

초임계 탄산가스/유기용매/이색성 염료의 혼합계를 이용한 폴리(비닐 알코올) 편광필름의 제조 및 편광특성

박기상 · 최이준 · 장진호* · 박일현†

금오공과대학교 고분자공학과, *금오공과대학교 소재디자인공학과
(2011년 3월 10일 접수, 2011년 5월 5일 수정, 2011년 5월 5일 채택)

Preparation and Polarization Properties of Poly(vinyl alcohol) Polarizing Film Using the Mixed System of Supercritical CO₂/Organic Solvents/Dichroic Dye

Ki Sang Park, E-Joon Choi, Jin Ho Chang*, and Il Hyun Park†

Department of Polymer Science and Engineering,
Kumoh National Institute of Technology, Gyeongbuk 730–701, Korea

*Department of Materials Design Engineering,
Kumoh National Institute of Technology, Gyeongbuk 730–701, Korea
(Received March 10, 2011; Revised May 5, 2011; Accepted May 5, 2011)

초록: 초임계 탄산가스/유기용매 혼합계 상에서 이색성 염료인 C. I. direct black 22(DB22)로 고검화도의 폴리(비닐 알코올)(PVA)을 염색하여 내구성이 강한 편광필름을 제조하였다. 특히, 초임계 탄산가스 상으로 이색성 염료를 녹이기 위한 분산제로 에틸렌 글리콜과 디메틸 설펝사이드의 무게비=4 : 6의 혼합용매계를 사용하였을 때 염색 압력을 200 bar까지 낮출 수 있었다. 초임계 유체계의 사용으로, 최대 염색은 연신 전 투과도로 1% 미만까지, 폐수 발생량은 1/10 수준까지, 감소가 가능하였고, 이와 같이 염색된 PVA 필름을 500% 연신한 후 측정된 편광효율은 94%, 평균 투과도(single piece transmittance)는 30%로 각각 얻어졌으며, 또한 이색성 염료로서의 DB22의 한계 및 개선 방안 등도 검토하였다.

Abstract: In the mixed system of supercritical carbon dioxide/organic solvents, poly(vinyl alcohol) (PVA) film of high degree of hydrolysis could be dyed with a dichroic dye of C. I. direct black 22(DB22) and as a result, high durability was obtained. Especially, as a dye dispersant in a supercritical fluid phase, a mixed solvent system of ethylene glycol: dimethyl sulfoxide=4 : 6 weight ratio was investigated. Then the optimum pressure for dyeing could be reduced down to 200 bar. Using this supercritical fluid system, the maximum dyeing appeared as the transmittance of less than 1% and the waste amount was reduced to the level of 1/10. After 500% drawing of this PVA film, both the polarizing efficiency of 94% and the single piece transmittance of 30% were obtained. The limitation of DB22 and further improvements were also discussed.

Keywords: poly(vinyl alcohol), polarizing film, dichroic dye, supercritical carbon dioxide, durability.

서 론

폴리(비닐 알코올)(poly(vinyl alcohol), PVA)은 의료용, 투명 포장용, 및 광학용 등의 다양한 용도의 필름으로 사용되는 결정성 고분자로, 구조상 존재하는 -OH 그룹의 수소결합때문에 용융 온도가 상대적으로 매우 높아 고분자의 열분해 온도와 차이가 근소하므로 일반적인 용융 가공법으로는 필름을 만들지를 못하고 대신 용매인 물에 녹인 후 캐스팅법에 의해 제조된다.¹⁻⁴ 그러나 PVA 필름을 수백 % 연신할 경우에는 매우 우수한 편광특성이 나타나, 현재 급성장하고 있는 LCD용 편광판의 필름으로 적합하기 때문에 광학용 PVA 필름으로의 수요는 최근

10년 사이에 급속도로 성장하였다.²

이와 같이 LCD 모니터에서 상용화되어 있는 PVA 편광필름은 일반적으로 요오드계 염료로 제조되는 필름으로, 편광특성이 매우 우수한 장점이 있으나 요오드 자체의 높은 승화성 때문에 높은 온도와 습도에서 장시간 방치할 경우 편광특성이 현저히 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 편광필름의 양면에 보호필름을 사용하여 내구성을 유지하는 방법을 사용하고 있으나 이는 근본적으로 편광필름 자체의 내구성 향상을 이룬 것은 아니므로 최근에는 승화성이 전혀 없는 이색성 염료(dichroic dye)로 이를 대체하여 내구성 문제를 근본적으로 해결하려는 시도들이 보고되고 있다.⁵⁻¹⁴

또한 요오드계 PVA 광학필름의 제조 시에는 요오드 수용액의 폐수 발생을 피할 수 없어 환경오염의 원인이 될 수 있겠다. 따라서 본 논문

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ilhyun@kumoh.ac.kr

에서 다루고자 하는 두 가지 주제는 (i) PVA 편광필름에서 사용되는 염료인 요오드 대신 유사한 광학특성을 가지면서도 승화성이 거의 없는 이색성 염료로 요오드계 염료를 대체하는 문제와 그리고 (ii) 이 이색성 염료를 수용액에서 염색시키는 방법 대신에 보다 친환경적인 공정의 일환으로써 초임계 이산화탄소를 주용제로 사용하여 미사용분 염료의 회수가 쉬우면서 동시에 폐용매에 의한 환경오염도 최소한으로 줄이고자 한다. 이렇게 친환경 목적으로 초임계 탄산가스를 사용할 시에 염색 효율성만 높일 수 있다면 광학필름을 만들기 위하여 사용되는 이색성 염료의 양도 최소화시킬 수 있겠다.

특히 내구성이 높은 이색성 유기 염료에 대한 연구는 1990년대 후반부에 들어오면서부터 많은 연구가 활발하게 이루어지고 있다. Y. Dirix 등은 이색성 염료(dichroic dye)로 염색된 선형 폴리에틸렌 또는 아이소타틱 폴리프로필렌과 같은 결정성 고분자(semicrystalline polymer)의 편광필름을 제조 후 필름 연신 비에 따라 편광효율 및 평균 투과도 등이 어떻게 변화하는지를 이론적 관점과 실험적 결과를 조사 및 연구하였고,^{5,6} 2002년에 E. Beekman 등은 폴리(비닐 알코올) (PVA) 필름을 chrysophenine과 congo red의 염료로 염색시켜 경제적이면서 매우 유효한 UV용 편광필름을 만들 수 있음을 보고하였다.⁷

국내에서도 이색성 염료에 대한 연구가 활발하여, S. E. Han 등은 이색성 염료를 이용한 편광판에서 염료의 농도에 따른 편광판의 광학 이방성(optical anisotropy) 모델을 개발하였고,⁸ W. S. Lyoo 등은 azo 염료 수용액에서 PVA 필름의 침지시간을 변화시킬 때 편광효율 및 투과도가 PVA 분자량에 어떻게 의존하는지를 조사하였고, 그 결과는 분자량이 클수록 짧은 침지 시간에 99% 이상 높은 편광효율을 얻을 수 있었다.⁹ S. Y. Oh 등과^{10,11} J. P. Kim 등의¹²⁻¹⁴ 그룹에서는 다양한 이색성 염료를 실험실에서 합성한 뒤 수용액상에서 PVA 필름에 염착시킨 뒤 광학특성이 염료의 구조에 따라 어떻게 변화하는지를 체계적으로 연구하였으며, 특히 J. P. Kim의 연구 결과에 따르면¹²⁻¹⁴ 이색성 염료의 선형성(linearity), 수소결합 능력 등의 차이가 편광필름의 광학특성에 큰 영향을 미친다는 것과 이색성 염료의 기본 골격 구조에 붙어있는 치환체의 개수 및 위치에 따라 정전기적 상호작용의 차이를 유발하고, 이는 염료의 착색 과정 및 광학특성에도 영향을 미친다는 것도 밝혀냈다.

또한 초임계 유체에서의 염색은 주로 섬유 염색에 관한 것으로서 초기 특허 출원 및 실험실 스케일 연구는 1980년대 말과 1990년대 초에 시작되었으나^{15,16} 곧 이어 큰 용량의 파일럿 스케일의 초임계 유체 염색기가 1995년에 미국 및 독일 등지에서 개발되면서부터 이 분야는 산업적으로나 학문적으로 매우 흥미있는 주제가 되었다.¹⁷ 최근에는 초임계 유체상에서 Disperse Orange 3, Disperse Red 60, Disperse blue 79와 같은 다양한 분산 염료 또는 반응성 분산염료 등을 사용하여 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (poly(ethylene terephthalate))의 염색에 대한 연구가 주로 활발하게 진행되고 있다.¹⁸⁻²³ 그러나 PVA 필름에 대한 이색성 염료의 염색을 초임계 유체 상에서 행하여진 실험 보고는 현재 거의 없는 것으로 알고 있다. 이에 대한 실질적 이유로는 현재 연구되는 이색성 염료가 주로 수용성 계열의 직접 염료이므로 초임계 탄산가스에서는 용해도가 낮아 연구 추진이 어렵기 때문일 것이다.

그러나 Park 등의 기술 개발 보고서에 의하면 direct black 22(DB22)가 PVA 필름에 염색되었을 때 이색성 즉 편광효율이 우수하다는 보고가 있으므로,²⁴ 이 염료를 사용하여 초임계 탄산가스 상에 이를 효과적으로

분산시킬 수 있도록 유기 분산제를 선정할 후, 최적 염색 공정 조건을 조사하여 내구성이 뛰어난 편광필름의 제조 가능성과 용매로서 초임계 탄산가스의 활용으로 환경오염 방지에 도움이 되는 공정을 모색하고자 하는 것이 이 논문의 주요 목적이다.

실 험

PVA 필름. 본 실험에 사용된 PVA 광학필름은 Nihon Gosei사의 것으로 겹화도는 98%이며 본 실험실의 광산란기기로 분자량을 측정 한 결과 무게 평균 분자량 $M_w=8.05 \times 10^4$ g/mol로 무게 평균 중합도 (degree of polymerization) $DP_w=1830$ 에 해당한다. Figure 1에서는 동적 광산란 기기로 측정된 수용액 상에서 녹아 있는 해당 필름의 PVA 사슬의 직경 분포를 나타낸 그림으로 대략 직경 10 nm와 직경 30 nm대에서 쌍봉(binodal) 형태의 분포를 띄고 있으며 최대 직경은 40 nm 미만으로 나타났다. 여기서 쌍봉 형태로 존재하는 정확한 원인은 알 수가 없었고 본 염색 실험에서는 추가적인 저분자량의 분별 제거없이 그대로 사용하였다. 또한 실험에 사용된 PVA 고분자의 교대 배열기 함량을 C^{13} 핵자기공명 기기(NMR: model Bruker H¹ 기준 400 MHz)로 분석한 결과 OH기가 같은 방향으로의 배열 즉 meso의 확률 $P(m)=0.514$, 반대 방향으로의 배열 즉 racemic의 확률 $P(r)=0.486$, 또 dyad에서는 $P(mr)=0.545$ 로 얻어졌고 이 값들을 이용하여 sequence parameter χ 는 아래 식을 이용하여 계산하였다.²⁵

$$\chi = \frac{P(mr)}{2P(m)P(r)} \approx 1.09 \quad (1)$$

이론적으로 χ 파라미터 값이 1일 경우에는 제멋대로, 무질서하게 배열되어 있음을 의미하므로 이 연구에 사용된 PVA 시료는 거의 어택틱 PVA로 간주된다.

시약. 이색성 유기 염료로는 Park 등에 의하여 그 가능성이 이미 보고된²⁴ Ciba specialty chemicals사의 Solophenyl Black FR(C. I. Direct Black 22, DB22 M.W.=1083.97 g/mol)가 사용되었으며, 그 구조는 Figure 2에서 보여 주었다. 탄산가스 내에서 상기 염료의 분산제 역할과 동시에 PVA 필름의 가소제 역할도 가능한 유기 용매로 에틸렌

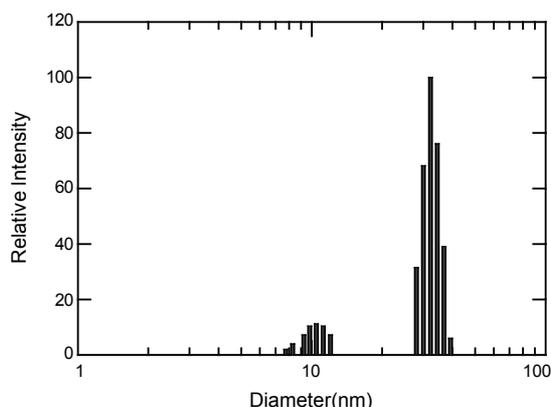


Figure 1. Chain size distribution of poly(vinyl alcohol) film sample, which was measured in aqueous solutions by means of dynamic light scattering.

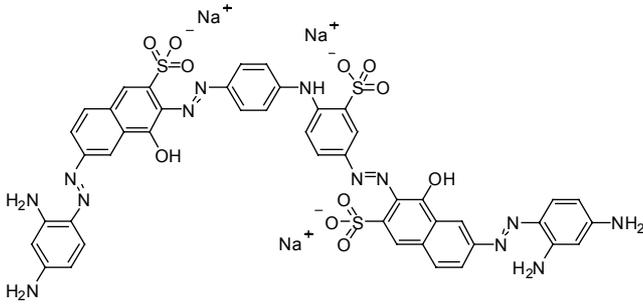


Figure 2. Chemical structure of C. I. Direct Black 22 used as a dichroic dye.

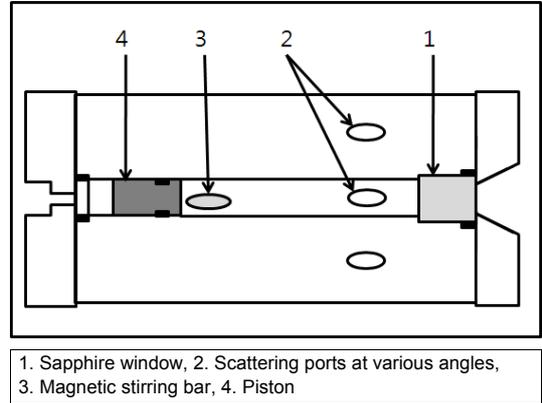


Figure 4. Schematic diagram of a high pressure view cell.

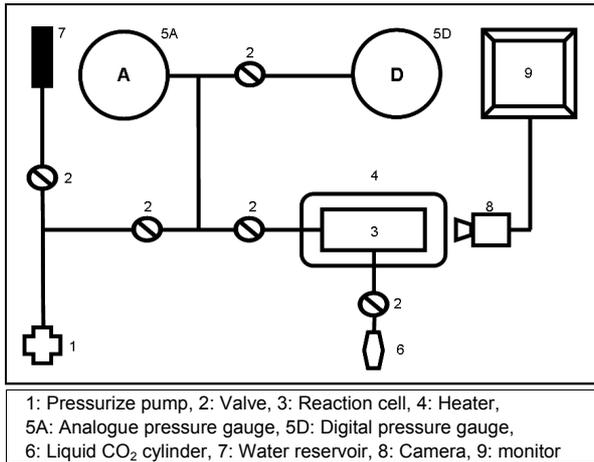


Figure 3. Experimental set-up for dyeing of PVA film in supercritical fluid phase.

글리콜(ethylene glycol: EG, 대정화학, 순도 99.0%)을 선택하였으며, 그 이유는 EG 구조는 PVA와 비슷하며, 순수 EG 자체가 이색성 염료를 잘 녹일 수 있으므로 1차적 조사 대상으로 선택되었다. 또한 디메틸 설푍사이드(dimethyl sulfoxide: DMSO, Aldrich, Cat. No 34869)도 사용하였는데, 그 이유는 이 용매가 PVA의 좋은 용매이며, 동시에 탄산가스에 대한 용해도가 매우 크기 때문이다. 염색된 PVA 필름의 연신 과정의 가교제로 첨가한 봉산은 Aldrich사의 제품(순도 99%, Cat. No 416711)이 사용되었다. 본 실험실에서 자체 제작된 압력 염색 장치의 압력 및 온도 유지 및 조절 성능을 시험하기 위한 시료로는 폴리(비닐 아세테이트) (poly (vinyl acetate): PVAc, Aldrich, Cat. No 189480)를 이용하였고, 초임계 유체로는 Press Air Korea사의 순도 >99% 이산화탄소가 사용되었다.

고압 염색장치. 초임계 유체용 고압 염색 반응 장치 모식도는 Figure 3에서 보여주고 있다. High Pressure Equipment사의 압력 발생 장치(#1)로 최대 60000 psi(=약 4100 bar 해당)까지 올릴 수 있으며, 압력 게이지로는 50000 psi까지 읽을 수 있는 Heise사의 아날로그식 압력 게이지(#5A)와 20000 psi까지 읽을 수 있는 Ashcroft 사의 디지털식 압력 게이지(#5B)의 두 가지 타입을 장착시켜 필요에 따라 선택할 수 있게 하였다. 압력 발생 장치에서 발생된 압력을 반응기로 전달시키는 유체로는 물이 사용되었고, O-링(EPDM AS-204)이 끼워져 있는 피스톤이 염색 반응 view cell에 내장되어 있어 압력은 전달

하지만 압력 전달용 물은 시스템 안으로 누수되지 않도록 디자인하였다. View cell 타입(참고 Figure 4)의 염색 반응 용기안으로의 이산화탄소 주입은 소형 가스 실린더(대략 30 mL #6)를 이용하여 대략 10~20 g 정도의 이산화탄소는 손쉽게 반응기 내부로 보낼 수 있었다. 이 때 이산화탄소 주입 전후의 소형 가스 실린더의 무게를 0.01 g까지 정확히 측정함으로써 반응기 안에 주입된 이산화탄소의 양을 0.1%까지 정확히 정량할 수 있었다.

Figure 4에서 보여 주듯이 view cell 내부의 용액의 교반은 외부에서 말굽 자석의 회전을 통해 용기 안의 stirring bar가 회전되도록 디자인되었으며, 반응기 한 쪽 끝은 고온 고압에서도 견디어 낼 수 있는 사파이어 창을 부착시켜 밖에서 내시경 시스템(썸텍 비전)을 이용하여 내부 이미지를 CCD 카메라(#8)에 담아 모니터 스크린 (#9)을 통해 용액 상태를 쉽게 관찰할 수 있도록 하였다. 또한 이 압력 염색 반응기에 투입되는 PVA 필름의 치수 규격은 15×45 mm이며, 사용된 필름의 두께는 약 70 μm이었다. 또한 압력 반응기 중간 위치에 망상 형태의 거치대를 설치하였고, 그 위에 필름을 올려놓아 초임계 유체 내에서 염색이 되도록 디자인하였다. 이 때 반응기의 온도 조절은 두 개의 밴드 히터(400 W와 150 W)와 Monotech사의 온도 조절기로 ±0.5 °C 이내에서 조절하였다.

투과도 및 편광효율 측정. 광학필름의 가장 중요한 두 종류의 광학특성인 하나인 필름의 투과도는 식 (2)에 의해 계산되었다.

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \tag{2}$$

여기서, T 는 % 투과도를 의미하며, I_0 는 필름에 입사된 레이저광의 세기를 나타내고, I 는 염색된 PVA 필름을 통과한 후의 레이저광의 세기를 뜻한다.

이색성 염료 또는 요오드로 염색된 필름의 편광효율을 측정하기 위하여 Figure 5에서 보여 주는 것과 같은 편광 측정 장치를 자체 제작하였다. 이 때 사용될 수 있는 레이저의 광원으로 본 실험에서는 514 nm 파장을 사용하였다. 투과도와 레이저에서 나온 광원의 편광 정밀도를 높이기 위해 소광비(extinction ratio)가 5×10^{-5} 인 고성능 Glan-Thomson 타입 편광 프리즘(#2)을 360° 회전판 위에 부착시켰으며, 이 때 실험 오차를 줄이기 위하여 빛의 진행축이 필름 장착장치(#3)의 회전 중심축과 일치되도록, 필름 장착용 회전판은 0.01 mm까지 조절 가능

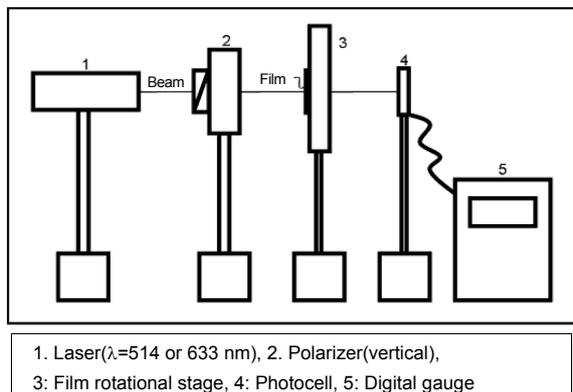


Figure 5. Mimetic diagram of the home-made optical instrument set-up for measuring the transmittance of PVA film.

한 xy 2축 스테이지 위에 놓아 두 축의 이심률이 0.1 mm를 벗어나지 않도록 하였다.

연신된 PVA 필름의 편광효율은 레이저광의 수직 편광축에 평행하게 필름을 거치시켰을 때와 수직으로 거치시켰을 때의 투과광의 세기 측정을 통해 식 (3)에 의해 계산하였다.^{9,14}

$$PE(\%) = \sqrt{\frac{T_{\parallel} - T_{\perp}}{T_{\parallel} + T_{\perp}}} \times 100 \quad (3)$$

여기서, PE(polarizing efficiency)는 편광효율을 나타내며 T_{\parallel} 는 수직으로 편광된 레이저의 편광축과 필름의 편광축이 평행일 때의 투과도이고, T_{\perp} 는 수직으로 편광된 빛과 필름의 편광축이 직교가 되도록 놓였을 때의 투과도를 나타낸다. 참고로 일부 논문에서는 PE를 식 (3)에서 제곱근 없이 계산된 값으로 정의하기도 한다.^{2,7,12} 또한 편광필름에서 주로 사용되는 평균 투과도(single piece transmittance) T_{SP} 는 아래와 같은 식으로 계산되며, 이 값의 이론적 최대치는 50%일 것이다.^{2,7,12,14}

$$T_{SP} = (T_{\parallel} + T_{\perp}) / 2 \quad (4)$$

염료의 용해도 및 용액 제조. 초임계 이산화탄소 자체로는 본 실험에 사용되는 이색성 염료인 DB22를 충분히 용해시키지 못하므로 초임계 이산화탄소 내에서 염료를 분산시킬 수 있는 분산제인 유기 용매에 염료를 우선 녹인 후 이 용액을 초임계 이산화탄소와 함께 혼합시킨 상태에서 염색 실험을 진행하였다. 이때 유기 용매 선택의 조건은 염료를 녹일 수 있으며 동시에 PVA 필름에 가스제 역할을 갖는 용매들로 선정하였다. 실제 이러한 조건을 만족시킬 수 있는 용매로 본 실험에서는 일차적으로 에틸렌 글리콜(EG) 용매를 선택하였다. 우선 해당 EG 용매에 이색성 염료를 최대한으로 용해시킨 후 상온에서의 포화용액의 용해도를 결정하였다. DB22/EG 용액은 파장 590 nm에서의 최대 흡광이 얻어지며 이 파장에서의 DB22 염료의 몰흡광계수를 측정된 결과 $\epsilon = 35730 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 로 얻어졌다. 그리고 DB22의 EG에서의 최대 용해도는 대략 0.70 wt% 수준으로 밝혀졌다. 그리하여 본 실험에서 주로 사용할 DB22/EG의 모액(mother solution)의 농도는 최대 용해도의 ~95% 수준에 해당하는 0.65 wt%로 결정하였다. 추가 실험에서는 혼합 분산제로 EG와 디메틸 설펍사이드(DMSO)의 혼합 용매(이후 ED

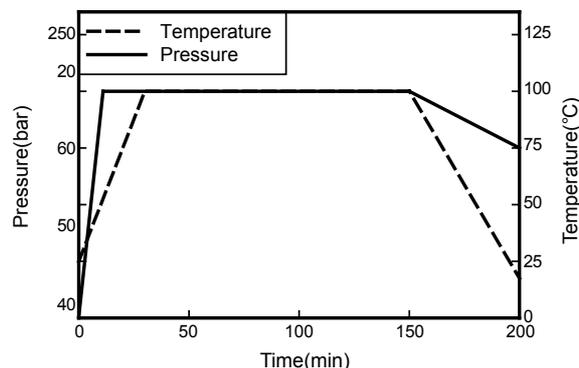


Figure 6. A typical example of time schedule for dyeing experiment at temperature=100 °C, pressure=200 bar.

로 표시함)가 사용되었으며, 이 경우 DMSO가 염료 DB22를 더 잘 녹이므로 DB22/ED 모액의 농도는 0.95 wt%로 결정하여 사용하였다.

실험 작동 시간표. 대부분의 압력은 고압 발생 장치를 이용하여 높이지만 용액의 온도가 올라갈수록 압력도 부수적으로 증가한다는 사실을 고려하여, 초기 설정 압력과 온도를 서서히 올려 가면서 최종적으로 원하는 온도와 압력을 얻었다. Figure 6은 초임계 이산화탄소 내에서 PVA 필름의 염색 실험 과정의 하나의 예로써 보여주고 있는 전형적인 실험 작동 시간표이며 이 때 항상 가열시간 30분, 일정온도 유지시간 120분, 냉각시간 30분으로 설정하여 모든 실험을 하였다.

PVA 필름의 연신 및 내구성 측정. PVA 필름의 연신은 40 °C로 유지된 2 wt% 봉산 수용액 내에서 자체 제작된 소형 연신기를 이용하여 500% 연신하였으며, 필름의 연신비는 다음의 공식을 이용하여 계산하였다.

$$\epsilon(\%) = 100(l - l_0) / l_0 \quad (5)$$

여기서, l_0 l 은 각각 연신 전과 연신 후의 필름의 길이를 의미하며, 연신된 PVA 필름의 내구성 측정은 50 °C, 상대 습도 90%로 유지된 밀폐 용기 안에서 6일 동안의 변화를 관찰하였다.

결과 및 토론

초임 유체용 고압 반응 염색 장치의 신뢰성. 자체 제작된 초임계 유체용 압력 반응기는 상분리 실험 또는 염색 실험을 각각 할 수 있도록 제작하였으므로 장치의 정상적 작동을 확인하기 위하여 초임계 탄산가스 조건에서 PVAc의 상분리 실험을 수행하였고 그 결과를 Figure 7에 도시하였다. Figure 7은 PVAc 분자량 113000 g/mol, 농도 6 wt% 용액을 온도에 따른 상분리 압력의 측정 결과이며, 최근 McHugh 등이 보고한 PVAc(M.W.=125000 g/mol)의 5 wt% 용액의 상분리 결과도 함께 비교하여 보았다.²⁶ 그림에서 보여 주는 것 같이 전반적인 상 다이어그램은 McHugh 등이 얻은 것과 거의 일치하나, 온도가 높아질수록 두 실험 결과에서 보여주는 약간의 편차는 사용된 PVAc 시료의 분자량, 분자량 분산도 및 농도 차이에서 비롯된 결과로 생각된다. 따라서 자체 제작된 압력 염색 반응기는 적어도 온도는 대략 100 °C, 압력 1000 bar까지는 아무런 어려움 없이 정상적으로 작동함을 확인할 수 있

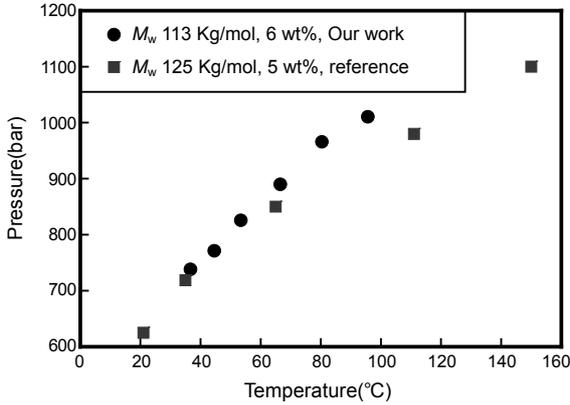


Figure 7. Phase diagram of poly(vinyl acetate) in supercritical CO₂. Below this cloud point, liquid-liquid phase separation occurred.

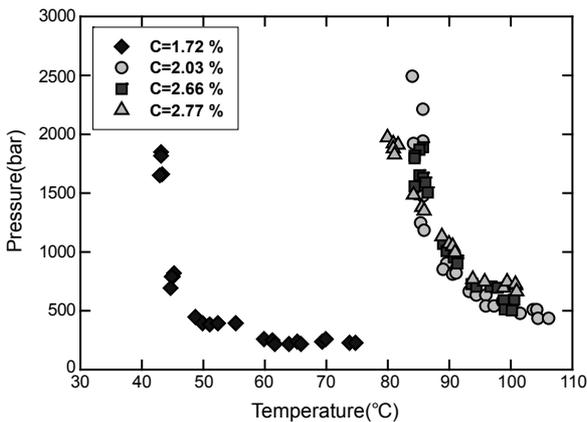


Figure 8. Phase diagram of supercritical CO₂/ethylene glycol (EG) system at various EG concentrations.

었다.

초임계 이산화탄소에 대한 EG의 용해도. 이산화탄소 : EG용액 = 9 : 1의 무게비로 혼합시킬 경우 이산화탄소는 EG를 모두 녹이지 못하므로, 이산화탄소에 대한 EG의 용해도 값이 대략 어느 정도 되는지를 알기 위하여 여러 농도에서 초임계 이산화탄소에 대한 EG의 상분리 실험을 수행하였다. Figure 8는 여러 농도에서 온도에 따른 EG의 상분리 압력을 나타낸다. 이 상분리 압력 이상에서는 EG가 초임계 이산화탄소에 완전 용해되어 하나의 상으로 존재하는 것이다. EG 농도가 2.03×10^{-2} 에서 2.77×10^{-2} g/g로 증가하였음에도 불구하고 온도에 따른 상분리 압력의 차이가 없다는 것은 포화용액 상태에 이미 도달한 것으로 보아, 초임계 이산화탄소에서의 EG의 최대 용해도는 본 실험 조건에서 대략 2 wt% 수준으로 추측된다. 따라서 본 실험에서 10 wt% 농도로 넣어준 EG 양 가운데에서 약 20%의 EG 만이 초임계 이산화탄소 내에 용해되고 나머지 80%의 EG는 반응 용기 바닥에 액상으로 존재하는 것이다.

이러한 조건하에서는 초임계 탄산가스/EG 상에 녹아있는 염료가 PVA 필름으로 확산하여 들어가면 염료 농도는 낮아지게 되고, 염료는 EG 용액 상에서 초임계 탄산가스 상으로 계속해서 이동하면서 염료를 공급하여 주는 것으로 생각된다.

염료 농도 및 염색 시간에 따른 연신 전 투과도 변화. 염색 시간

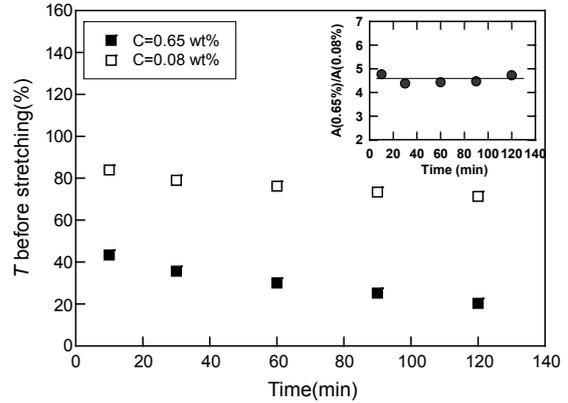


Figure 9. Transmittance before stretching vs dyeing times at two different DB22 concentrations. Experiment conditions: temperature = 90 °C, pressure = 1000 bar, $C_{EG/CO_2} \sim 10$ wt%.

및 염료의 농도에 따른 초임계 이산화탄소 내에서의 염색 효과를 확인하기 위하여 EG 기준으로 두 종류의 염료 농도를 선택하여 여러 시간에 걸쳐 PVA 필름에 DB22를 염색하여 보았다. 일단 염색 온도 90 °C, 염색 압력 1000 bar, 이산화탄소 기준 EG의 농도는 10 wt%으로 고정시킨 뒤 DB22의 농도는 EG 기준 0.08 wt%와 0.65 wt%를 각각 선택하였다. 이 때 0.08 wt%의 농도를 선택한 이유는 오오드 염료로 PVA 필름을 염색할 때 사용되는 비슷한 염료 농도 수준이며,²⁴ 진한 농도의 0.65 wt% 설정은 앞의 실험 절차에서도 언급한 바와 같이 이 EG 용액 무게 대비 탄산가스 걸보기 10배 정도로 묽힌다면, 단순 계산 값이 0.065 wt%로 얻어져 앞의 0.08 wt%와 거의 비슷한 수준의 염료 농도가 되기 때문이다.

Figure 9는 염색 시간과 염료의 농도에 따른 PVA 필름의 연신 전 투과도(transmittance before stretching)의 변화를 보여주고 있다. 이 그림에서 두 가지의 사실을 알 수 있는데 첫째 염색 시간과 염색의 관계에서 초기 10분 안에 대부분의 염색은 일어난다는 사실이다. 왜냐하면 필름의 투과도가 10분 만에 43%(염료농도 0.65 wt% 경우) 수준으로 떨어졌기 때문이고, 그 이후에는 염색 시간이 길어짐에 따라 거의 선형으로 서서히 투과도가 감소되었다. 이러한 초기 단계의 설명은 탄산가스와 EG의 초임계 혼합용액 상에서 PVA 필름의 팽윤과 동시에 염료가 필름 표피층으로 대략 10분 동안(보다 엄밀히 말하면 상온에서 90 °C로 올라는데 걸리는 시간 30분을 포함할 경우에는 총 40분에 해당함) 신속히 확산하여 들어가는 단계이며, 이 과정은 곧 한계에 도달하면서, 다음 과정으로는 필름 표피층의 염료가 필름 내부 안으로 서서히 침투해 가는 느린 단계로써 설명할 수 있겠다.

염료 농도 0.65 wt%와 0.08 wt%의 두 가지 조건에서 염료의 농도에 따라 염색되는 효과를 정량적으로 다루기 위하여 투과도 $T(\%)$ 를 농도에 비례하는 물리량인 흡광도 $A(= -\log(T/100))$ 로 변환한 뒤 두 염료 농도 조건에서의 $A(0.65 \text{ wt\%})/A(0.08 \text{ wt\%})$ 의 비 값을 염색 시간에 따른 변화를 도시하여 본 것이 Figure 9의 삽입그림이다. 그 결과 흥미롭게도 염색 시간이 길어지더라도 이 비의 값은 넣어준 염료 농도의 비인 8.1에는 미치지 못하였지만 시간에는 무관하게 4.6 ± 0.2 로 일정하게 나왔다. 연신 전 투과도가 적어도 10% 이하가 되어야 연신 후 만족할 만한 광학특성을 얻을 수 있으므로 이색성 염료의 농도로 EG 기준 0.65 wt% 농도를 사용하기로 결정하였고, 염색 시간은 120분으로 고정

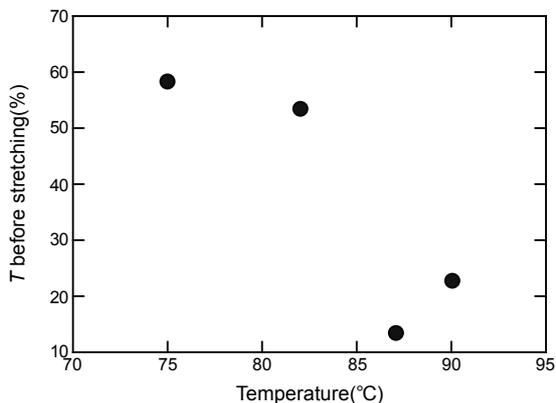


Figure 10. Transmittance before stretching of PVA films dyed with DB22 at various temperatures. Experiment conditions : dyeing pressure=1000 bar, $C_{DB22/EG}=0.65$ wt%, $C_{EG/CO_2} \sim 10$ wt%, dyeing time=120 min.

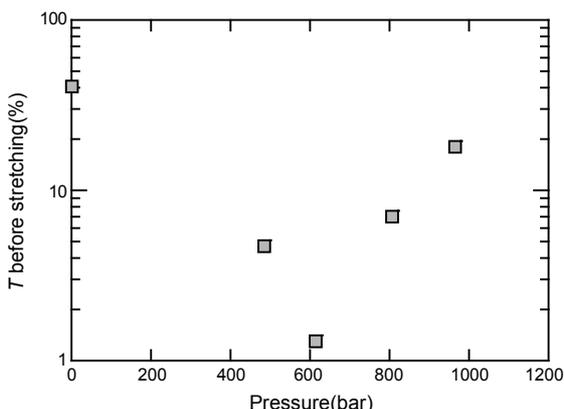


Figure 11. Transmittance before stretching of PVA films dyed with DB22 at various pressures. Experiment conditions: dyeing temperature=90 °C, $C_{DB22/EG}=0.65$ wt%, $C_{EG/CO_2} \sim 10$ wt%, dyeing time=120 min.

시킨 뒤 보다 효과적인 염색 공정 조건을 아래와 같이 조사하여 보았다.

연신 전 투과도의 온도 효과. Figure 10은 온도 변화에 따라 DB22로 염색된 PVA 필름의 연신 전 투과도 결과를 보여주고 있다. 염색은 염색 압력 1000 bar, EG 기준 DB22 농도 0.65 wt%, 이산화탄소 기준 EG 농도 10 wt%에서 120분간 시행하였다. 온도가 증가함에 따라 연신 전 투과도는 계속 감소하다가 87 °C 부근에서 약 12%의 최저 값을 보여준다. 실제 그림에는 표시되지 않았지만 100 °C 이상의 온도에서는 PVA 필름의 상당량이 용해되었기 때문에 온전한 필름 회수가 불가능하여 연신 전 투과도도 측정할 수 없었다. 따라서 연신 전 투과도의 관점에서 염색 온도 85~90 °C 사이의 영역대가 가장 낮은 연신 전 투과도를 가질 수 있는 최적의 온도 범위임을 확인할 수 있었다.

연신 전 투과도의 압력 효과. Figure 11에서는 DB22 염료로 염색된 PVA 필름의 연신 전 투과도의 압력 효과를 보여주고 있으며, 실험 조건은 염색 온도 90 °C, EG 기준 DB22 농도 0.65 wt%, 이산화탄소 기준 EG 농도 10 wt%에서 120분간 염색하였다. 압력의 증가에 따라 연신 전 투과도는 점점 감소하다가 600 bar 부근에서 ~1.3%의 가장 낮은 값을 보여 주었으나, 600 bar 이상의 압력에서는 다시 압력이 증

가할수록 염색은 바람직하지 못한 방향으로 진행되는 경향을 보였다. 이러한 압력 의존성의 경향은 두 가지 관점에서 살펴 볼 수 있겠다. 첫째로 대부분의 고분자의 경우 압력 1000 기압 상승은 유리전이온도 T_g 를 약 30 °C 상승시키는 것으로 잘 알려져 있다.²⁷ 따라서 600 bar 이상에서는 T_g 가 적어도 18 °C 이상 상승될 것이며, 이러한 T_g 상승은 사슬의 운동성 감소를 유발시켜, 염료가 필름 안으로 침투해 들어가는 것을 저해할 것으로 사료된다. 두 번째 가능성은, 현재로서 실험 데이터는 없지만, 압력 상승이 탄산가스/EG 혼합용매에 대한 염료의 용해도를 감소시킬 경우를 가정하면 위와 같은 효과가 나타날 것이다. 본 연구에서는 일단 연신 전 투과도가 10% 이내로 조절되면 편광필름의 제작 가능성이 있는 것으로 보아, 최적 온도는 87 ± 3 °C, 최적 압력 조건은 600 ± 200 bar인 것으로 결정하였다.

상압 EG/염료계의 염색법과 친환경성 비교. 초임계 이산화탄소/EG계에서의 염색법과 단순 EG 용액(상압 조건)에서의 일반적 필름 염색법을 서로 비교하여 보았다. 만약 상압에서 EG만을 용매로 사용하였을 시의 염색 결과가 초임계 유체상에서 EG를 분산제로 사용한 염색 결과보다 더 좋다면 구태여 초임계 탄산가스를 사용할 필요성이 없기 때문이다. 두 종류의 염색 조건은 모두 염색 온도 87 °C, EG에 대한 DB22의 농도 0.65 wt%, 염색 시간은 120분으로 설정하였다. 그 결과 87 °C에서 염료/EG 용액에 PVA 필름을 침지시켜 염색할 경우 21%의 연신 전 투과도가 얻어졌으나 초임계 이산화탄소/EG계에서 PVA 필름 염색은 초임계 유체상의 온도와 압력 등을 적절하게 조절하여 투과도 2% 대를 쉽게 얻을 수 있음을 Figure 11에서 이미 언급하였다. 결과적으로 초임계 상에서의 염색법도 우수한 염색법임을 알 수 있었다.

그러나 여기서 주목해야 할 사항은 초임계유체 염색법이 갖는 친환경성이다. 즉 일반 용액 염색법에서는 필름을 염료/EG 용액(예로써 염료 DB22 0.65 wt%)에 완전 침지시켜야 하므로 초임계 이산화탄소/EG 상에서의 염색보다 대략 10배(현 실험 조건으로 계산함) 이상의 EG 용액이 사용되어야 한다는 사실을 간과해서는 안 될 것이다. 그러나 초임계유체 염색법에서는 소량의 DB22/EG의 혼합용액에 다량의 탄산가스의 첨가로 부피를 쉽게 10배 확장시킨 뒤 필름을 침지시키므로, 상압의 일반용액 염색법에 비하여 이색성 염료 또는 EG의 사용량을 각각 1/10 수준으로 낮출 수 있었다. 따라서 초임계 유체법은 염색 가능성을 제공할 뿐만 아니라 보다 경제적이며 동시에 친환경적인 공정임이 확실하다.

연신 후 평균 투과도(T_{sp})와 편광효율(PE). 이색성 염료인 DB22의 광학특성을 정량적으로 정확히 이해하기 위하여 여러 실험 조건에서 실행된 모든 결과를 하나의 도표에 도시한 것이 Figure 12이다. 즉 다양한 조건의 초임계유체 상에서 염색된 모든 PVA 필름을 2 wt% 분산 수용액 내에서 500% 연신한 뒤 편광측정 장치를 이용하여 $T_{||}$ 와 T_{\perp} 를 측정하였고, 식 (3)과 식 (4)를 이용하여 T_{sp} 와 PE를 각각 계산하였다. 여기서 PE는 투과도 T 가 0로 갈수록 즉 보다 많은 염료가 필름에 염색이 될수록 점진적으로 100%에 접근하는 단순한 경향성을 보여 주었으나, T_{sp} 의 변화는 보다 복잡하여 두 가지의 영역대로 구분 가능하였다. 우선 $2\% < T < 15\%$ 영역에서는 T 의 감소에 따라 T_{sp} 도 비교적 선형적으로 감소하였으나, $T < 2\%$ 영역에서는 T_{sp} 의 급격한 감소를 보여주는 경향을 띠고 있다. T 와 PE, T 와 T_{sp} , 이들 상호간의 실험적 관계식을 이론적 배경없이 아래와 같은 식으로 표현하여 보았다.

$$PE(\%) \cong 100 - 2.64T + 0.0755 T^2 \quad (6)$$

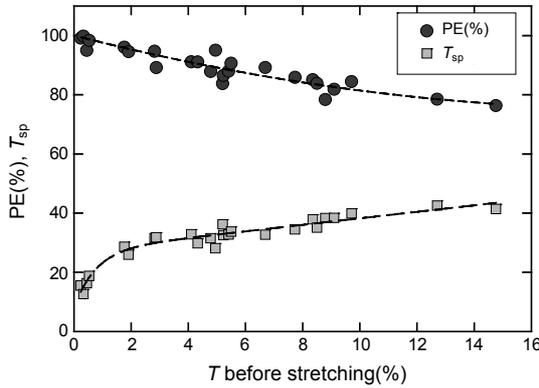


Figure 12. Single piece transmittance after stretching, T_{sp} , and polarizing efficiency, PE, vs the transmittance before stretching the PVA polarizing film dyed with DB22. Experiment conditions : stretching ratio=500%, $C_{Dye/EG}$ =0.65 wt%, C_{EG/CO_2} ~10 wt%, dyeing time=120 min.

$$T_{sp} \cong 7.84 + 1.17T + 19.4(1 - \exp(-1.31T)) \quad (7)$$

T 값이 작아질수록 PE 값은 서서히 증가되지만 T_{sp} 값이 갑자기 급격한 감소를 보여 주므로 전반적으로 DB22의 염료의 경우에는 연신 전 투과도 T 의 값이 대략 2~3% 수준의 염색이 가장 바람직하다고 볼 수 있겠다. 만약 산업계가 요구하는 편광필름의 광학특성 수준을 $PE \geq 95\%$, $T_{sp} \geq 40\%$ 라고 한다면, 이 두 조건을 동시에 모두 만족시키는 투과도 T 값을 현재 실험 결과로부터는 얻어질 수 없었다. 단지 $T=3\%$ 경우 $PE \cong 93.5\%$, $T_{sp} \cong 30\%$ 로 얻어지므로 앞으로 개선의 방향은 투과도의 대폭적인 향상의 관점에서 이루어져야 할 것이다. 참고로 이러한 DB22 이색성 염료의 광학특성을 향상시키기 위한 가장 쉬운 방법의 하나는 연신비를 현재 500%에서 600% 대로 100% 향상시키는 방법일 것이다. 참고로 연신비에 따른 연신 후 투과도 및 편광효율의 증가를 일부 논문에서 조사해 본 결과^{7,12,24} 연신비 100% 증가에 편광효율(PE)은 2%, $T_{||}$ 은 7% 정도 향상되는 것으로 얻어졌다. 이러한 증가 효과를 본 연구의 $T=3\%$ 필름에 적용하여 계산한 결과 PE는 95.5%로 T_{sp} 는 약 33%로 향상될 것으로 예상되나, 아직도 T_{sp} 는 목표치 40%에서 약 7% 정도 부족함을 알 수 있었다.

혼합용매 효과. 초임계 탄산가스/EG 상에 이색성 염료를 녹여 실험할 경우 앞에서 언급한 바와 같이 600 bar 이상의 고압이 필요하지만, 이 압력은 실제 현장에서 사용하기에는 매우 높은 압력이다. 이를 낮출 수 있는 방안의 하나로써 PVA의 좋은 용매이면서 동시에 탄산가스에 대한 용해도가 매우 높은 용매인 디메틸 설펜사이드(dimethyl sulfoxide: DMSO)를 첨가하여 보았다. 즉 EG와 DMSO 사이의 조성 변화에 따른 DB22의 염색 효과를 조사하기 위하여 온도 90 °C, 압력은 1000 bar로 염색 조건을 고정시킨 뒤 얻어진 염색 실험 결과를 Figure 13에서 보여 주고 있다. 그림에서 보듯이 EG 무게 조성이 40~50 wt% 범위에서 염색이 비교적 잘 되므로, 최저 투과도를 보인 조성인 EG:DMSO=4 : 6을 새로운 혼합용매의 조성으로 결정할 후, 염색의 최적 온도와 최적 압력을 재조사하였다. 두 가지의 염색 온도 90 °C와 100 °C에서 각각 압력을 100에서 1000 bar까지 점차적으로 변화시켜 갈 때 얻은 실험 결과를 Figure 14에서 보여 주었다. 그 결과 온도 100 °C에서의 염색은 온도

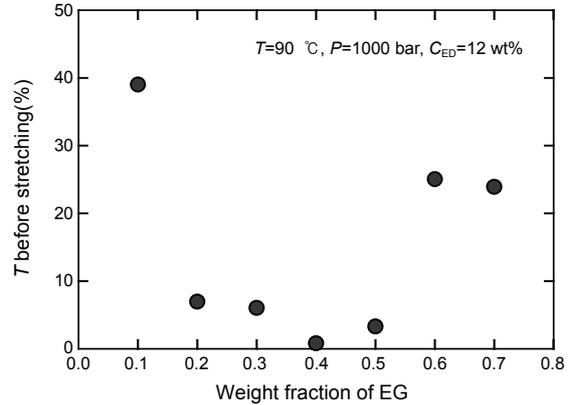


Figure 13. Dependence of transmittance before stretching on the weight fraction of ethylene glycol(EG) in the mixture of EG and dimethyl sulfoxide(DMSO). The dyeing experiment was done at the conditions: temperature of 90 °C, pressure of 1000 bar and the mixed solvent of 12 wt % with respect to CO_2 .

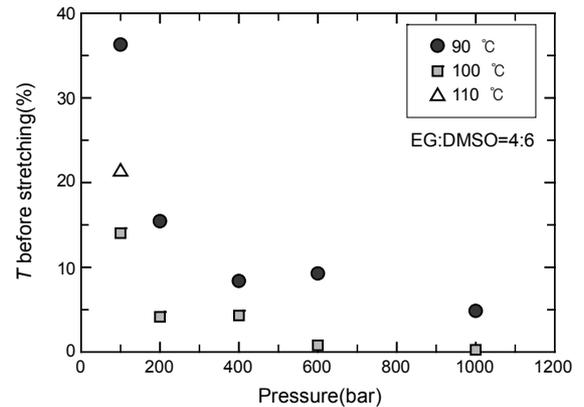


Figure 14. Transmittance before stretching a polarizing film as a function of pressure at various dyeing temperatures. Here DB22 dye was dissolved in the mixed solvent with the composition of EG:DMSO=4:6.

90 °C에서의 것보다 전반적으로 더 낮은 투과도를 보여 주었다. 특히 주목할 만한 것은 온도 100 °C, 압력 200 bar 조건에서 연신 전 투과도가 5%가 얻어졌고, 이것은 편광필름을 만들 수 있는 충분한 수준의 염색이며, 단순히 DMSO의 첨가로 인하여 염색 최적 압력을 600에서 200 bar까지 낮출 수 있었다. 만일 온도를 더 높이면 최적 압력이 100 bar까지도 낮출 수 있는가를 알기 위하여 110 °C, 100 bar에서 추가 실험한 결과, 투과도가 22%로 얻어져 오히려 더 나쁜 결과가 얻어졌고, 이러한 실험 결과는 Figure 14에서 삼각형 심볼로 표시하였다. 그러므로 현재로써는 EG:DMSO=4 : 6 조성에서 압력 200 bar 정도가 최대 낮출 수 있는 염색공정 압력으로 여겨진다.

초임계 탄산가스/혼합용매(EG:DMSO=4:6) 조건하에서 얻어진 다양한 연신 전 투과도 T 의 PVA 편광필름들을 500% 연신한 후 측정된 편광효율, PE와 평균 투과도(single piece transmittance), T_{sp} 를 도사한 것이 Figure 15이다. 앞의 Figure 12에서 실시한 것처럼 PE와 T_{sp} 를 T 의 함수로 분석하여 아래와 같은 관계식을 얻었고 이들을 Figure 15에서는 실선으로 표시하였다.

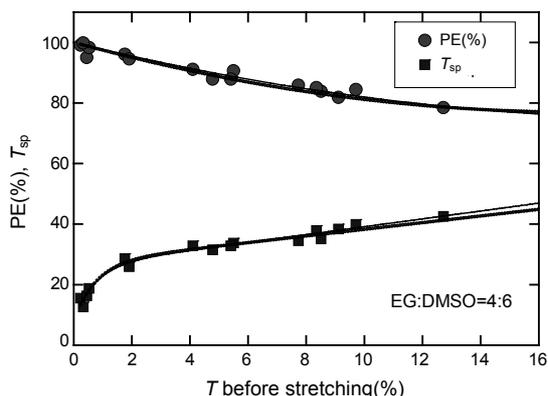


Figure 15. Single piece transmittance, T_{sp} , and polarizing efficiency, PE, vs transmittance before stretching the polarizing film dyed with DB22. Experiment conditions : stretching ratio=500%, weight fraction of EG=0.4, $C_{Dye/ED}$ =0.9 wt%, C_{ED/CO_2} ~ 12 wt%, dyeing time=120 min.

$$PE(\%) \cong 100 - 2.26T + 0.0454 T^2 \quad (8)$$

$$T_{sp} \cong 8.20 + 1.30T + 17.9(1 - \exp(-1.35T)) \quad (9)$$

위의 식들과 동시에 EG만을 분산제로 사용하여 얻은 관계식들인 식 (6)과 식 (7)들도 Figure 15에 점선으로 함께 표시하여 상호 비교하여 본 결과, 실선과 점선의 관계식은 실질적으로 거의 겹치는 것으로 나타났다. 이와 같은 실험 결과를 토대로 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다. 연신 전 투과도와 편광특성들 사이의 관계식은 주로 염료의 화학구조에만 의존하는 특성이지만, 염료의 염색 공정 조건(예로써, 용매, 온도 및 압력 등)에는 거의 영향을 받지 않는다는 사실이다.

타 염료와의 비교. 최근에 Chang 등이 발표한 이색성 염료에 관한 논문에서 따르면¹⁴ 그들이 직접 합성한 이색성 염료를 가운데 하나인 Dye 1(해당 논문에서의 코드명)을 수용액에서 염색된 편광필름의 광학특성은 T_{sp} =42.6%, PE=99.1%로 보고하였다. 이들의 광학특성 값은 본 연구의 DB22의 광학특성보다 매우 우수하게 나타났고, 그 차이의 원인 분석을 하여 본 결과, 첫째로 Chang 등이 사용한 PVA 고분자는 Kuraray사의 DP=2400, 검화도=99.9%로 본 연구의 PVA(DP=1850, 검화도=98%)보다 기본 물성인 분자량과 검화도가 높아 높은 연신비(600% 정도)의 필름 제조가 가능하다는 것이다. 참고로 본 실험에 사용된 PVA 경우에는 600% 연신은 거의 불가능하였다. 일반적으로 100% 추가 연신에 평균 투과도 T_{sp} 가 3% 정도, 95% 대의 PE는 2~3% 정도 향상된다는 것은 이미 앞에서 언급한 바 있다. 둘째로 Chang 등이 합성한 이색성 염료 Dye 1의 장축과 단축이 비 값인 aspect ratio (=l/d)는 2.7로^{13,14} 본 연구에서 사용한 DB22의 aspect ratio(대략 계산으로 2 정도 예상)보다 우수하여 높은 광학특성을 나타낼 것으로 생각되어진다. 이색성 염료 관점에서 문제 해결책은 aspect ratio가 크며 몰흡광계수가 상대적으로 작다면 편광효율과 투과도를 동시에 높일 수 있을 것으로 사료된다. Aspect ratio의 관점에서 1차적으로 살펴보면, 현재 검정색의 직접 염료로써 direct black 4, direct black 19 또는 direct black 38 등이 DB22 보다 우수한 이색성 염료일 것으로 예상된다.

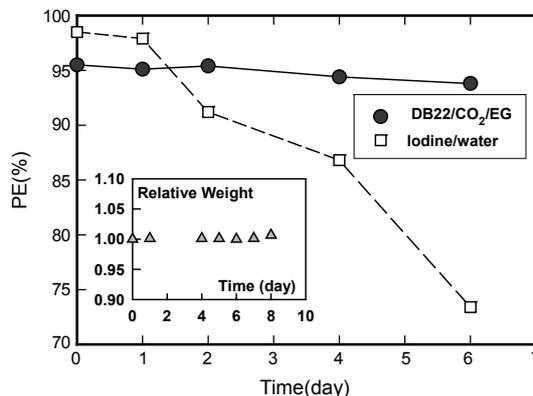


Figure 16. Durability comparison of polarizing PVA films of two kinds in terms of polarizing efficiency. Here one was dyed with dichroic dye of DB22 in supercritical fluid system and the other with iodine complex in water system. The inserted graph has shown us no change of relative weight of DB22 dye after keeping for 8 days at 50 °C oven.

내구성 측정. Figure 16은 초임계 이산화탄소/혼합용매 계에서 DB22로 염색된 PVA 필름과 요오드의 수용액 상에서 염색된 PVA 필름을 50 °C 상대 습도 90%의 밀폐 용기 안에서 6일 동안 방치하여 필름의 광학적 특성의 변화를 측정할 결과이다. 요오드로 염색된 필름은 6일 방치 후, 편광효율이 30% 이상 낮아졌으나 초임계 유체 내에서 DB22로 염색된 필름은 단지 1.3%만 낮아졌다. 비교를 위하여 순수 DB22 염료를 같은 온도 50 °C로 유지되는 오븐 속에서 8일간 유지하면서 무게 변화를 측정할 결과를 삽입그림으로 보여주었으며, 그 결과 이색성 유기염료의 자체 승화성은 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 편광효율의 1.3% 감소는 염료의 승화 때문이 아니라, 고분자 사슬의 배향이 시간에 따라 일부 풀리면서 나타나는 현상으로 생각되어진다. 최종적으로 DB22로 염색된 필름의 내구성이 요오드로 염색된 필름의 내구성에 비해 매우 우수한 것을 알 수 있었고, 이러한 사실은 이미 논문에 보고된 것처럼¹⁴ 염색에 사용된 이색성 염료는 승화성이 거의 없음에 기인된다는 것을 확인할 수 있었다.

결론

현재 상용화되어 있는 PVA/요오드계 편광필름은 초기 편광특성이 우수한 장점이 있으나 요오드 자체의 높은 승화성 때문에 높은 온도와 습도에서 장시간 방치하는 경우 편광특성이 떨어져 내구성에 커다란 문제점을 가지고 있다. 또한 현재 요오드계 편광필름 제조 시에는 다량의 요오드계 수용액을 사용하므로 염색 공정은 환경오염의 문제를 야기시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 (i) 요오드 대신 승화성이 전혀 없는 이색성 유기염료로 대체하고 (ii) 염색 공정의 용매계로 물 대신 초임계 탄산가스/유기용매 상을 이용하여 PVA 필름을 염색시킬 때 편광필름으로 요구되는 광학특성을 가질 수 있는지 여부와 이색성 염료의 내구성을 조사하여 보았다.

따라서 PVA 필름의 염색 시스템은 초임계 이산화탄소/유기용매 분산제/염료계로 구성하였으며 (i) 이색성 염료로는 direct black 22(DB22)를 (ii) 유기용매 분산제로는 순수 ethylene glycol(EG) 또는 EG와 dimethyl sulfoxide(DMSO)의 무게비가 4 : 6인 혼합용매 등이 각각 시

도되었다. 초임계 유체 상에서도 투과도 1% 미만의 수준까지 필름 염색이 가능하였으며, 이때 최적 공정 조건으로는 순수 EG 조건에서는 염색 온도 87 ± 3 °C, 압력 600 ± 200 bar로 나타났으나, 초임계 유체 상에서 염료의 분산제로 혼합용매(EG:DMSO=4:6)를 사용할 경우 염색 압력이 200 bar 수준까지 낮출 수 있다는 사실을 알았다.

이색성 염료 DB22로 염색된 편광필름의 최적 광학특성은 연신 전 투과도 ~3% 영역에서 $PE \approx 94\%$, $T_{SP} \approx 30\%$ 로 얻어졌고, 특히 평균 투과도 T_{SP} 는 산업계 요구치인 40%에는 다소 미치지 못하는 수준으로 나타났다. 그러나 초임계 이산화탄소/유기분산제/DB22계에서의 염색은 기존의 요오드 수용액에서의 염색에 비해 열과 습도에 대한 내구성이 수십배 향상되었고, 이색성 염료의 사용량 및 폐수 발생량도 대폭적으로 줄일 수 있었다.

앞으로 편광필름의 광학특성 향상은 두 가지 관점에서 진행시킬 수 있겠다. 첫째로 PVA 고분자의 분자량 및 검화도를 증가시키는 방향과 두 번째로는 염료의 이색성과 용해도를 향상시키는 방향으로 추진되어야 할 것이다. 예로써 DB22보다 aspect ratio가 우수한 염료로, 직접 염료 형태 대신 분산 염료 형태로의 대체도 좋은 개선책일 것이다. 물론 초임계 상태에서의 염색 공정 압력을 현재 얻어진 최저 압력인 200 bar를 100 bar 이하로 낮추기 위한 분산제 조성 연구도 관심을 갖고 진행할 주제임을 밝혀둔다.

감사의 글: 본 연구는 금오공과대학교 2009년도 교내 학술연구비 지원 사업으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. A. Finch, *Poly(vinyl alcohol): Developments*, John Wiley, New York, 1992.
2. J. P. Kim and D. H. Song, *Polym. Sci. Technol. (Korea)*, **15**, 31 (2004).
3. E. J. Shim, W. S. Lyoo, and Y. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 1143 (2008).
4. 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).
5. Y. Dirix, T. A. Tervoort, and C. Bastiaansen, *Macromolecules*, **28**, 486 (1995).
6. Y. Dirix, T. A. Tervoort, and C. Bastiaansen, *Macromolecules*, **30**, 2175 (1997).
7. E. Beekman, C. Kocher, A. Kokil, S. Zimmermann, and C. Weder, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1235 (2002).
8. S. E. Han and I. S. Hwang, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **40**, 1363 (2002).
9. 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).
10. S. Y. Oh and D. Y. Shin, *J. Korean Ind. Chem.*, **11**, 426 (2000).
11. S. Y. Oh, J. H. Oh, and D. Y. Shin, *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **39**, 411 (2001).
12. D. H. Song, H. Y. Yoo, and J. P. Kim, *Dyes and Pigments*, **75**, 727 (2007).
13. D. H. Song and J. P. Kim, *Dyes and Pigments*, **80**, 219 (2007).
14. J. B. Chang, J. H. Hwang, J. S. Park, and J. P. Kim, *Dyes and Pigments*, **88**, 366 (2011).
15. E. Schollmeyer, D. Knittel, H.-J. Buschmann, G. M. Schneider, and K. Poulakis, DE3906724 (*Deutsches Textilforschungszentrum*, Germany; 1990).
16. D. Knittel, W. Saus, and E. Schollmeyer, *J. Text. Inst.*, **84**, 534 (1993).
17. E. Bach, E. Cleve, and E. Schollmeyer, *Rev. Prog. Color*, **32**, 88 (2002).
18. M. Rita D. Giorgi, E. Cadoni, D. Maricca, and A. Piras, *Dyes and Pigments*, **45**, 75 (2000).
19. S. Sicardi, L. Manna, and M. Banchemo, *J. Supercrit. Fluids*, **17**, 187 (2000).
20. P. Bao and J. Dai, *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 838 (2005).
21. O. S. Fleming, S. G. Kazarian, E. Bach, and E. Schollmeyer, *Polymer*, **46**, 2943 (2005).
22. A. Ferri, M. Banchemo, and S. Sicardi, *J. Supercrit. Fluids*, **37**, 107 (2006).
23. M. van der Kraan, M. V. Fernandez Cid, G. F. Woerlee, W. J. T. Veugelers, and G. J. Witkamp, *J. Supercrit. Fluids*, **40**, 470 (2007).
24. S. B. Park, *Development of Advanced Optical Polymers for Next Generation Display*, Korea Institute for Advancement of Technology, 2005.
25. D. W. Ovenall, *Macromolecules*, **17**, 1458 (1984).
26. C. F. Kirby and M. A. McHugh, *Chem. Rev.*, **99**, 565 (1999).
27. L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th ed., Wiley, New York, p 411 (2005).