

UV 흡수 moiety를 갖는 이색성 아조염료를 사용한 편광필름의 제조와 편광특성

오세용[†] · 오종환 · 신동윤

서강대학교 화학공학과
(2000년 9월 27일 접수, 2001년 5월 29일 채택)

Preparation and Polarization Characteristics of Polarizing Film using a Dichroic Azo Dye with UV Absorbing Moiety

Se Young Oh[†], Jong Hwan Oh and Dong Yoon Shin

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea
(Received 27 September 2000; accepted 29 May 2001)

요 약

UV 흡수 moiety를 갖는 이색성 아조염료를 합성한 후, 염착공정에 의해 poly(vinyl alcohol), PVA-dye 편광필름을 제조하였다. UV 흡수 염료를 가지고 제조한 PVA 착체의 UV-Visible 스펙트럼은 556 nm에서 염료 발색단에 해당되는 흡수 peak를 나타내었다. 본 연구에서 제조한 편광필름은 99.5%의 높은 편광효율과 40.5%의 투과도를 나타내었다. 특히 UV-B 영역에 대한 UV 차단 효과는 뛰어났다. PVA-UV 흡수 염료계 편광필름의 열과 습도에 대한 내구성은 일반적으로 사용되는 PVA-I₂ 편광필름에 비해 우수하였다.

Abstract – A novel dichroic azo dye having UV absorbing moiety was synthesized and then poly(vinyl alcohol), PVA-dye polarizing film was prepared by dyeing process. The UV-Visible spectrum of PVA complex prepared with a UV absorbing dye showed absorption band corresponding to dye chromophore at 556 nm. The prepared polarizing film exhibited a high polarization efficiency of 99.5% and a good transmittance of 40.5%. Especially, UV shielding effect for UV-B range was excellent. The heat and humidity resistance of PVA-UV absorbing dye polarizing film was higher than that of a conventional PVA-I₂ polarizing film.

Key words: UV Absorbing Dye, PVA-Dye Polarizing Film, Polarization Efficiency, Transmittance, UV Shielding Effect

1. 서 론

21세기 정보화 시대를 맞이하여 기하급수적으로 발전하고 있는 평판 표시소자 중에서 액정 표시소자는 노트북 PC 뿐만 아니라 모니터 및 멀티미디어, 자동차용 AV 시스템 등 그 용도가 다양해지면서 많은 관심을 모으고 있다. 이에 따른 LCD 관련 부품 및 소재의 성능 향상이 요구되면서 그 중요성 또한 강조되고 있다. 또한 LCD의 가장 중요한 개선점으로 주목되어지는 고품질 편광필름의 개발이 필수적으로 수반되어야 할 것으로 생각된다[1].

기존의 편광필름은 poly(vinyl alcohol)(PVA) 필름을 연신 전 또는 후에 요오드 화합물을 염착시켜 사용되어 왔지만 이와 같은 방법으로 제조된 편광필름은 모든 가시광선 영역(370-700 nm)에서 일정한 흡광도를 나타내어 뛰어난 투과도와 편광특성을 가짐에도 불구하고 요오드 분자의 높은 승화성 때문에 고온에서 장시간 방치할 경우 편광특성과 편

광필름 자체의 내구성이 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 편광필름의 양면에 보호필름을 사용하는 방법이 보고되었지만 편광필름 자체의 내구성 향상이 이루어지지 못하는 단점과 제조공정의 복잡 및 물리적 특성의 저하 등 새로운 문제점이 여전히 남아 있다[2-6]. 요오드를 사용하여 제조하는 편광필름의 열과 습도에 대한 열악한 단점을 개선하기 위하여 요오드 대신 이색성 직접염료를 사용하여 편광필름을 제조하는 방법이 최근 널리 사용되고 있다[7, 8]. 이색성 염료를 사용하여 제조한 편광필름의 경우 초기 단계에서는 요오드를 사용한 경우 만큼 편광특성이 뛰어나지 못했지만 최근에는 편광특성 또한 향상되었다는 연구결과들이 보고되고 있다[9]. 또한 편광필름의 응용에 있어서 높은 편광효율과 내구성 뿐만 아니라 광화학 반응에 대한 내구성 및 자외선 차단과 같은 기능성 향상에 대한 요구 또한 높아지고 있다[10-13].

따라서 본 연구에서는 이색성이 높은 benzothiazole계 이색성 아조염료의 말단에 UV 차단 moiety를 도입한 새로운 염료를 합성한 후 염착공정에 의해 편광필름을 제조하여 편광특성, 내구성 및 UV 차단 효과에 관하여 검토하였다.

[†]E-mail: syoh@ccs.sogang.ac.kr

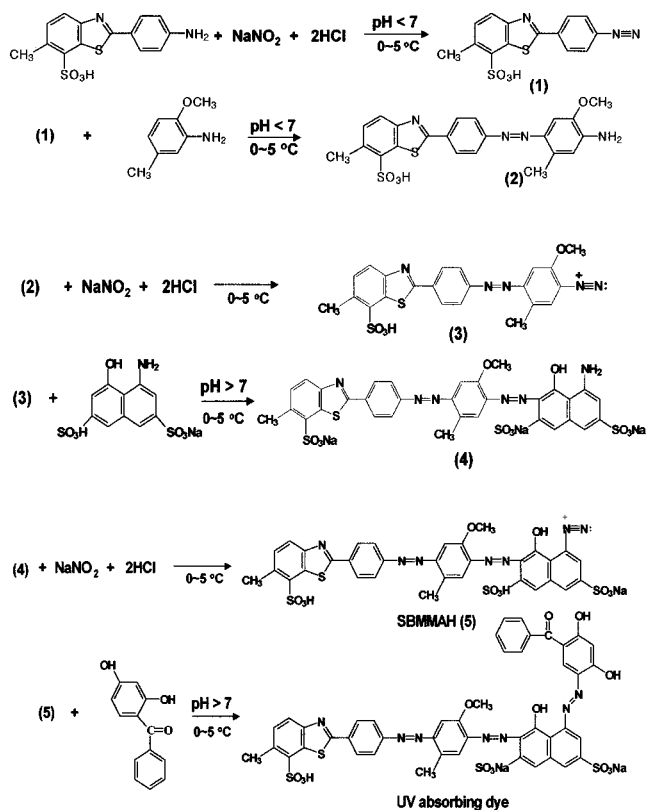
2. 실험

2-1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용한 PVA는 Polyscience Inc.으로부터 구입한 수평균 분자량 78,000과 133,000(saponification: 99.7%)의 고분자를 사용하였다. 이색성 염료의 합성에 사용한 2-(*p*-aminophenyl)-6-methylbenzothiazole, 2-methoxy-5-methylaniline(*p*-cresidine), 2,4-dihydroxybenzophenone, 1,3-dihydroxybenzophenone(resorcinol)은 Aldrich사에서, 1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonic acid monosodium salt(H-acid), NaNO₂, sulfamic acid는 TCI에서 구입하여 정제과정 없이 사용하였다. 편광필름 제조에 사용한 Na₂SO₄와 boric acid는 Aldrich사에서 구입하여 그대로 사용하였다. 2-(*p*-aminophenyl)-6-methylbenzothiazole-7-sulfonic acid는 2-(*p*-aminophenyl)-6-methyl-benzothiazole과 H₂SO₄를 180 °C에서 24시간 동안 sulfonation 반응으로 합성하여 사용하였다.

2-2. UV 흡수 moiety를 갖는 이색성 아조염료의 합성

UV 흡수 moiety가 도입된 이색성 아조염료의 합성은 Scheme 1에 나타낸 바와 같은 두 단계의 디아조화 반응으로 제조하였고, 자세한 내용은 다음과 같다. 2-(*p*-aminophenyl)-6-methylbenzothiazole-7-sulfonic acid 3.2 g(10 mmol)을 NaOH 수용액(50 ml, 0.21 N)에 넣은 후 1시간 동안 교반시킨다. 이 용액에 35 wt% HCl 수용액 4 ml를 첨가하고 반응온도를 0-5 °C로 유지하면서 NaNO₂ 수용액(11 ml, 1 mol/l)을 적하시킨 후 2시간 동안 디아조화 반응을 행한다. 반응에 참여하지 않은 과량의 sodium nitrite를 제거하기 위하여 소량의 sulfamic acid를 첨가한다. 이 디아조늄염 용액을 *p*-cresidine 1.37 g(10 mmol)을 녹인 HCl 수용액(50 ml, 0.2 N)에 적하시키면서 동일한 온도에서 2시간 동안 반응시킨다. 반응종료 후 반응액을 여과시키고 염산 수용액으로 수차례 세척한 후 70 °C에서 24시간 진공건조시켜 중간체 염료 (2)를 얻었다(수율: 75%, 20 g).



Scheme 1.

이 중간체 염료 9.36 g(20 mmol)을 NaOH 수용액(200 ml, 0.1 N)에 넣고 상온에서 1시간 동안 교반시킨다. 이 용액에 NaNO₂(1.5 g, 22 mmol)를 첨가하고 온도를 0-5 °C로 낮춘 후 17.5 wt% HCl 수용액 16 ml에 반응액을 넣고 3시간 동안 디아조화 반응을 시킨다. 과량의 sodium nitrite를 제거하기 위하여 소량의 sulfamic acid를 첨가한다. 이 디아조늄염 용액을 H-acid 6.88 g(20 mmol)과 Na₂CO₃ 1 g(10 mmol)이 함유된 NaOH 수용액(200 ml, 0.12 N)에 적하시키면서 12시간 동안 반응시킨다. 이 반응이 종료될 때까지 10 wt% NaOH 수용액을 사용하여 반응용액의 pH를 8-9로 유지시킨다. 반응종료 후 80 °C에서 NaCl을 사용하여 염석(salting out)시킨 후 70 °C에서 석출된 염료를 여과시킨다. NaCl 포화 수용액으로 수차례 세척시킨 후 70 °C에서 24시간 진공건조시켜 SBMMAH 염료를 얻었다(수율 85%, 11.66g). 위에서 합성한 SBMMAH 8.2 g을 넣은 후 DI water 100 ml에 10 wt% NaOH 수용액을 일정량 첨가하면서 완전히 용해시켜 상온에서 1시간 동안 혼합시킨다. 이 용액에 NaNO₂ 0.8 g을 넣고 반응온도를 0-10 °C로 유지시킨 후 35 wt% HCl 10 ml를 적하시켜 2시간 동안 디아조화 반응을 행한다. 반응종료 후 과량의 아질산염을 제거하기 위하여 sulfamic acid를 소량 첨가한다. 2,4-dihydroxybenzophenone 2.2 g과 NaOH 5 g을 DI water 100 ml에 녹이고 이 용액에 앞에서 제조한 diazo 용액을 적하시킨 후 반응용액을 pH 8.0-9.0으로 유지하면서 0-10 °C에서 2시간 동안 coupling 반응을 행한다. 이 반응용액에 NaCl을 넣고 염석시킨 후 석출된 물질을 여과시킨다. 10 wt% NaCl 수용액으로 세척한 후 24시간 동안 진공건조시켜 파란색의 UV 흡수 moiety를 갖는 SBMMAH 이색성 아조염료를 얻었다(수율 67%, 6.91 g). 합성한 중간체 염료 및 최종 이색성 아조염료의 정량·정성분석은 ¹H, ¹³C-NMR, FT-IR과 HPLC 분광학 장치를 사용하여 행하였다.

2-3. PVA-dye 편광필름 제조

PVA 고분자 필름은 캐스팅에 의해 제조하였고, 필름 두께는 50 μm 정도로 조절하였다. PVA 필름 두께의 측정은 α-step profiler(TENKO P-10)로 측정하였다. 염색의 온도 40 °C에서 UV 흡수 moiety를 갖는 SBMMAH 염료(0.3 wt%)와 Na₂SO₄(1 wt%)를 용해시킨 다음 PVA 필름을 넣고 반응시간을 달리하면서 염착시켜 편광필름을 제조하였다. PVA 필름의 연신은 본 연구실에서 제작한 연신기를 사용하여 3 wt% boric acid 수용액에서 1축 방향으로 행하였다. 이와 같이 제조한 PVA-dye 편광필름은 물로 수차례 세척시킨 다음 40 °C에서 5시간 동안 진공건조시켰다.

2-4. 편광효율 및 UV 차단 특성

PVA 편광필름의 편광특성은 일반적으로 host 물질인 고분자의 연신 전 또는 후에 guest 물질인 요오드 또는 염료 분자가 한 방향으로 착체되면서 일정한 방향으로 진동하는 전자기파를 흡수하게 되어 나타난다 [14]. 본 연구에서 제조한 PVA-dye 편광필름의 편광효율 및 투과도는 UV-Visible 스펙트럼을 측정하여 구하였다. 편광효율은 아래의 식을 사용하여 계산하였다.

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

이 식에서 PE는 편광효율을 나타내고, T_{||}, T_⊥은 각각 두 장의 필름을 평행 또는 수직하게 놓았을 때의 투과도 값을 의미한다. 이때 사용된 투과도 값은 가시광 영역(400-800 nm)에서 최대 흡수파장의 투과도를 사용하였다.

특히 UV 흡수 moiety를 갖는 SBMMAH 이색성 염료로 착체된 PVA 편광필름과 UV 흡수 기능을 갖는 저분자 resorcinol 화합물과 SBMMAH 염료와의 혼합물로 착체된 PVA 편광필름의 UV 차단효과는 UV-Visible

스펙트럼으로 분석하였다. PVA 필름의 연신율은 아래의 식에 의해 구하였다[15, 16].

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100$$

이 식에서 l_0 , l 은 각각 연신 전 후 PVA 필름의 길이를 나타낸다.

2.5. 내구성 측정

편광필름의 열처리와 습도에 대한 내구성 측정을 위하여 항온·항습기를 사용하여 온도 90 °C, 상대습도 85%에서 일정시간(100시간 이상) 동안 방치한 후 편광필름의 단판 투과도와 편광효율의 변화를 조사하였다. 특히 UV 흡수 moiety를 갖는 SBMMAH 이색성 아조염료로 착체된 PVA 편광필름과 UV 흡수 기능을 갖는 저분자 resorcinol을 배합한 편광필름으로 위와 같은 실험을 행한 후 열처리에 따른 UV 차단특성의 내구성에 관하여도 검토하였다.

2.6. 기기분석

^1H , ^{13}C -NMR 측정은 TMS(tetramethyl silane)이 포함된 DMSO(dimethyl sulfoxide)- d_6 와 CDCl_3 를 용매로 사용하여 FT-NMR 분광기(Varian Gemini 500 MHz)로 행하였고, FT-IR 스펙트럼은 IR 분광기(MIDAC Prospect)를 사용하여 압엽 기판 및 KBr pellet 형태로 측정하여 얻었다. UV-Visible 측정은 UV/VIS/NIR 분광기(JASCO UV-570)를 사용하였다. ISCO ODS 칼럼과 V4 UV 검출기를 갖춘 HPLC 장치(JASCO 807-IT)로 단량체의 정량 및 정성 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. UV 흡수 moiety를 갖는 SBMMAH 아조염료의 구조

본 연구에서 합성한 UV 흡수 moiety를 갖는 SBMMAH 염료의 구조는 FT-IR 및 UV-Visible 분광학 장치로 조사하였다. UV 흡수 moiety를 갖는 SBMMAH 파란색 염료의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 염료 분자의 조색단으로 도입된 Ar-OH, Ar-NH₂, 메톡시 또는 메틸기, 케톤기와 술폰기에 해당되는 peak가 3,450 cm^{-1} , 2,900 cm^{-1} , 1,600 cm^{-1} 와 1,206 cm^{-1} 에 나타나는 것으로 보아 SBMMAH 염료가 합성된 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2는 UV 흡수 moiety를 갖는 SBMMAH 염료의 UV-Visible 스펙트럼이다. 벤젠고리의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당되는 peak와 아조기의 공액 이중결합에 해당되는 피크가 285 nm와 590 nm에 각각

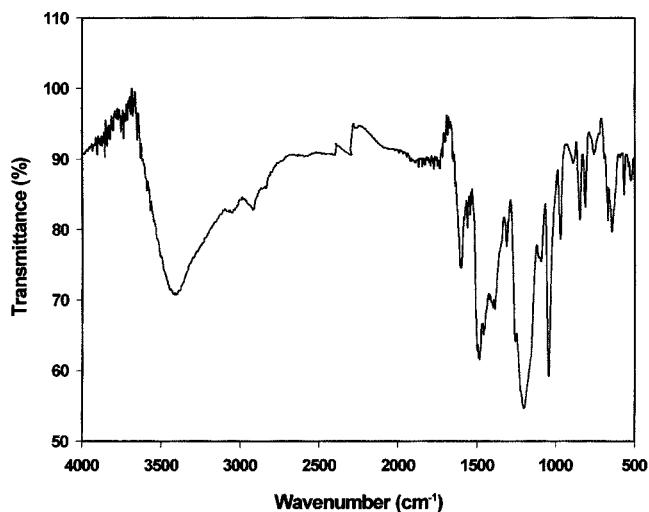


Fig. 1. FT-IR spectrum of SBMMAH dye with UV absorbing moiety.

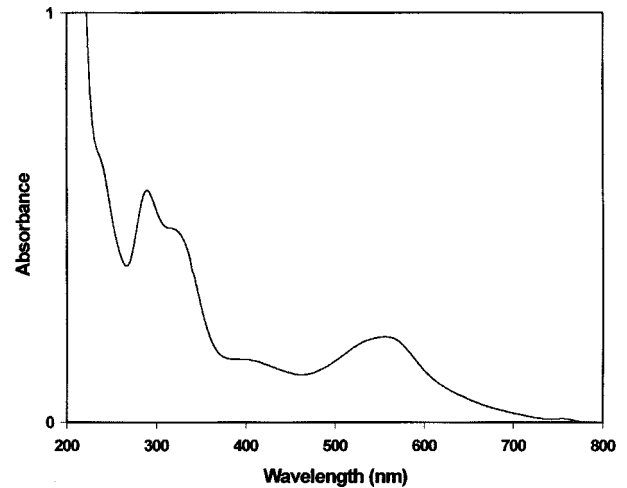


Fig. 2. UV-Visible spectrum of SBMMAH dye with UV absorbing moiety.

나타났다. 유기 염료 분자는 발색의 원인이 되는 발색단과 색의 심색효과와 염착성을 부여하는 조색단으로 구성되어 있으며 특히 공액 이중결합의 길이와 평면성이 증가할수록 흡수파장이 장파장으로 이동된다[17, 18]. 본 연구에서 합성한 SBMMAH 염료는 비교적 공액 이중결합의 길이가 길고 전자주개 성질을 갖는 메톡시기 또는 메틸기의 영향으로 UV-Visible의 λ_{max} 값이 600 nm의 장파장 영역에서 나타나며 결과적으로 파란색에 해당되는 색을 나타내었다.

3.2. PVA-dye 편광필름의 편광효율 및 UV 차단 특성

SBMMAH, UV 흡수 moiety를 갖는 SBMMAH 염료와 저분자 UV 차단제인 resorcinol과 SBMMAH를 배합한 염료로 각각 PVA 고분자에 착체반응을 통하여 편광필름을 제조한 후 UV-Visible 스펙트럼 측정으로 UV 차단특성을 평가하였다. Fig. 3에 이 결과를 도시하였다. SBMMAH 염료 분자 단독으로 착체된 PVA 편광필름은 300 nm 전후에서 32%의 높은 투과율을 나타내는 반면, UV 흡수 moiety를 갖는 SBMMAH 또는 저분자 UV 차단제 resorcinol을 사용하여 염착된 PVA 편광필름은 5%의 매우 낮은 투과율을 나타내었다. 특히 SBMMAH의 말단에 UV 흡수 moiety가 도입된 염료 분자에 의해 착체된 PVA 편광필름은 300-350

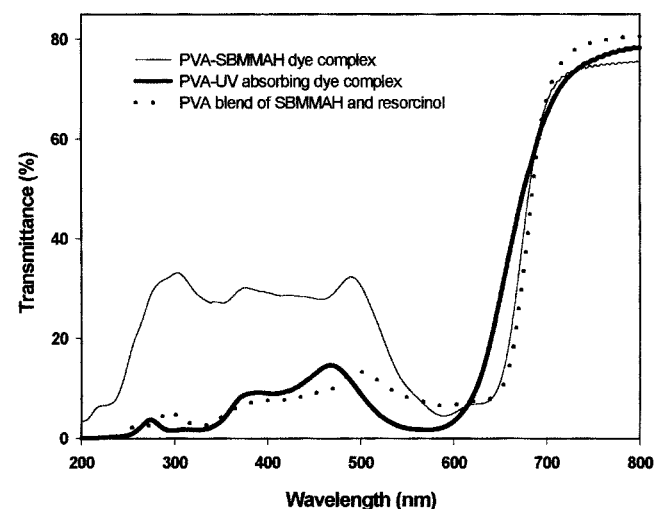


Fig. 3. UV shielding effects of PVA-dye polarizing films.

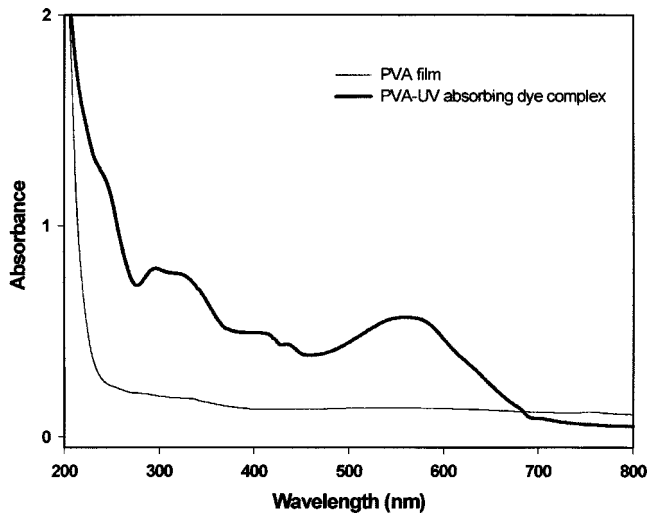


Fig. 4. UV-Visible spectrum of PVA-UV absorbing dye polarizing film.

nm 영역에서 뛰어난 UV 차단 특성을 보였으며, 저분자 UV 차단제로 착체된 것에 비하여 화학적으로 SBMMAH 염료 분자의 말단기에 결합되어 있기 때문에 열처리에 따른 UV 차단 특성의 내구성이 뛰어날 것으로 기대된다.

Fig. 4에 UV 흡수 moiety를 갖는 SBMMAH 염료를 PVA 고분자에 염착 전과 후의 UV-Visible 스펙트럼을 나타내었다. 염료 분자에 의해 염착반응이 진행되기 전 PVA 고분자는 가시광 영역에서 흡수 peak가 존재하지 않다가 염착반응 후에는 흡수 peak가 나타나게 된다. 이와 같은 결과로부터 염료 분자가 PVA 고분자 매트릭스 내에 착체된 것을 알 수 있으며 따라서 가시광 영역에서 일정한 방향의 전자기파 흡수에 의해 편광특성을 가지게 된다.

LCD에 사용되는 편광필름은 연신축 방향이 편광필름의 흡수축이 되며, 가장 중요한 특성은 투과율과 편광효율이다. 광원에서 나오는 빛은 부분 편광된 빛으로 편광필름의 투과축 방향에 따라 투과율이 다르므로 직교 및 평행 투과율을 측정하여 평균값으로 평가된다[19]. Fig. 5에 염료의 농도 0.3 wt%, 염착매 1 wt%의 Na_2SO_4 를 사용하여 500%로 연신한 PVA 필름에 염착시킨 편광필름의 편광효율 및 투과도를 나타내었다. 염착시간에 따라 편광필름의 편광효율은 증가하였고 투과도는 감소하였다. UV 흡수 moiety를 갖는 SBMMAH로 염착시킨 편광필름의

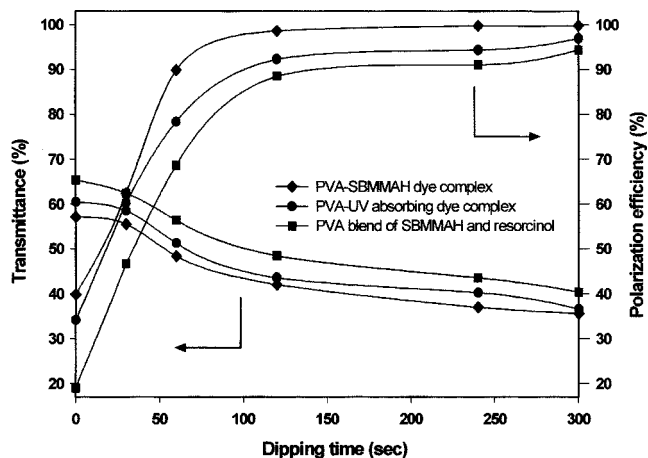


Fig. 5. The effects of dipping time on the transmittance and polarization efficiency of PVA-dye polarizing films.

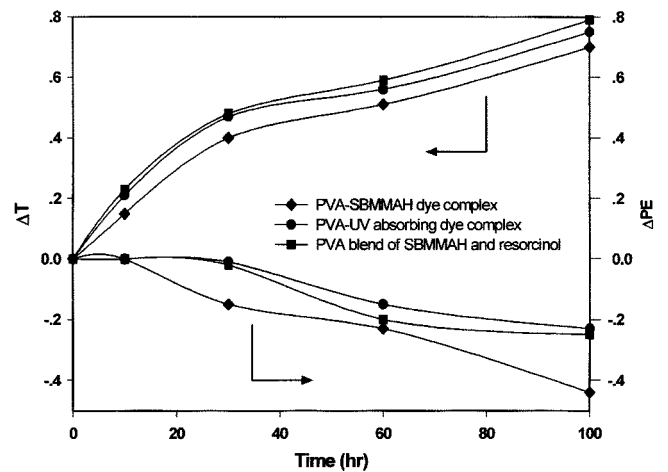


Fig. 6. Heat resistance of PVA-dye polarizing films at 100 °C for 100 hr.

효율은 SBMMAH 단독으로 염착시킨 편광필름에 비해 낮았지만 300 초 dipping 후 편광효율 98%와 투과도 40% 전후의 뛰어난 특성을 나타내어 LCD 편광필름으로의 활용가능성을 보였다. 한편 SBMMAH 염료와 저분자 UV 차단제인 resorcinol을 배합하여 염착시킨 편광필름의 경우 UV 차단특성은 비교적 뛰어났지만 편광효율이 매우 낮아 응용 가능성이 떨어졌다.

3-3. 내구성

기존에 일반적으로 사용되어온 PVA- I_2 계 편광필름은 요오드의 높은 승화성 때문에 열처리에 따라 편광효율이 크게 감소한다[20-24]. 본 연구에서 제조한 PVA-dye계 편광필름의 내구성을 검토한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. PVA- I_2 계 편광필름의 경우 100 °C에서 100시간 방치한 후 편광효율이 40% 감소하였지만 염료 분자에 의해 착체된 PVA-SBMMAH계 편광필름의 경우 편광효율의 변화가 거의 없었다. 특히 UV 흡수 moiety를 갖는 SBMMAH에 의해 착체된 편광필름의 내구성은 매우 뛰어났다. PVA- I_2 계 편광필름은 고분자 내에 I_3^- 또는 I_5^- 라는 형태로 폴리요오드가 착체되어 있고 이 폴리요오드는 높은 온도에서 쉽게 탈리되어 편광효율이 크게 감소하게 된다. PVA-SBMMAH계 편광필름은 거대 분자인 염료분자가 PVA 고분자 내에 수소결합 또는 van der Waals 결합으로 착체되어 있으며 결과적으로 분자크기가 큰 염료 분자가 고

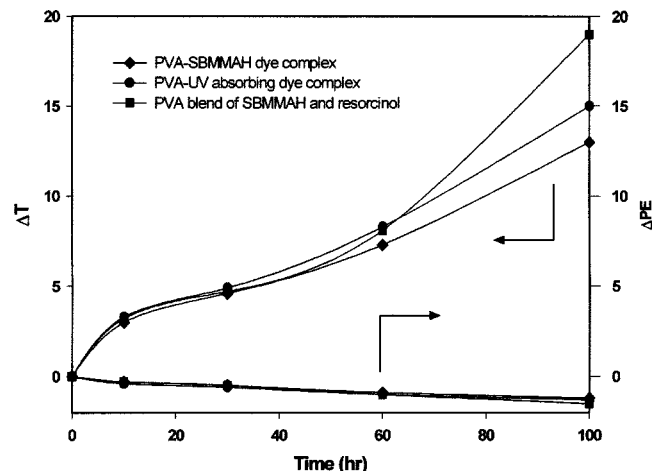


Fig. 7. Heat and humidity resistance of PVA-dye polarizing films at 90 °C and RH 85% for 100 hr.

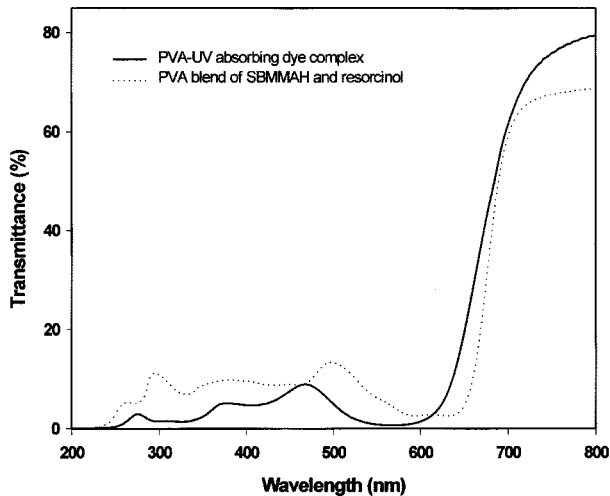


Fig. 8. Durability of PVA-UV absorbing dye polarizing film for UV shielding characteristic at 130 °C for 50 hr.

분자와 강하게 상호작용을 하기 때문에 열처리에 따른 내구성이 향상된 것으로 생각된다[25-29]. 특히 UV 흡수 moiety를 갖는 SBMMAH에 의해 착체된 편광필름의 경우 SBMMAH 염료에 비해 분자량이 증가함에 따라 열처리에 대한 내구성이 더욱 좋아진 것으로 사료된다.

Fig. 7은 90 °C 온도와 상대습도 85% 하에서 각기 제조한 편광필름을 100시간 동안 방치하면서 편광필름의 편광효율과 투과도의 변화를 도시한 것이다. PVA-I₂계 편광필름의 경우 높은 습도에서 PVA 고분자의 낮은 저항성 때문에 요오드 분자의 승화가 촉진되어 50시간 동안 방치에서 편광효율의 감소율이 50%를 넘게 된다. UV 흡수 moiety를 갖는 SBMMAH 염료 분자가 착체된 편광필름의 편광효율은 열처리에 따른 감소폭보다 감소하지만 그 감소폭이 2% 미만으로 매우 안정한 결과를 나타내었다. SBMMAH 염료 분자와 저분자 차단제인 resorcinol을 배합시켜 제조된 편광필름의 투과도는 크게 떨어지는 결과를 나타내었다.

Fig. 8은 UV 흡수 moiety를 갖는 SBMMAH 염료에 의해 착체된 편광필름의 UV 차단 특성에 대한 내구성을 검토한 결과이다. UV 흡수 moiety를 갖는 SBMMAH에 의해 착체된 편광필름은 130 °C의 열처리 후에도 300 nm 전후의 영역에서 투과도의 변화는 거의 없었다. 하지만 저분자 resorcinol과 SBMMAH 염료를 배합시켜 착체된 편광필름은 열처리 후 투과도가 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 UV 차단 기능을 갖는 저분자 moiety가 SBMMAH 염료 분자에 화학적으로 결합되어 열처리에 따른 내구성이 향상되었기 때문이라고 사료된다.

4. 결 론

UV 흡수 moiety를 갖는 이색성 아조염료를 사용하여 제조한 편광필름의 편광특성, 내구성 및 UV 차단 효과를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 파란색 이색성 아조염료인 SBMMAH 분자의 말단에 UV 흡수 성질을 갖는 benzophenone을 디아조반응에 의해 coupling시켜 UV 흡수 moiety를 갖는 이색성 아조염료를 합성하였다.

(2) UV 흡수 moiety를 갖는 SBMMAH 아조염료를 사용하여 고내구성, 고편광특성을 갖는 PVA-dye계 편광필름을 제조하였다.

(3) UV 흡수 moiety를 갖는 이색성 염료에 의해 착체된 편광필름의 투과도 및 편광효율은 염료의 농도 0.3 wt%와 염속매 Na₂SO₄의 농도 1 wt% 일 때 각각 40.5%와 99.5%의 높은 값을 나타내었다.

(4) PVA-UV 흡수 moiety를 갖는 dye계 편광필름은 280-320 nm의 UV B 영역에서 3% 미만의 낮은 투과도를 나타내어 뛰어난 UV 차단특성을 보였다.

(5) UV 흡수 moiety를 갖는 염료에 의해 제조한 편광필름은 90 °C 상대습도 85% 하에서 100시간 방치한 후에도 96%의 편광효율을 나타내었고, 특히 열처리에 따른 UV 차단 특성의 내구성 또한 뛰어났다.

감 사

본 연구는 신화오피라와 과학재단(과제번호: 1999-30800-002-1)에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Matsumoto, S., Oota, I. and Okata, H.: "Denshi Disupurei," Ohmsha, Ltd.(1995).
- Thulstrup, E. W.: "Spectroscopy with Polarized Light," Applied Science Publishers, London(1988).
- Miyasaka, K.: *Adv. Polym. Sci.*, **108**, 91(1992).
- Bastiaansen, C., Schmidt, H. W., Nishini T. and Smith, P.: *Polymer*, **34**, 3951(1993).
- Mizoguchi, R., Kobatashi, K., Shimoura, T. and Kobayashi, S.: *Display*, 201(1983).
- Oh, S. Y. and Shin, D. Y.: *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**(4), 603(1999).
- Hayashi, N., Ogino, K., Kurata, N. and Fujita, F.: *Proceeding of 1998 SID International Symposium Digest of Technical Papers*(1998).
- Toyokazu, O.: "Dye Containing Light Polarizing Film," U. S. Patent 5, 310, 509(1992).
- Oh, S. Y. and Shin, D. Y.: *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 426(2000).
- Duxbury, D. F.: *Dyes and Pigments*, **25**, 131(1994).
- Tsatsaroni, E. G. and Kehayoglou, A. H.: *Dyes and Pigments*, **28**, 123(1995).
- Kehayoglou, A. H., Tsatsaroni, E. G., Eleftheriadis, I. C., Loufakis, K. C. and Kyriazis, L. E.: *Dyes and Pigments*, **34**, 207(1997).
- Cooke, G. and Thomas, W.: *European Patent*, 0774 539 A2(1996).
- Studenov, V. I. and Tomilin, M. G.: *J. Opt. Technol.*, **66**, 6(1999).
- Driscoll, W. G. and Vaughan, W.: "Handbook of Optics," Chap. 10, McGrawHill, New York(1978).
- Standards of Electronic Industries Association of Japan; LD-201(1983).
- Zollinger, H.: "Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments," 2nd ed., VCH Publishers. Inc., New York(1991).
- Noh, B. K.: "LCD ENGINEERING," 1st ed., Sungandang, Seoul, Korea (2000).
- Peters, A. T. and Freeman, H. S.: "Modern Colorants: Synthesis and Structure," Chapman & Hall, London(1995).
- Toyokazu, O.: "Dye Containing Light Polarizing Film," U. S. Patent 5, 310, 509(1992).
- Yoriaki, M.: "Azo Compounds and Polarizing Films using the Compounds," U. S. Patent 5, 698, 682(1997).
- Konoe, M.: "Polarizing Film: Polymer Film Base Containing Substituted Anthraquinone Dichroic Dye," U. S. Patent 5, 420, 601(1993).
- Dirix, Y., Tervoort, T. A. and Bastiaansen, C.: *Macromolecules*, **28**, 2 (1995).
- Dirix, Y., Tervoort, T. A. and Bastiaansen, C.: *Macromolecules*, **30**, 7(1997).

25. Zwick, M. M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2393(1965).
26. Zwick, M. M.: *J. Polym. Sci. A-1*, **4**, 1642(1966).
27. Takamiya, H., Tanahashi, Y., Matsuyama, T., Tanigami, T., Yamaura, K. and Matsuzawa, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1807(1993).
28. Oishi, Y., Yamamoto, H. and Miyasaka, K.: *Polymer*, **19**, 1261(1987).
29. Khan, Ir. G. and Bobrov, Y. A.: "Dichroic Light Polarizer," U. S. Patent 6, 049, 428(2000).