하는 응력의 변화로 나타내었다. 즉, TAC 필름이 보호필름으로 사용되어 치수안정성이 우수한 복합필름은 항온조에서 장시간 유지하여도 수축에 의한 PVA 필름 응력의 변화가 없는 반면 치수안정성이 떨어지는 복합필름의 경우 수축에 의한 응력 변화가 보임을 알 수 있다. 분자량이 500과 1700인 PVA 접착제 모두 가수화도가 70% 근처에서 PVA 필름의 수축에 의한 응력값이 최소가 됨을 보인다. 그림에서 보는 바와 같이 분자량이 500으로 제조된 접착제를 사용하는 경우 1700으로 제조된 접착제에 비하여 응력이 상대적으로 작아 치수안정성이 우수함을 알 수 있다. Figure 6에서 확인된 바와 같이 분자량이 작은 경우 가수화도 70% 이하에서 접착력이 상대적으로 적음에도 불구하고 치수안정성은 접착력이 우수한 1700 및 2500 접착제에 비하여 우수함을 알 수 있다. 이는 편광판의 치수안정성을 좌우하는 요인이 TAC 필름과 PVA 필름간의 접착력 이외에 또 다른 요인이 존재하며 이는 PVA 접착제의 점탄성적인 성질에도 관계가 있음을 의미한다. 즉, 상대적으로 분자량이 높은 PVA 접착제를 사용하는 경우 높은 분자량에 의한 주사슬의 완화현상(relaxation)이 편광판의 치수안정성을 떨어뜨리는 요인으로 작용함을 알 수 있다. 따라서 접착력이 가장 우수한 접착제의 가수화도 70% 근방에서 치수안정성이 가장 우수하며 이때 접착제의 분자량이 최소화될수록 치수안정성이 더 우수함을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서는 PVA 편광판의 치수안정성을 위하여 TAC 필름을 보호필름으로 사용하는 경우 사용 PVA 접착제가 이들의 접착력에 미치는 영향과 접착력에 따른 편광판의 치수안정성의 변화를 살펴보다 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 편광판의 접착제로 사용되는 PVA를 산에 의하여 가수화시키는 경우 가수화의 감소와 함께 분자량의 감소가 일어남을 알 수 있었다.
- 2) TAC/PVA/TAC의 접착제로 사용되는 PVA 접착제의 OH의 함량이 높을수록 서서히 건조되며 접착제와 TAC 표면의 수소결합이 강해져 TAC/PVA의 접착력이 높아짐을 알 수 있었다.

3) TAC/PVA 복합필름의 접착력은 접착제의 OH 함량이 70% 정도에서 최대값을 가지며 분자량은 최대 접착력이 발생하는 OH 함량 이후에 접착력에 영향을 미침을 알 수 있었다.

4) TAC/PVA/TAC 편광판의 치수안정성은 TAC/PVA의 접착력이 가장 우수한 가수화도가 70%인 접착제를 사용한 경우 우수함을 알 수 있으며 이 때 PVA 접착제의 분자량이 작을수록 치수안정성이 우수해짐을 알 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 부품소재 사업 지원과 단국대학교 연구장학금 지원에 의하여 수행하였음. 또한 PVA 필름을 공급하여주신 (주)온빛에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. M. Quintella, A. M. V. Lima, C. C. Goncalves, Y. N. Watanabe, A. P. Mammana, M. A. Schreiner, I. Pepe, and A. A. Pizzo, *J. Colloid Interface Sci.*, **262**, 221 (2003).
2. A. Kowski, A. Kubicki, B. Kuklinski, and I. Gryczynski, *J. Photoch. Photobio. A*, **71**, 2 (1993).
3. S. Morozumi, *Advances in Electronics and Electron Physics*, **77**, 1 (1990).
4. R. W. Sabnis, *Display*, **20**, 3 (1999).
5. R. Mizoguchi, K. Kobayashi, T. Shimomura, and S. Kobayashi, *Display*, **20**, 3 (1990).
6. C. G. Granqvist, A. Azens, A. Hjelm, L. Kullman, G. A. Niklasson, D. Rönnow, M. Strømme Mattsson, M. Veszelei, and G. Vaivars, *Sol. Energy*, **63**, 4 (1998).
7. P. Wu and N. Rao, *Opt. Mater.*, **21**, 1 (2003).
8. T. Ryuichi, M. Shoichi, and T. Naoyuki, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **3**, 5 (1984).
9. H. Nakajama, N. Fukagawa, Y. Nishiura, T. Yasuda, T. Ito, and K. Mihayashi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **19**, 2 (2006).
10. A. Tagaya, H. Ohkita, M. Mukaoh, R. Sakaguchi, and Y. Koike, *Science*, **301**, 812 (2003).
11. S. Shimamoto and D. G. Gray, *Cellulose*, **6**, 15 (1999).
12. N. P. Zakuradaeva and T. A. Ivanova, *Fibre Chem.*, **7**, 5 (1986).
13. C. C. Demerlis and D. R. Schoneker, *Food Chem. Toxicol.*, **41**, 3 (2003).
14. A. P. Haag, G. G. Geesey, and M. W. Mittleman, *Inter. J. Adhes. Adhes.*, **26**, 3 (2006).
15. R. H. Schmedlen, K. S. Masters, and J. L. West, *Biomaterials*, **23**, 2 (2002).
16. S. Gallego, C. Neipp, M. Ortuno, E. Fernandez, A. Belendez, and I. Pascual, *Opt. Commun.*, **281**, 6 (2008).
17. K. Nakano, Y. Tozuka, and H. Takeuchi, *Int. J. Pharm.*, **354**, 1 (2008).
18. W. Li, Y. Zheng, and R. Cheng, *Polymer*, **49**, 21 (2008).
19. J. Brandrup, H. I. Edmund, A. G. Eric, A. Akihiro, and D. R. Bloch, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, 2005.
20. R. P. Wool and K. M. O'Connor, *J. Appl. Phys.*, **52**, 5953 (1981).
21. K. M. O. Connor and R. P. Wool, *Bull. APS*, **30**, 389 (1985).
22. P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).