

분극성입자 현탁액을 이용한 투과도 가변필름의 투과도 및 응답특성

이영우 · 김응수 · 유병석 · 이정훈

한국유리공업주식회사 기술연구소
(1994년 9월 7일 접수)

Transmittance and Responce Properties of the Light Transmission Controllable Films Prepared with Dipole Particles Suspension

Young-Woo Lee, Eung-Soo Kim, Byung-Seok Yu and Jeong-Hoon Lee

Technical Research Institute, Hankuk Glass Ind., Inc

(Received September 7, 1994)

요 약

투과도 및 응답특성 향상을 위하여 상분리방법에 의한 투과도 가변 필름제조시 PMMA/현탁액의 비율과 블록공중합체/분극입자의 비율을 변화시켜 제조하였고 각각의 특성을 측정하였다. PMMA/현탁액의 비율변화시 현탁액 양의 증가에 따라 필름내에 현탁액 액적이 분리된 구조로부터 서로 연결되는 구조로 변화하였다. 응답특성 중 decay time은 PMMA/현탁액의 비율이 0.5:1인 경우 2.5초로 가장 빨랐고 전계 OFF/ON시의 가시광선 영역의 투과율 차이(ΔT)는 비율이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 블록공중합체/분극입자의 비가 0.6:1인 경우 투과율이 67.4%로 가장 높았고, decay time은 블록공중합체의 양이 0.2:1에서 1:1로 증가함에 따라 2.15초에서 46.6초로 느려졌다.

ABSTRACT

In order to improve transmittance and response properties, various compositions of light controllable films were prepared by phase separation method. The optical and response properties were measured with the variation of PMMA/suspension ratio and block copolymer/light polarizing particles. According to the increase of the PMMA/suspension ratio, the separated droplets of suspension were interconnected in the film. Decay time was 2.6 sec when PMMA/suspension ratio was 0.5:1 and ΔT (difference of the transmittance at OFF/ON states) was reduced with increasing of the ratio of PMMA/suspension. On block copolymer/ light polarizing particles ratio variation, the highest transmittance of the film was 67.4% when its ratio was 0.6:1 and decay time was varied from 2.15 to 46.6 sec as block copolymer content increased 0.2:1 to 1:1.

Key words: Dipole particles, Suspension, Films, Phase separation

1. 서 론

일반유리와 같은 창호를 통해 들어오는 태양광의 투과율을 조절하기 위한 연구는 유리조성에 착색산화물을 첨가한 착색유리 또는 CVD 혹은 sprttering법을 이용하여 유리 표면에 금속산화물을 증착시키는 방법을 이용하여 진행되어 왔다. 그러나 이러한 방법으로 제작된 유리는 태양광에 대한 능동적인 조절 기능이 없고 일정한 광과장 영역에 대한 선택적인 차폐 또는 투과능력만 지닌 수동형일 뿐이다. 그러나 최근 다양한 기능을 갖는 박막재료의 개발과 액정재료에 대한 연구가 진전됨에 따라

투과도 가변창(switchable window 혹은 light valve라고도 함)이 개발되어 능동적인 조절이 가능하게 되었다. 이와 같은 창은 기능성을 나타내는 재료의 종류에 따라 1) Liquid crystal display^{1,2)}, 2) Dipole particles suspension³⁾, 3) Electrochromic glass⁴⁾, 4) Photochromic glass⁵⁾ 그리고 5)Thermochromic glass⁶⁾ 등으로 구분된다. 태양광의 투과율과 색상을 가시광선 전과장에 걸쳐 인위적으로 조절할 수 있는 투과도 가변창은 1), 2) 그리고 3)이며 현재 실용화되고 있는 것은 액정(liquid crystal)을 이용한 것과 electrochromic glass 등이 있는데, 이중 액정을 이용한 것만이 필름형태로 제조한 대형 제품이

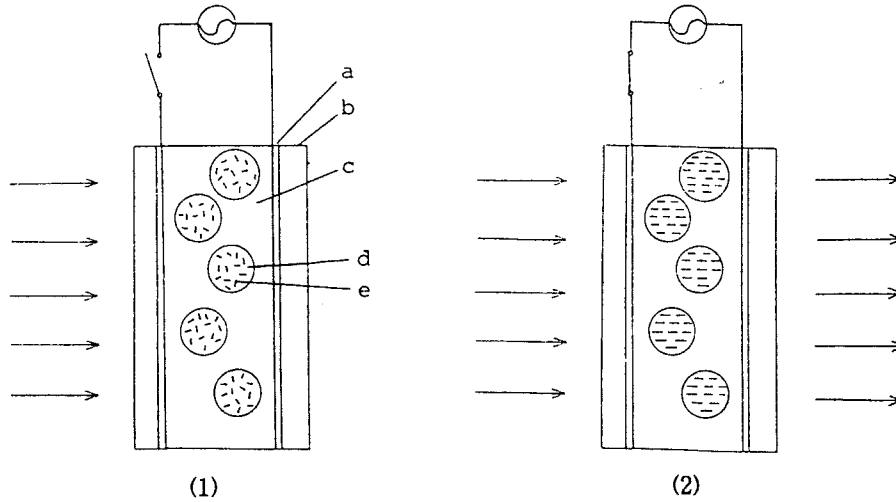


Fig. 1. The operation principle of the film containing DPS. (1) OFF state and (2) ON state. (a; transparent conductive layer, b; glass or PET, c; matrix polymer, d; suspending medium, e; light polarizing particle)

생산되고 있다^{7,8)}.

이외에 다른 종류의 투과도 가변창으로서 DPS(dipole particles suspension:colloidal size의 광편광특성을 지닌 분극성 미립자가 특정 용매 내에 분산된 현탁액)는 전계에 의하여 배향될 수 있는 특성을 지닌 colloidal size의 고체입자가 액체 내에 부유되어 있기 때문에 전계의 유무에 따라 광투과도를 조절할 수 있는 소자로서 내구성 및 대비효과 그리고 필름 형태로의 제조 가능성, 즉 대형화의 가능성으로 인하여 많은 연구가 진행중이다⁹⁻¹¹⁾.

J. H. Lee 등은 최근 분극입자 현탁액과 고분자수지 간의 상분리현상을 이용하여 필름형태의 DPS cell을 제조하였다¹²⁾. 그 구조는 액체상태의 분극입자 현탁액이 고분자수지 내에 미세한 액적(microdroplet) 형태로 분산되어 있는 것으로서 현탁액은 광편광 특성을 갖는 입자와 현탁매(suspending medium) 그리고 불력공중합체로 구성되어있다. 이 필름형태 DPS cell의 작동원리를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 (1)과 같이 투과도 가변창을 구성하고 있는 필름에 전계가 인가되지 않으면 액적(droplet) 형태의 현탁액속에 들어 있는 분극입자들이 Brown 운동을 하므로 분극입자의 고유 특성인 광학적 이방성에 기인한 이색성효과(dichroism)에 의하여 입사된 빛이 산란 및 흡수되기 때문에 선명한 착색 상태를 나타낸다. 반면에 1의 (2)와 같이 필름에 전계를 인가하면 미세 액적내의 분극입자들이 전장에 평행하게 배열되므로 빛은 입자와 입자 사이를 통해 진행하기 때문에 무색 투명한 상태로 전환된다.

본 연구에서는 광편특성을 지닌 분극입자 현탁액(DPS)를 이용하여 고체 형태의 투과도 가변 필름을 제조할 때 현탁액의 조성 및 필름 재질인 고분자수지 함량이 광학적 특성 및 응답특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 현탁액 및 필름 cell 제조

현탁액¹³⁾은 광편광 특성을 갖고 있는 분극성 입자와 불력공중합체 그리고 현탁매(suspending medium, 본 실험의 경우 plasticizer)로 구성되며, 투과도 가변 필름은 위의 현탁액과 고분자수지로 구성되는데, 각 구성원의 특징 및 제조방법은 다음과 같다.

2.1.1. 현탁액 제조

본 실험에 사용한 분극입자는 Fig. 2와 같이 침상 혹은 봉상의 황산키니네과의 요드화합물인 herapathite¹⁴⁾ ($4C_{20}H_{24}O_{2N_2} \cdot 3H_2SO_4 \cdot 2HI \cdot I_4 \cdot 6H_2O$) 결정으로서, 입자의 크기는 약 $0.3 \mu m$ 정도이다. 이 입자는 quinine bisulfate와 methanol의 혼합용액과 ammonium iodide, iodine 그리고 methanol로 이루어진 용액을 혼합 반응시켜 제조하였다.

상분리방법을 이용하여 전계에 의해 투과도가 가변하는 필름을 만들려면 위에서 제조한 분극입자가 필름내 현탁액의 액적 속에 함유되어 있어야 한다. 따라서 분극입자와 필름재료인 고분자 수지간의 친화성을 낮추기 위하여 분극입자가 포함된 현탁매(suspending medium)

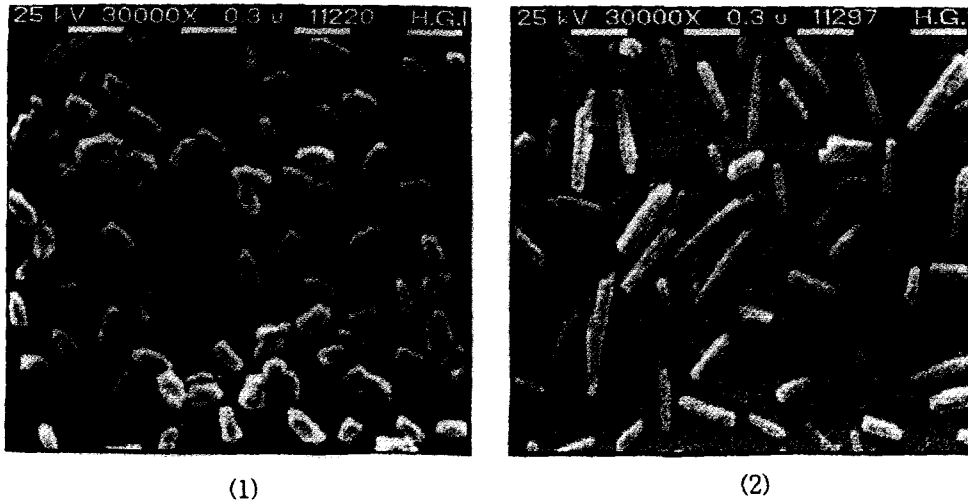


Fig. 2. The shapes of the light polarizing particles. (1) Rod type and (2) needle type.

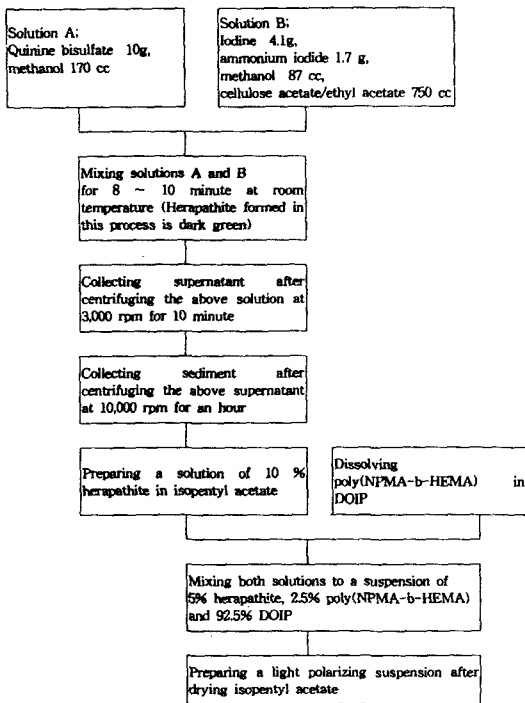


Fig. 3. The preparation process of the light polarizing particles and their suspension.

에 블럭공중합체를 첨가하여 상분리시 분극입자가 액적 속으로 원활히 함입되도록 하였다. 사용한 블럭공중합체는 A-B 블럭공중합체로서 A-블럭은 현탁매에 용해되지 않고 입자와 결합하는 반면, B-블럭은 입자에 대해

Table 1. Experimental Compositions for the Light Transmission Controllable Films

Variation of Suspension PMMA Ratio		Variation of Particles Copolymer Ratio	
Suspension	PMMA	Particles	Copolymer
1	2	1	0.2
1	1.5	1	0.4
1	1	1	0.6
1	0.5	1	0.8
		1	1.0

비용매(nonsolvent)인 현탁매에 잘 녹기 때문에 상분리시 분극입자가 액적 내로 이동하는 것을 쉽게 한다.

현탁매는 필름을 구성하는 모재인 고분자수지(matrix polymer)와 굴절률이 유사하고, 상분리 특성을 고려하여 상용성이 낮은(partially compatible) dioctyl isophthalate (DOIP)¹⁵⁾를 사용하였다.

Fig. 3에 상기 분극입자, 블럭공중합체 그리고 현탁매로 구성된 현탁액의 제조공정을 나타내었는데, PMMA/현탁액의 조성변화 실험에서는 5 wt% 분극입자+2.5 wt% A-B 블럭공중합체+92.5 wt% DOIP로 이루어진 현탁액을 제조하였고, 블럭공중합체/분극입자의 조성 변화의 경우 분극입자를 5 wt%, DOIP를 90~94 wt%로 하고 A-B 블럭공중합체는 1~5 wt%로 변화시킨 현탁액을 제조하였다.

2.1.2. 필름 cell 제조

위에서 제조한 분극입자가 포함된 현탁액을 상분리

방법에 의해 필름 재질인 고분자수지 내에 미세한 액적 형태로 분산시켜 투과도 가변 필름을 제조하였다. 이때 상분리방법을 이용하여 필름 형태로 만들기 위하여 고분자수지는 현탁액과 상용성이 적고¹⁶⁾ 투명성이 좋은 PMMA[poly(methyl methacrylate)]를 선택하였고, 필름 cell 제조시의 조성변화는 Table 1과 같이 PMMA/현탁액의 조성변화 실험에서는 0.5:1, 1:1, 1.5:1, 2:1의 중량 비율이 되게, 블럭공중합체/분극입자의 조성변화 실험에서는 PMMA/현탁액의 중량비율을 1:1로 하여 혼합용액을 제조하였다. 이때 PMMA 용액은 PMMA 20 wt%, toluene 45 wt% 그리고 xylene 35 wt%로 이루어진 용액이었다.

이 혼합용액을 ITO가 코팅된 PET 필름상에 건조전 두께가 100~150 μm 범위 내에서 조절하여 dry thickness가 일정하게 되도록 코팅하고 SIPS(solvent induced phase separation)¹⁷⁾ 방법에 의해 PMMA 필름내에 현탁액의 액적을 형성시켰다.

코팅두께는 wet thickness gauge로 측정하였으며 코팅두께는 기판과 blade 간격을 조절함에 의해 조절하였다. 코팅된 wet film은 70°C의 감압 oven에서 약 30분간 건조하였다. 건조후의 두께는 고분자수지와 현탁액의 함량에 따라 변하였는데 본 실험에서는 약 40 μm 정도 되게 제작하였다. 이때 두께 측정은 건조된 필름을 기판으로부터 박리한 후 micrometer로 측정하였다.

2.2. 광학특성 및 응답특성 측정방법

광학특성은 UV/VIS/NIR 분광기(Perkin-Elmer사, Lambda 9)를 사용하여 300~800 nm 파장 범위에서 행하였다. Cell의 가변특성인 응답시간 측정은 optical bench를 사용하여 100 V, 60 Hz의 교류전압을 인가하여 측정하였다. 응답시간은 전체투과율 변화를 100%로 할 때, 하위 10%, 상위 10%를 제외한 나머지 80% 가변시에 소요되는 시간으로 하였다¹⁸⁾. 그 측정결과의 한예가 Fig. 4에 나타나 있는데 Fig. 10의 결과 중에서 블럭공중합체/분극입자의 비가 0.6:1인 경우의 측정예를 나타낸 것이다. 그림에서 a와 b구간의 X축은 전계인가에 의한 rise time이고, c-d 구간은 전계의 단락에 따른 decay time이다. b-c 구간은 전계가 인가되어 투명해진 상태이고, d-e 구간은 전계가 차단되어 다시 착색된 상태이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 5는 PMMA/현탁액의 비율을 변화시켜 만든 필름 파단면의 SEM 사진이다. PMMA와 현탁액의 혼합비율이

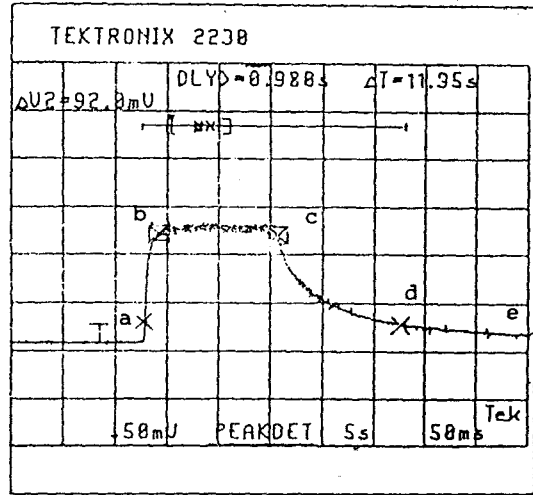


Fig. 4. An example of response time by the optical bench: Measured result of the film that copolymer/particles is 0.6:1. (a~b; rise time, b~c; transparent, c~d; decay time, d~e; colored (dark blue)).

2:1인 경우(Fig. 5-a) 상분리과정을 거쳐 건조된 후 형성된 액적의 크기는 1~3 μm로써 필름내에 균등히 분포되어 있다. 그러나 현탁액의 비율이 커짐에 따라 각기 분리된 액적들이 상호 연결되기 시작하여 타원형의 연결된 조직(connection structure) 양상을 보이고 있다(Fig. 5-b, c). Fig. 5-d는 PMMA/현탁액의 비가 0.5:1인 경우의 파단면으로서 액적들 간의 상호 연결이 더욱 진전되어 3차원적으로 가지가 많은 터널 형상을 이루고 있으며 균일한 광학적 특성 및 구조를 나타낼 수 있는 액적의 형태를 유지할 수 없다.

측정한 응답시간중 rise time은 Fig. 6에서 알 수 있듯이 혼합비율에 따라 0.046초로부터 0.16초로서 모두 0.2초 이내였고, decay time은 2.6~4.9초 사이에 놓여 있다. Fig. 5와 Fig. 6을 종합해 보면 PMMA/현탁액의 혼합비율이 0.5:1, 1:1, 1.5:1의 경우 액적이 상호 연결된 구조를 이루고 있으며 decay time은 4.7~4.9초로 유사한 값을 나타내고 있으나 2:1인 경우, 즉, 현탁액이 독립된 구형의 액적을 형성하고 있을 때의 decay time은 2.7초였다. 이는 전계 OFF시 연결된 구조속에서보다 독립된 액적속에서 분극입자의 Brown 운동이 더욱 활발히 이루어진다는 것을 의미한다. 이 원인은 현탁액의 비율이 높아질수록 액적이 서로 연결된 구조가 됨에 따라 전계와 수직인 벽면의 면적이 커지기 때문에 배향되었던 입자들이 Brown 운동에 의해 random하게 되는 torque가

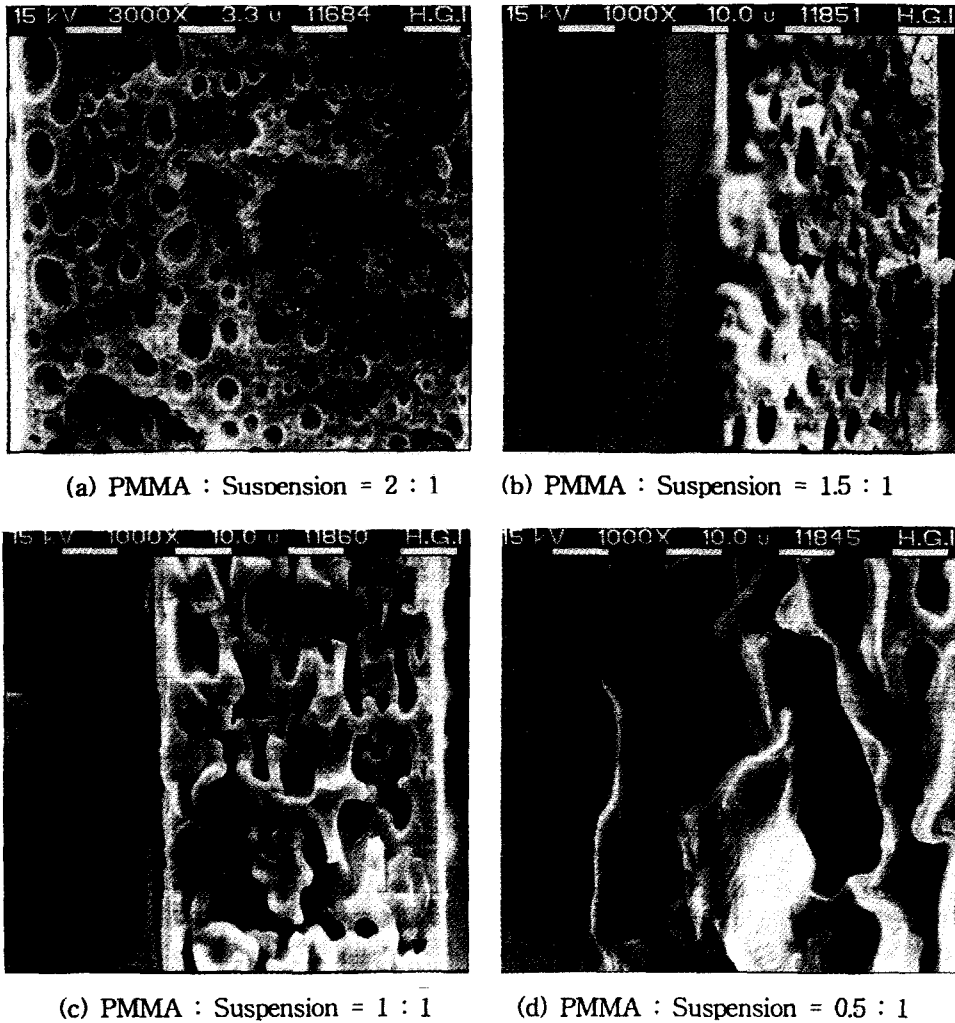


Fig. 5. SEM photographs of the film cross-sections according to the ratio of the suspension and PMMA.

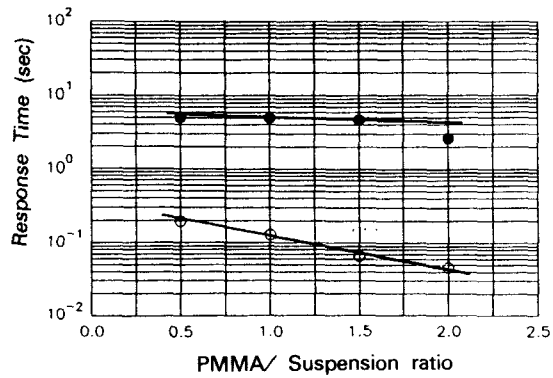


Fig. 6. The schematic representation of the response time of the film according to PMMA/suspension ratio(○: rise time and ●: decay time).

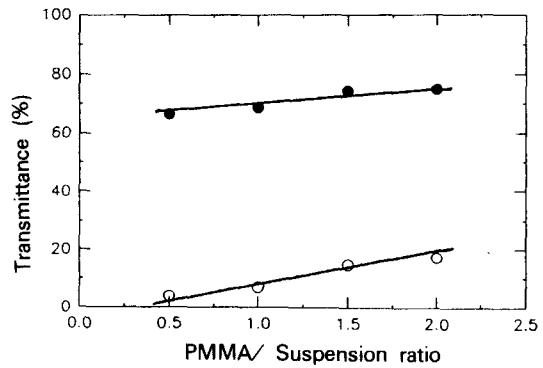


Fig. 7. Variation of the transmittance of the film according to PMMA/suspension ratio(○: OFF state and ●: ON state).

더욱 커져야 하기 때문이라고 추정된다.

또한 Fig. 7을 보면 상기필름에 전계 인가시의 투과도는 PMMA/현탁액의 비율이 증가함에 따라 68%에서 73%로 약간 증가하였으나 전계 ON/OFF시 투과율 차이인 ΔT 의 감소경향이 컸다. 이 이유는 상대적으로 현탁액의 양이 적게 포함됨에 따라 OFF 상태에서의 투과율은 높아졌으나 ON 상태의 투과율의 증가는 상대적으로 높지 않았기 때문이다. 즉, 전계 ON/OFF시 광차단성은 PMMA/현탁액의 비율이 0.5인 경우가 가장 컸으며 PMMA의 비율이 커짐에 따라 줄어 들었다.

전계가 인가되기 전 필름은 분리된 현탁액 액적에 포함된 분극입자의 이색성 특성과 Brown 운동으로 인하여 random하게 분산되어 있기 때문에 400 nm 부근의 투과율이 높고 600~700 nm 파장영역에서는 강한 흡수를 나타내기 때문에 코발트 색상으로 착색되고 투과율이 낮은 반면, 전계가 인가되면 가해진 전계가 입자의 Brown 운동력보다 훨씬 강하기 때문에 모든 입자는 순간적으로 가해진 전계방향에 평행하게 배열되어 무색, 투명한 상태로써 높은 투과율을 나타낸다. 전계가 차단되면 일정한 방향으로 배향되었던 입자들은 Brown 운동으로 인한 torque에 의해 random하게 분산되기 시작하여 코발트 색상으로 착색된다. 즉, 현탁액 속의 분극입자에 작용하는 외부전계의 힘은 입자 자체의 Brown 운동력보다 훨씬 크기 때문에 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 rise time이 decay time보다 10^2 배 정도 빠르다.

Fig. 8은 PMMA/현탁액 비율을 변화시켜 제조한 필름의 분광투과율이다. 전계를 인가하지 않은 상태에서 PMMA/현탁액 비율이 2:1 그리고 1.5:1인 경우 400~450 nm 영역에서의 투과율은 약 35%로 다소 높으며, 600~700 nm에서도 약 10%의 투과율을 보이고 있다. 이에 반해 PMMA/현탁액 비율이 0.5:1 그리고 1:1인 경우, 400~450 nm에서 약 20%, 600~700 nm에서 10% 이하의 투과율을 나타내며 진한 코발트색으로 착색되어 있다 (Fig. 8-a). 이와 같이 파장에 대한 투과율이 다른 이유는 사용된 분극입자가 요오드화합물로서 이입자 고유의 이색성에 기인하여 400~450 nm 파장범위의 투과율이 상대적으로 높기 때문이다.

위의 필름에 전계를 인가한 상태(Fig. 8-b)에서의 분광투과율을 측정된 결과 PMMA/현탁액 비율이 2:1과 1.5:1의 경우 약 500 nm 부근에서 75% 정도로 높으며, 600 nm 부근에서 약한 흡수대를 보이고 있다. PMMA/현탁액 비율이 1:1과 0.5:1이 경우 투과율은 전 파장범위에서 2:1과 1.5:1의 경우와 유사한 형태를 이루고 있지만 다소 낮다. 이는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 3차원적으로 상호

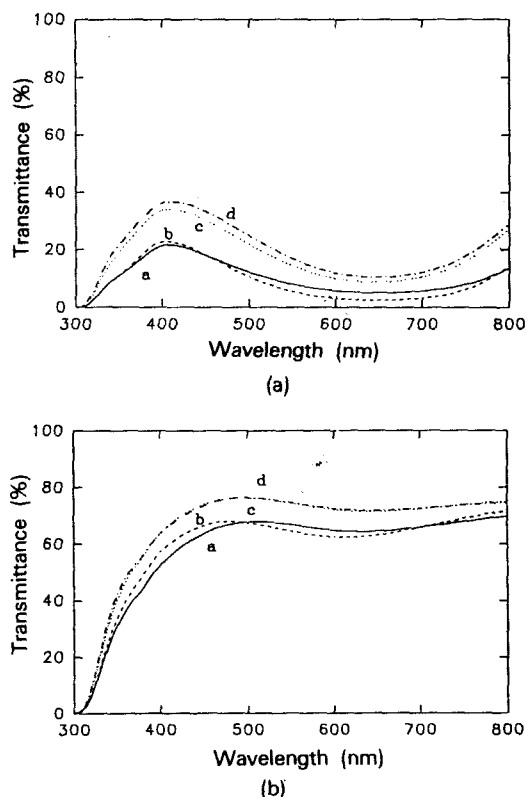


Fig. 8. Spectral transmittance of the film according to the ratio of the suspension and PMMA. (a) OFF state and (b) ON(100 V-60 Hz) state. PMMA:suspension ratio; a) 0.5:1, b) 1:1, c) 1.5:1, d) 2:1.

연결된 구조속에 함유되어 있는 현탁액의 함량은 독립된 형태 혹은 상호 연결되기 시작하는 단계의 액적속에 들어 있는 현탁액의 함량보다 상대적으로 높으며 이로 인하여 분극입자의 착색농도가 높아지기 때문이라고 사료된다. 이 경우 단위면적당 상대적으로 많은 입자를 포함하므로 2:1과 1.5:1의 경우와 같은 투과율을 나타내도록 입자를 배향시키기 위해서는 더욱 높은 외부 전계가 필요하다.

3.2. 블럭공중합체/분극입자의 비율 변화

분극입자의 함량을 일정하게 유지시키고 블럭공중합체 (A-B block copolymer)의 함량을 변화시켜 만든 필름의 투과도 특성과 응답시간을 Fig. 9와 10에 각각 나타내었다. Fig. 9에서와 같이 전계가 인가되지 않은 상태에서는 블럭공중합체/분극입자의 비율이 0.2:1에서 1:1로 변화여도 가시광선 전투과율은 6~8.6% 정도로 거의 일정하며 코발트 색상의 착색상태를 나타내지만, 전계가 인가되면 투과율은 혼합비율에 따라 41.7~67.4%로 높아

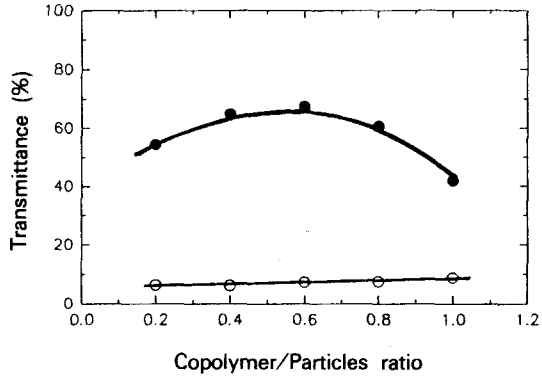


Fig. 9. Variation of the transmittance of the film according to copolymer/particles ratio(○: OFF state and ●: ON state).

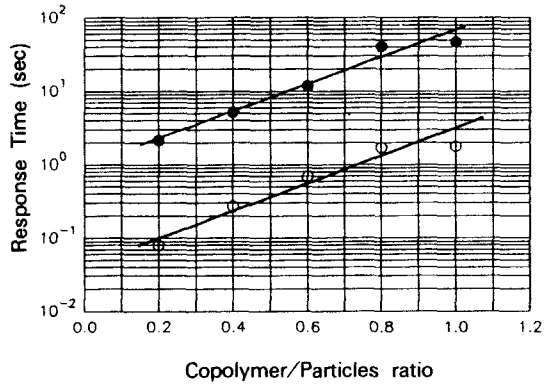


Fig. 10. Variation of the response of the film according to copolymer/particles ratio(○: rise time and ●: decay time).

진다. 특히 전계 ON/OFF시 필름의 투과율차이 ΔT 는 블럭공중합체/분극입자의 비율이 0.6:1일 경우 약 60%로 가장 높으며, 또한 투과율도 67.4%로 가장 높았다. 이와 같은 전계 ON/OFF시의 광학적 특성은 현탁액을 구성하고 있는 블럭공중합체/분극입자의 비율이 약 0.4:1~0.6:1일 경우가 최적의 상태를 나타내고 있다.

Fig. 10의 응답특성의 결과 블럭공중합체의 함량이 1에서 5 wt%로 증가함에 따라 전계가 인가될 때 소색시간은 0.08 sec에서 1.75 sec로 증가되며, 전계 차단시 착색시간은 2.15 sec에서 46.6 sec로 현저히 길어짐을 알 수 있다. 이는 현탁액내의 블럭공중합체의 함량이 증가함에 따라 분자량이 큰 블럭공중합체가 현탁액의 점도를 상승시키기 때문에 분극입자가 인가되는 전계방향에 따라 회전되는 시간이 길어지는 것을 의미한다. 또한 전계가

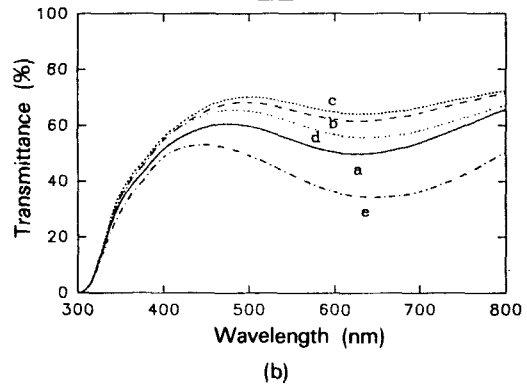
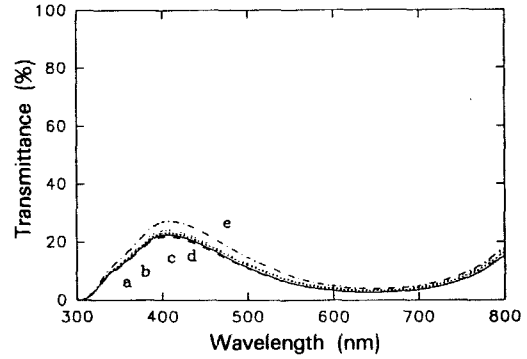


Fig. 11. Spectral transmittance of the films according to the ratio of light polarizing particle and block copolymer. (a) OFF state and (b) ON(100 V-60 Hz) state. Copolymer:particles ratio; a) 0.2:1, b) 0.4:1, c) 0.6:1, d) 0.8:1, e) 1:1.

차단되면 일정한 방향으로 배향되었던 입자들은 다시 Brown 운동으로 인하여 random하게 분산되는데, 이때 현탁액속의 블럭공중합체 함량이 높을수록 현탁액의 점도가 높아지기 때문에 분극입자가 분산되는 시간이 길어져 완전히 본래의 낮은 투과율로 복귀(decay)되는 시간도 길어진다. 필름형태로 제조한 경우에도 분극입자 현탁액의 액적을 포함하므로 현탁액을 사용한 A. M. Marks의 실험 결과¹⁹⁾와 마찬가지로 분극입자의 가변시간은 점도에 큰 영향을 받았다. 그에 따르면 응답시간은 입자의 크기, aspect ratio 뿐만 아니라 점도에 큰 영향을 받는다고 보고하고 있다. 또한 본 실험에서는 전체투과율 변화를 100%로 할 때, 하위 10%, 상위 10%를 제외한 나머지 80% 가변시에 소요되는 시간을 응답기준으로 측정하였기 때문에 전계차단시의 전압 분포곡선의 tail이 고점도 현탁액의 경우에는 더욱 길게 늘어져 착색시간이 길어지게 되는 것이다.

Fig. 11-a에서 보는 바와 같이 전계가 인가되지 않은 상태에서 필름의 분광 투과율은 400 nm 부근에서 약 20~25%로 최대투과율을 보이는 반면, 장파장 영역인 650~700 nm에서는 4~6%로 최저 투과율을 나타낸다. 이 필름은 600~700 nm의 파장범위에서 넓은 흡수대를 이루고 있기 때문에 전계가 인가되지 않은 경우 짙은 코발트 색상을 나타낸다. 그러나 이 필름 cell에 외부로부터 전계가 인가되면 전 파장에 걸쳐 가시광선 투과율이 급격히 상승된다(Fig. 11-b). 가시광선 투과단은 약 300 nm부터 시작되고 450~500 nm 영역에서 최대가 되며, 600~700 nm 영역에서 아직도 폭넓은 흡수대를 이루고 있다. 이 흡수대의 세기는 인가된 전계에 의해 분극입자가 완전히 전계방향에 평행하게 배향되지 않았음을 의미한다.

전계인가시 블럭공중합체/분극입자의 비가 0.6:1일 때 가장 높은 투과율을 나타냈으며, 600~700 nm 영역에서의 흡수대도 미약하였다. 600~700 nm 영역에서의 투과율은 블럭공중합체/분극입자의 비율이 0.6:1일 때 최대치를 나타내며, 0.4:1, 0.8:1, 1:1 순으로 점차 낮아진다. 이는 현탁액내에서 분극입자의 배열이 반드시 블럭공중합체의 함량이 증가됨에 따른 현탁액의 점도에만 의존하지 않음을 의미한다.

블럭공중합체 대 분극입자의 비가 0.2:1인 현탁액을 사용한 경우에 투과도가 낮게 나타난 것은 균질한 혼합용액(현탁액 + 고분자수지)을 투명기판 위에 코팅하여 필름을 형성시킨 후 용매 증발에 의한 상분리시 블럭공중합체의 함량이 다소 낮을 경우 분극입자의 표면을 블럭공중합체가 완전히 감싸지 못하게 되므로 분극입자가 액적형태의 현탁액 속으로 들어가지 못하게 된다. 따라서 그대로 고화된 고분자수지 내에 분극입자가 박혀있는 상태가 되어 전계에 의한 가변특성을 나타내지 못하여 투과율이 낮게 되는 것으로 추정된다. 이와 반대로 블럭공중합체/분극입자의 비율이 1:1인 경우와 같이 과다하게 블럭공중합체가 첨가되면 현탁액의 점도를 급격히 상승시키기 때문에 전계가 인가되어도 분극입자가 완전히 전계방향과 평행하게 배향되지 못한다. 이와 같은 두 효과에 의하여 전계인가시 필름 cell의 분광투과율은 현탁액 내 블럭공중합체의 함량에 비례하지 않으며, 최고의 투과율을 나타내는 최적의 조성이라는 것을 알 수 있다. 또한 현탁액 속에 부유되어 있는 분극입자는 일정한 aspect ratio를 갖고 있기 때문에 현탁액의 점도가 높을 경우 구형 액적의 구면 안쪽 부근에서는 입자가 전계방향에 평행하게 배열되지 못하며, 이로 인해 강한 흡수대를 나타내게 된다. 이와 같은 이유로

인하여 1:1 비율의 현탁액은 전계인가시에도 다소 푸른색을 나타내며, 전계를 보다 높게 하면, 즉 200 V 이상의 강한 전계를 인가하면 0.6:1, 0.4:1의 경우와 마찬가지로 높은 투과율을 나타내지만 필름층의 절연파괴가 일어날 수 있다.

4. 결 론

용매취발에 의한 상분리 방법에 따라 분극성 입자, 블럭공중합체와 DOIP로 이루어진 현탁액을 모재인 PMMA 필름속에 액적 형태로 분산시켜 그 형상을 전자현미경으로 관찰하였고, 전계 ON/OFF시 필름 cell의 투과도 가변특성을 조사하였다.

PMMA/현탁액의 비율 변화시 PMMA/현탁액의 비가 2:1인 경우에는 1~3 μm 크기의 액적이 필름내에 균일하게 분산되었으나 현탁액의 함량이 증가함에 따라 액적이 상호 연결된 구조(connection structure)로 바뀌었으며, 응답시간은 연결구조로 바뀐에 따라 4.7~4.9초로 다소 느려졌다. 전계 ON/OFF시 필름 cell의 투과율 차이인 ΔT의 경우 현탁액의 양이 증가할수록 ΔT가 커지지만, 균일한 광학적, 구조적 특성을 나타내도록 액적의 형태를 유지할 만큼 단단한 필름을 얻기 위해서는 PMMA/현탁액의 비율이 1:1 이상인 경우가 양호하며 이때의 ΔT는 약 60%였다.

투과도 가변 특성 향상을 위하여 블럭공중합체/분극입자의 비율을 변화시켰을 때 블럭공중합체 함량이 1:1에서 0.2:1로 적어질수록 응답시간은 40초에서 2초대로 빨라지나, 투과도는 블럭공중합체/분극입자의 비율이 0.6:1일 때 ON/OFF시 투과도 차이인 ΔT가 약 60%로 가장 양호한 값을 나타내었다.

REFERENCES

1. Paul S. Drzaic, "Polymer Dispersed Nematic Liquid Crystal for Large Area Displays and Light valves," *J. Appl. Phys.*, **60**(6), 2142-2148 (1986).
2. Z. Yaniv, J. W. Doane, J. S. West, and W. Tamura-Lis, "Active Matrix Polymer Dispersed Liquid Crystal Display," *Proc. Japan Display*, 572-575 (1989).
3. Tada et al., "Electromagnetic Device," *U.S. Pat.*, **4**, 919, 521, Apr. 24 (1990).
4. M. Mizubishi, J. Nagai and T. Kamimori, "Electrochromic Device Design toward Large-scale Applications," *Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control*, Vol. IS4, **494**, (1990).
5. H. J. Hoffmann, "Photochromic Glass," *Large-Area*

- Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control*, Vol. IS4, **86**, (1990).
6. J. H. Day and R. D. Willett, "Thermochromic Materials," *Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control*, Vol. IS4, **122**, (1990).
 7. Taliq Co., Catalog, Varilite™ Vision Panels Joining Style with Performance.
 8. 日本板硝子, Catalog, 瞬間照光 카라스.
 9. E. H. Land, "Light Valve," *U.S. Pat.*, 1,963,496, 19 June (1934).
 10. A. M. Marks, "Dipolar Electro-optic Composition and Method of Preparation," *U.S. Pat.*, 3,773,684, 20 November (1973).
 11. G. W. Goodrich, "Colloidal Light Valve having Enhanced Image Contrast," *U.S. Pat.*, 4,227,775, 14 (1980).
 12. J. H. Lee, B. S. Yu and E. S. Kim, "Film for a Light Valve and Method for Manufacturing The Film," *U.S. Pat. Appl.* S.N 07/950, 904 and EP-551138 A1, 1 Nov. (1993).
 13. Henry L. Jakubauskas, "Use of A-B Block Polymers as Dispersants for Non-aqueous Coating Systems," *J. Coat. Technol.*, **58**, 736, 71-82 (1986).
 14. E. H. Land, "Colloidal Suspensions and The Process of Making Same," *U.S. Pat.*, 1,951,664, 20 March (1934).
 15. J. K. Sears and J. R. Darby, "Table A.8a Compatibility of Representative Plasticizers in Representative Resins," *The technology of plasticizers, John Wiley & Sons Inc.*, **966**, (1982).
 16. A. Dobry and F. Boyer-Kawenoki, "Phase Separation in Polymer Solution," *J. Polym. Sci.*, **2**, 90-100 (1947).
 17. J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Whitehead, Jr., and B. G. Wu, "Polymer Dispersed Liquid Crystals for Display Application," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 511-532 (1988).
 18. 日本學術振興會第142委員會, "LCD의評價方法," 液晶デバイスハンドブック, 567, 日刊工業新聞社, (1989).
 19. A. M. Marks, "Electrooptical Characteristics of Dipole Suspension," *Appl. Optics*, **8**, 1397 (1969).