

1,3-Dioxolane이 용액 가공 폴리카보네이트 필름 구조 형성에 미치는 영향

김재현 · 김성도* · 한준희* · 강호종†

단국대학교 고분자공학과, *SKC (주)

(2008년 5월 27일 접수, 2008년 6월 12일 수정, 2008년 6월 17일 채택)

Effect of 1,3-Dioxolane on the Structure Development in Solution Casting Polycarbonate Film

Jaehyun Kim, Sungdo Kim*, Joonhee Han*, and Ho-Jong Kang†

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,
126, Jukjeon-dong, Sugi-ku, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-160, Korea

*SKC Central R&D Center, 911, Jeongja-1 dong,

Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 440-301, Korea

(Received May 27, 2008; Revised June 12, 2008; Accepted June 17, 2008)

초록: 용액 가공에 의한 광학용 폴리카보네이트 필름의 제조시 사용되는 1,3-dioxolane 용매가 폴리카보네이트 필름의 구조 형성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. 기존 용액 가공에 용매로 사용하는 methylene chloride 대신 1,3-dioxolane을 필름 제조 용매로 사용하는 경우, 환경 친화성을 갖는 반면 1,3-dioxolane의 높은 휘발 온도로 인하여 필름 건조 공정에서 용매 제거 속도가 감소되며 이는 폴리카보네이트 필름의 결정화를 초래함을 확인하였다. 그 결과, 필름의 결정화도가 증가하여 표면이 거칠어지며 이에 따라 광 투과도가 감소함을 확인할 수 있었다. 또한 용매 제거 속도 변화에 따른 이러한 형태학적 변화는 폴리카보네이트 필름의 기계적 특성에 영향을 미침을 알 수 있었다.

Abstract: The effect of 1,3-dioxolane on the structural development in the optical polycarbonate film was studied. The 1,3-dioxolane was used as an environmental friendly solvent for manufacturing solution-cast polycarbonate film instead of methylene chloride. The evaporation rate in film drying process decreased due to the high boiling temperature of 1,3-dioxolane. This caused the crystallization in the polycarbonate film. As a result, The increase of crystallinity and roughness led to the decrease of light transmissivity. It was also found that the lowering of mechanical properties in polycarbonate film was attributed to the morphological change due to the solvent evaporation rate in film drying process.

Keywords: 1,3-dioxolane, polycarbonate, crystallization, surface roughness.

서 론

폴리카보네이트(PC)는 우수한 광학특성에¹ 의하여 LCD와 같은 디스플레이에 다양하게 적용되는 광학 필름으로^{2,3} 사용되고 있다. 광학용 PC 필름은 그 특성상 굴절률의 방향성이 없는 isotropic 형태를 유지해야 한다. 이를 위하여 methylene chloride를 이용한 용액 캐스팅 방법에 의한 필름 제조가⁴ 이루어지고 있으나 methylene chloride의 사용은 환경적인 문제점과 용매의 사용에 의한 생산성 문제로 인하여 Teijin사를 비롯한 많은 필름 생산업체에서는 압출기를 이용한 용융 가공이⁵ 이루어지고 있다. 하지만 용융가공의 특성상 얇은 필름 제조

가 어렵고 굴절률의 방향성 차이가 없는 isotropic 필름의 생산을 위한 저속 가공이라는 생산성 감소의 문제점을 야기시킨다. Methylene chloride(용해도 : 0.31 g/cc)의 환경적 문제의 해결을 위하여 최근 용매로서 1,3-dioxolane(용해도 0.20 g/cc)을 사용하는 연구들이^{6,7} 진행되고 있으나 1,3-dioxolane에 의해 제조된 PC 필름의 구조 형성에 대한 연구는 진행된 바가 없다.

폴리카보네이트는 무정형 고분자이나 극성 용매 혹은 카본 다이옥사이드 등에 의하여 결정화가 일어나는 것으로 알려져 있다.^{8,9} 폴리 카보네이트의 용융 가공 시 자주 사용되는 가소제에는 일반적으로 이러한 용매가 포함되어 있어 solvent induced crystallization에 의한 PC 필름의 구조 변형은 PC 필름의 광학적, 기계적 물성에 커다란 영향을 미친다. 이를 최소화하는 방법으로 PC의 주사슬의 구조를 변형시키는 연구들이¹⁰⁻¹² 진행되어지고 있다.

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

본 연구에서는 용액 캐스팅 PC 필름에 주로 사용되는 methylene chloride 대신 환경 친화성을 갖는 1,3-dioxolane을 용매로 적용할 경우 용매 제거 공정 시 발생하는 PC 필름의 구조 변형에 대하여 살펴보고자 하였다.

실 험

본 연구에서 사용한 광학용 PC는 무게 평균 분자량이 18000인 Teijin사의 AD-5503을 사용하였다. 용액 캐스팅에 사용한 용매는 Aldrich사의 methylene chloride와 1,3-dioxolane을 정제 없이 사용하였다. 용액 캐스팅에 사용할 dope는 PC의 함량을 15 wt%로 하여 상온에서 magnetic stirrer로 24시간동안 용해하여 제조하였다. 제조된 PC dope는 자체 제작된 반경이 4 mm인 유리로 만들어진 질량열분석기(TGA) boat를 사용하여 10 μ m의 두께를 가지는 필름을 제조하였다. 용매의 제거 조건은 Mettler TGA 50을 사용하여

30~100 $^{\circ}$ C로 등온 가열하여 용매제거 속도를 측정하면서 PC 필름 시료를 제조하였다. 제조된 PC 필름의 구조 변형을 확인하기 위하여 Mettler사의 DSC 822 $^{\circ}$ 를 사용하여 이들의 열적 특성 변화 및 결정 형성 유무를 살펴보고자 하였다. 아울러 얻어진 필름의 표면 특성 변화를 살펴보기 위하여 Digital Instruments사의 AFM(atomic force microscopy, Nano Scope IIIa)을 사용하여 용매의 증발속도에 따른 표면 특성 및 결정화도에 따른 Ra 값의 변화를 확인하였다. 필름의 광 투과도는 Unicam사의 UV/VIS spectrometer UV2를 이용하여 light transmittance를 측정하였다. 필름의 기계적 물성을 측정하기 위하여 같은 등온 건조 조건으로 진공오븐에서 10 μ m의 필름을 얻어 Lloyd사의 인장시험기(LR 10K)를 이용하여 ASTM D 882에 의한 인장강도, 탄성계수, 신율을 측정하였다.

결과 및 토론

Figure 1은 methylene chloride와 1,3-dioxolane을 사용하여 제조된 15 wt% PC dope의 각기 다른 등온 조건에서의 함유 용매의 무게 감소를 나타낸 등온 TGA spectra이다. 그림에서 보는 바와 같이 등온 온도가 낮을수록 용매의 무게 감소가 천천히 일어나는 것

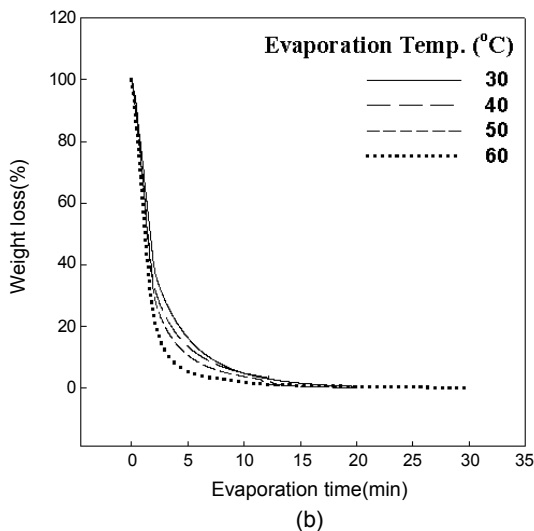
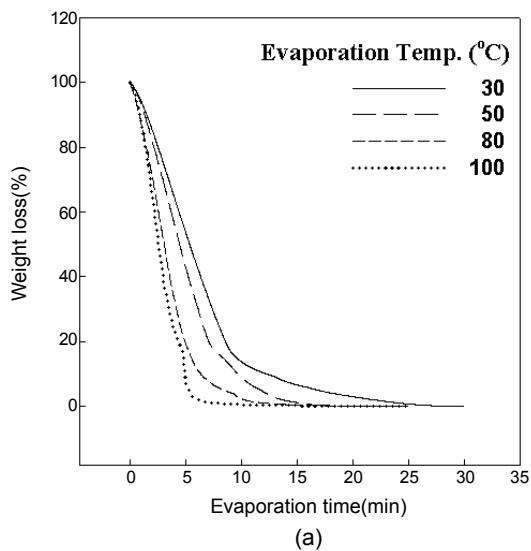


Figure 1. Isothermal TGA spectra of polycarbonate dope (15 wt%) made by (a) 1,3-dioxolane and (b) methylene chloride.

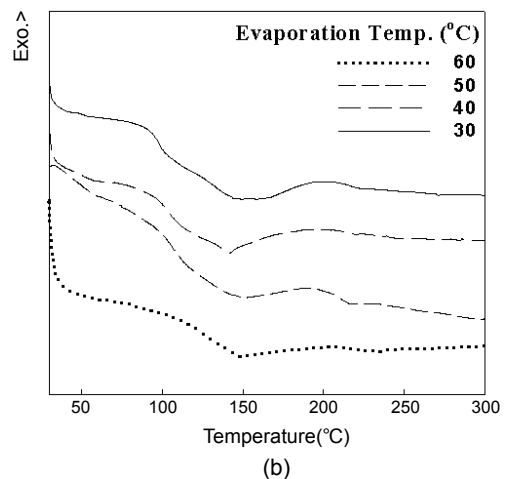
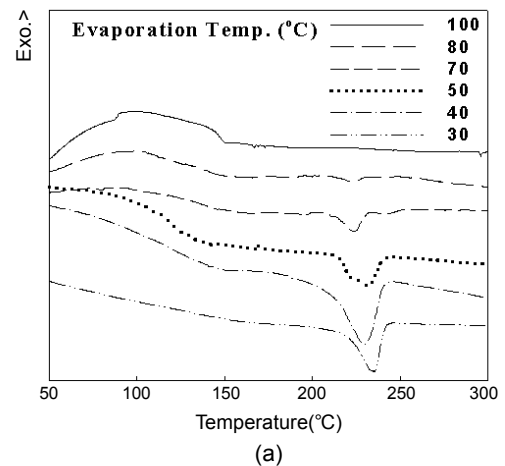


Figure 2. DSC spectra for (a) PC dope made by 1,3-dioxolane and (b) PC dope made by methylene chloride.

으로 보아 PC dope가 포함되어 있는 용매의 증발 속도가 상대적으로 느려짐을 알 수 있다. 또한 methylene chloride를 사용한 PC dope가 1,3-dioxolane을 사용한 dope에 비하여 용매 증발 속도가 현저히 빠르며 아울러 증발 등온 온도 의존성이 상대적으로 적음을 알

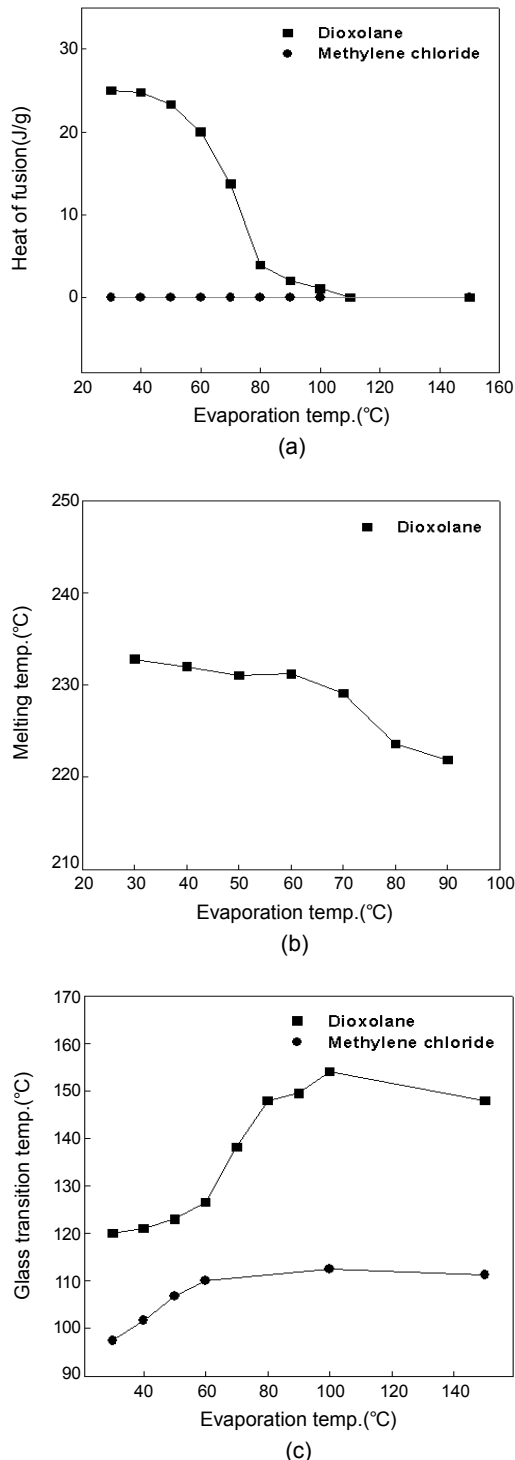


Figure 3. Effect of evaporation temperature on the thermal properties of solution casting PC: (a) melting enthalpy, (b) melting temperature, and (c) glass transition temperature.

수 있으며 이는 methylene chloride 비점(39 °C)이 1,3-dioxolane (79 °C)과 비교하여 상대적으로 낮아 휘발성이 우수하기 때문으로 사료된다.

Figure 2에 각기 다른 등온 온도에서 용매를 제거한 PC 필름의 DSC spectra를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 1,3-dioxolane을 용매로 사용하여 얻어진 PC 필름의 경우, TGA의 등온 온도가 100 °C 이상에서는 유리 전이 온도만 확인되는 것으로 보아 용매 제거에 따른 PC의 결정화가 일어나지 않는 것을 확인할 수 있다. 반면 100 °C 이하의 등온 조건으로 1,3-dioxolane을 제거한 필름의 경우는 220 °C 근방에서 용융 피크가 생기는 것으로 보아 용매 제거에 따른 결정화가 진행됨을 확인할 수 있다. 이와는 달리 methylene chloride를 용매로 사용하는 PC dope의 경우 등온 온도에 상관없이 용융 피크가 확인되지 않는 것으로 보아 용매 제거가 PC의 결정 형성에 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

Figure 3에 1,3-dioxolane과 methylene chloride를 용매로 사용하여 얻은 PC 필름의 용융 엔탈피, 용융온도 그리고 유리전이온도를 용매 제거 등온 온도로 나타내었다. Figure 3(a)에서 보는 바와 같이 1,3-dioxolane에 의하여 제조된 필름의 경우, 용융 엔탈피가 발현되고 용매 제거 온도가 낮아질수록 용융 엔탈피(상대 결정화도)가 증가됨을 확인할 수 있다. 이와는 달리 methylene chloride의 경우 용매 제거 온도와 관계없이 용융엔탈피가 확인되지 않는 것을 알 수 있다. Figure 1에서 확인된 바와 같이 methylene chloride는 1,3-dioxolane과 비교하여 상대적으로 용매 제거 속도가 빨라 PC의 주사슬이 결정화될 수 있는 충분한 시간적 여유를 갖지 못하게 되는 반면 1,3-dioxolane은 용매의 제거 속도가 느려 용액 상태로 존재하는 시간이 methylene chloride에서와 비교하여 길며 따라서 PC의 주사슬이 안정적인 결정 형태로 변화될 수 있는 것으로 사료된다. 그 결과, 용매 제거 온도가 낮을수록 용액 상태에서 주사슬의 유연성을 갖는 시간이 증가되어 결정화가 더 많이 진행될 수 있는 것을 알 수 있다. Figure 3(b)에 용융 온도의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 낮은 용매 제거 온도에서 결정화가 더 많이 일어나며 동시에 결정의 완전성도 증가됨에 따라 용융 온도가 증가됨을 알 수 있다. Figure 3(c)의 유리 전이 온도는 용매 제거 온도가 감소됨에 따라 상대적으로 PC의 무정형 영역이 감소되며 따라서 유리 전이 온도가 감소됨을 알 수 있다.

Figure 4에 40 °C에서 methylene chloride와 1,3-dioxolane을 제거한 PC 필름의 표면 AFM 사진을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 1,3-dioxolane을 이용하여 제조된 필름은 methylene chloride를 이용하여 제조된 PC 필름에 비하여 상대적으로 표면이 거칠어짐을 알 수 있다. Figure 5에 AFM 사진으로부터 얻어진 표면의 거칠기를 용매 제거 온도에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 100 °C 이상에서 1,3-dioxolane을 이용하여 제조된 PC 필름과 methylene chloride에 의하여 제조된 PC 필름은 Ra 값이 각각 1.7 nm와 1.5 nm로 매우 유사한 값을 가지고 있어 광학 필름으로 적합함을 알 수 있다. 그러나 100 °C 이하에서 제조된 1,3-dioxolane을 이용한 PC 필름의 경우 용매 제거 온도가 감소할수록 Ra 값이 증가함을 알 수 있다. 이러한 표면 거칠기의 변화는 Figure 3(a)에서 확인된 바와 같이 용매 제거 과정에서 발생된 결정에 의한 영향임을 알 수 있다. 무정형과 달리 결정성 고분자의 경우 결정화도

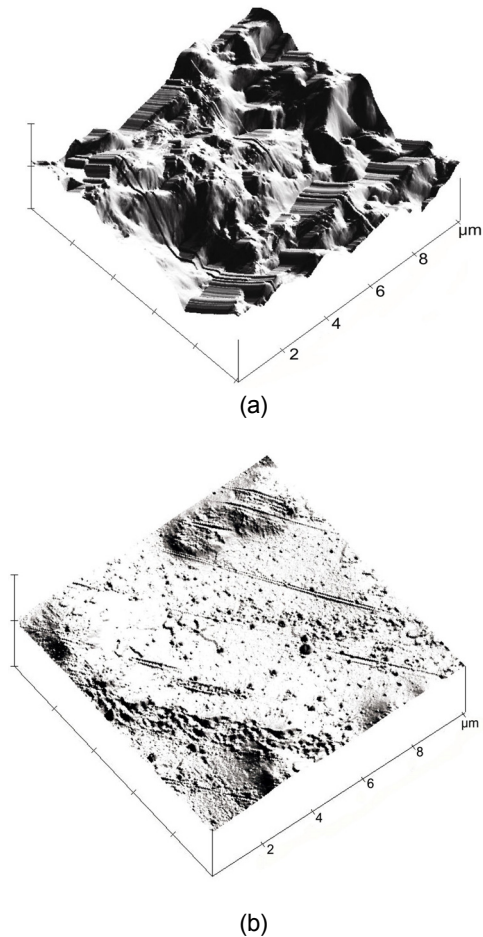


Figure 4. AFM microphotography of PC films: (a) PC film made by 1,3-dioxolane and (b) PC film made by methylene chloride at 40 °C.

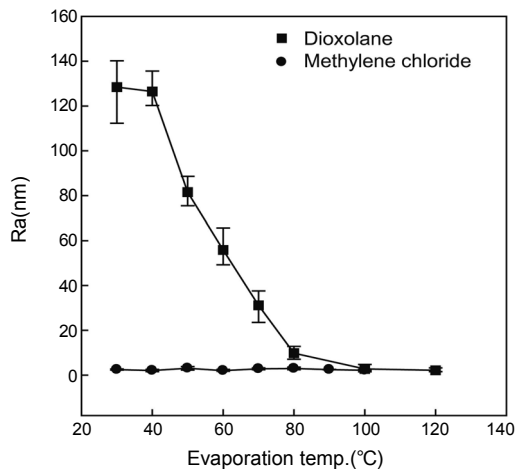


Figure 5. Effect of evaporation temperature on surface roughness of PC films.

에 따라 필름의 표면이 거칠어짐은 이미 잘 알려져 있다.¹³ 결정화 과정에서 고분자는 표면에너지를 최소화하기 위하여 부피가 수축되는 특성을 가지며 이러한 특성이 표면 거칠기의 변화를 초래한다. 따라

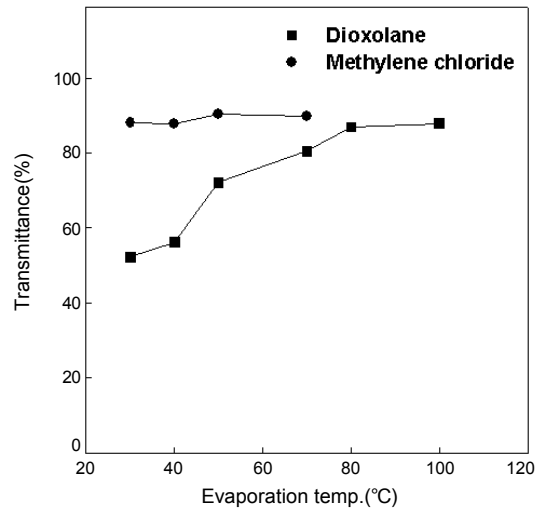


Figure 6. Light transmissivity of solution casting PC films.

서 1,3-dioxolane을 이용하여 PC 필름을 제조할 경우 필름의 광학 특성을 유지하기 위해서는 결정화가 발현되지 않는 용매 제거 속도에서 필름을 제조해야 함을 확인할 수 있다.

Figure 6에 제조된 PC 필름의 용매 제거 온도에 따른 광 투과 특성을 나타내었다. Methylene chloride에 의하여 제조된 PC 필름의 경우 용매 제거 온도에는 관계없이 투과율이 92% 이상으로 광학 특성이 우수함을 알 수 있다. 하지만 1,3-dioxolane으로 제조된 PC 필름의 경우 용매 제거 속도를 80 °C 이상에서 제조된 필름을 제외하고는 광 투과율이 현저히 감소됨을 알 수 있다. 일반적으로 필름에서의 광 투과 특성은 필름의 내부적인 요인과 외부적인 요인에 의하여 결정된다. 1,3-dioxolane으로 제조된 필름의 경우 필름 내부의 결정에 의하여 광산란이 일어나며 외부적으로는 필름 표면의 거칠기의 증가에 의하여 광 투과 특성이 현저히 감소함을 알 수 있다.

Figure 7에 methylene chloride와 1,3-dioxolane으로 제조된 PC 필름의 기계적 특성을 나타내었다. 결정화가 발현되지 않는 methylene chloride에 의하여 제조된 필름은 용매 제거 온도에 관계없이 유사한 기계적 특성을 갖는 반면 결정성을 갖는 1,3-dioxolane에 의하여 제조된 필름의 경우 용매 제거 온도가 낮아질수록 즉 결정화도가 증가될수록 인장 강도와 탄성률은 증가되는 반면 신율은 커다란 변화가 없음을 알 수 있으며 이는 필름제조 과정에서 형성된 결정에 의하여 PC의 기계적 강도가 증가되기 때문이다. 하지만 무정형 필름을 만들기 위하여 고온에서 1,3-dioxolane을 제거한 필름의 경우 methylene chloride에 의하여 제조된 필름에 비하여 기계적 물성이 현저하게 떨어짐을 알 수 있으며 이는 급격한 용매 휘발에 의하여 발생하는 잔유응력과 미세 기공과 같은 형태학적인 차이에 의하여 탄성계수 및 인장강도가 감소함을 알 수 있었다.

결론

본 연구에서는 용액 가공에 의한 광학용 PC 필름의 제조 공정에서 사용되는 용매의 환경 친화성을 개선하기 위하여 현재 사용되고 있는 methylene chloride 대신 1,3-dioxolane을 용매로 사용하여 PC

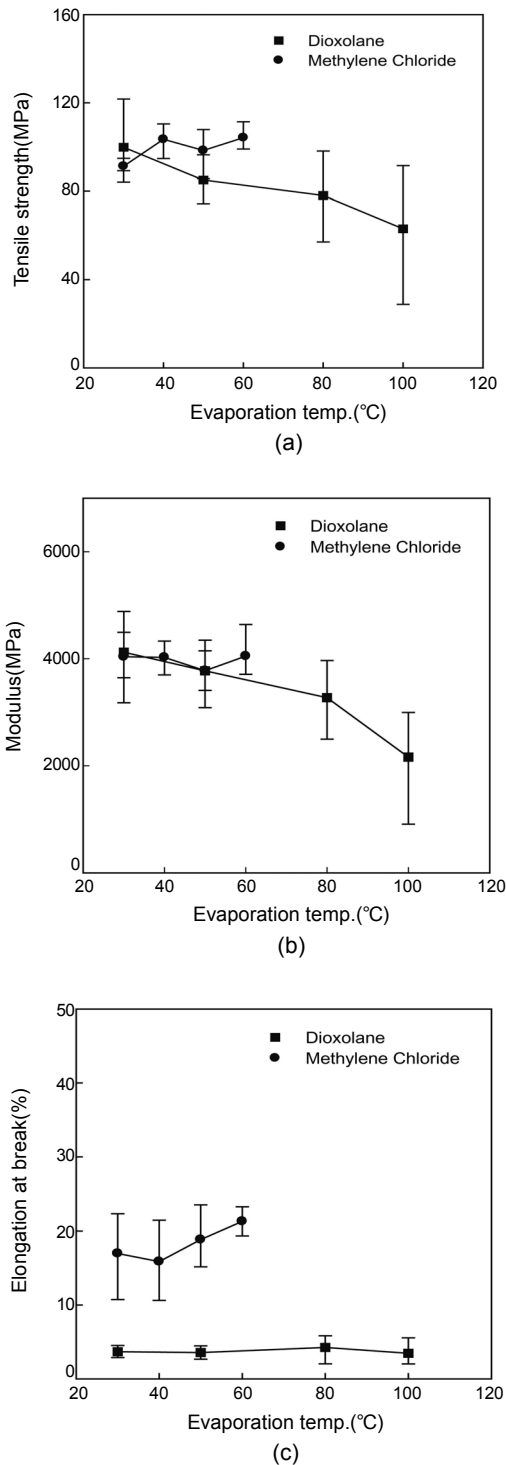


Figure 7. Mechanical properties of solution casting PC films: (a) tensile strength, (b) modulus, and (c) elongation at break.

필름을 제조하고 용매 제거 온도의 변화에 따른 이들 필름의 구조 변형을 확인하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 1,3-dioxolane은 methylene chloride에 비하여 높은 비점을 가져 용매 건조 공정에서 용매의 제거 속도가 상대적으로 느림을 알 수 있었다.

2) 1,3-dioxolane의 경우 100 °C 이하의 용매 제거 온도에서는 용매 제거 속도가 감소됨에 따라 용액상의 경직된 PC 주사슬이 충분히 결정화할 수 있는 시간을 가져 PC에 결정화가 진행됨을 확인할 수 있었다. 용매 제거 온도를 낮춤에 따라 결정화가 가속화되어 PC의 결정화도가 증가됨을 확인할 수 있었다.

3) 이러한 결정화도의 증가는 필름의 표면을 거칠게 하여 광학 필름으로서의 광투과 특성을 현저히 감소시킴을 확인할 수 있었으며 따라서 1,3-dioxolane을 이용한 광학용 PC 필름의 제조를 위해서는 결정화가 발현되지 않는 온도에서 필름 건조 조건을 선택해야 함을 확인할 수 있었다.

4) 1,3-dioxolane의 사용에 의해 결정화가 발현된 PC 필름은 결정화도가 증가될수록 인장 강도와 탄성률은 증가되는 반면 신율에는 커다란 변화가 없음을 알 수 있으나 무정형 PC 필름의 경우 methylene chloride에 의하여 제조된 필름에 비하여 기계적 물성이 감소함을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 중기거점기술개발사업의 지원에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Schnell, *Chemistry and Physics of Polycarbonates*, Inter Science, New York, 1964.
2. A. M. Nasr and A. M. Sadik, *Pure Appl. Opt.*, **3**, 200 (2001).
3. G. Harsnyi, *Sensor Review*, **20**, 98 (2000).
4. J. Dybal, P. Schmidt, J. Baldrian, and J. Kratochvil, *Macromolecules*, **31**, 6611 (1998).
5. U. Numrich, K. Hofmann, R. Emerson, T. Pfaffas, and M. Meier-Kaiser, US Patent 6613264 (2003).
6. Y. Gofer, M. Ben-Zion, and D. Aurbach, *J. Power Sources*, **39**, 163 (1992).
7. A. Benkhira, L. Reibel, J. Francois, and M. Bagassi, *Polymer*, **38**, 2665 (1997).
8. J. P. Mercier, G. Groeninckx, and M. Lense, *J. Polym. Sci.*, **26**, 2975 (1981).
9. H. L. Heiss, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 625 (1979).
10. C. C. Su, E. M. Woo, C. Y. Chen, and R. R. Woo, *Polymer*, **38**, 9 (1997).
11. G. Ji, G. Xue, J. Ma, C. Dong, and X. Gu, *Polymer*, **37**, 3255 (1996).
12. B. Montanari, P. Ballone, and R. O. Johnes, *Macromolecules*, **31**, 7784 (1998).
13. H. J. Kang, J. L. White, H. Yamane, and Y. Matsukura, *Intern. Polym. Proc.*, **2**, 83 (1988).