

Methylene Chloride/1,3-Dioxolane 혼합 용매에 의한 용액 가공 폴리카보네이트 필름의 결정화

김환기 · 김재현 · 김성도* · 한준희* · 강호종†

단국대학교 고분자공학과, *SKC (주)

(2008년 5월 27일 접수, 2008년 6월 13일 수정, 2008년 6월 17일 채택)

The Crystallization of Polycarbonate Film Using Methylene Chloride/1,3-Dioxolane as a Solution Casting Co-Solvent

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

Dept. 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 13, 2008; Accepted June 17, 2008)

초록: 광학용 폴리카보네이트 필름 제조에 사용되는 methylene chloride/1,3-dioxolane 혼합 용매가 폴리카보네이트 결정화에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. Methylene chloride에 환경 친화성 용매인 1,3-dioxolane을 혼합한 co-solvent를 용액 캐스팅 PC 필름 가공의 용매로 사용하는 경우, 혼합된 1,3-dioxolane에 의하여 필름 건조 시 용매 제거 속도가 느려져 PC 필름의 결정화를 유발시킴을 알 수 있었다. 이러한 결정화 현상은 용매 조성비 및 용매 건조 온도를 조절하여 용매 제거 속도를 증가시킴으로 최소화할 수 있음을 확인하였다. PC의 결정화는 PC 필름의 표면 거칠기를 증가시키고 이는 필름의 광학 특성을 감소시키는 요인으로 작용함을 알 수 있었다.

Abstract: The effect of methylene chloride/1,3-dioxolane co-solvent on the crystallization in the optical polycarbonate film was investigated. Increasing 1,3-dioxolane content in co-solvent resulted in the crystallization due to the lowering of solvent evaporation rate during film drying process. The crystallization in PC film could be minimized by either controlling of solvent composition and increasing solvent drying temperature. It was found that the surface roughness of solution casting PC film was affected by both crystallization and solvent evaporation rate. This morphological effect by alternative solvent is ascribed to a large decrease in light transmissivity on the optical PC film.

Keywords: methylene chloride, 1,3-dioxolane, co-solvent, polycarbonate, crystallization.

서 론

광학용 폴리카보네이트(PC) 필름은 광학적 등방성을 유지하기 위하여 용액 가공에 의하여 제조되어지고 있다.¹⁻³ 일반적으로 용액 가공 시 사용되는 용매로는 PC에 대한 용해성(0.31 g/cc)이 우수하며 낮은 비등점(39 °C)에 의하여 용매의 제거 속도가 상대적으로 빠른 methylene chloride가 주로 사용되고 있다.^{4,5} 하지만 methylene chloride는 발암성을 가지고 있어 작업자의 노동 환경 안전을 위하여 미국, 일본 등에서 그 사용 허용량을 점차 줄여가고 있는 실정이다. 국내에서도 이에 대한 규제가 진행될 것으로 예측되고 따라서 광학용 PC 필름 제조를 위한 대체 용매에 대한 연구가 필요하다.

PC를 용해할 수 있는 용매로 tetrachloroethane(0.33 g/cc),

chloroform(0.20 g/cc), 1,1,2-trichloroethane(0.10 g/cc) 그리고 1,3-dioxolane(0.20 g/cc) 등이 있다.^{6,7} 이들 중 1,3-dioxolane은 친환경 용매로 알려져 있으나 methylene chloride에 비하여 상대적으로 PC에 대한 용해성이 떨어지며 높은 비등 온도에 의하여 용매 제거 속도가 느려 용액 필름 가공 과정에서 PC를 결정화시키는 문제점을 야기시킨다.

축중합에 의하여 제조된 무정형 고분자의 경우 용매의 확산 및 제거에 의하여 결정화가 유발되는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁻¹⁷ 이는 용매 확산 및 제거 과정에서 발생하는 응력에 의하여 고분자 주사슬의 움직임이 가능해져 유연성을 가지며 따라서 결정화가 가능하게 된다. 고분자의 용매 확산에 대한 연구로서^{8,9} cellulose acetate,¹⁰ polystyrene,¹¹ poly(methyl methacrylate) 등에¹² 대한 연구가 수행되었으며 용매에 의한 고분자 결정화 연구로서 poly(ethylene terephthalate),^{13,14} nylon,¹⁵ polycarbonate¹⁶ 그리고 polyetherether-

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hjkang@dku.edu

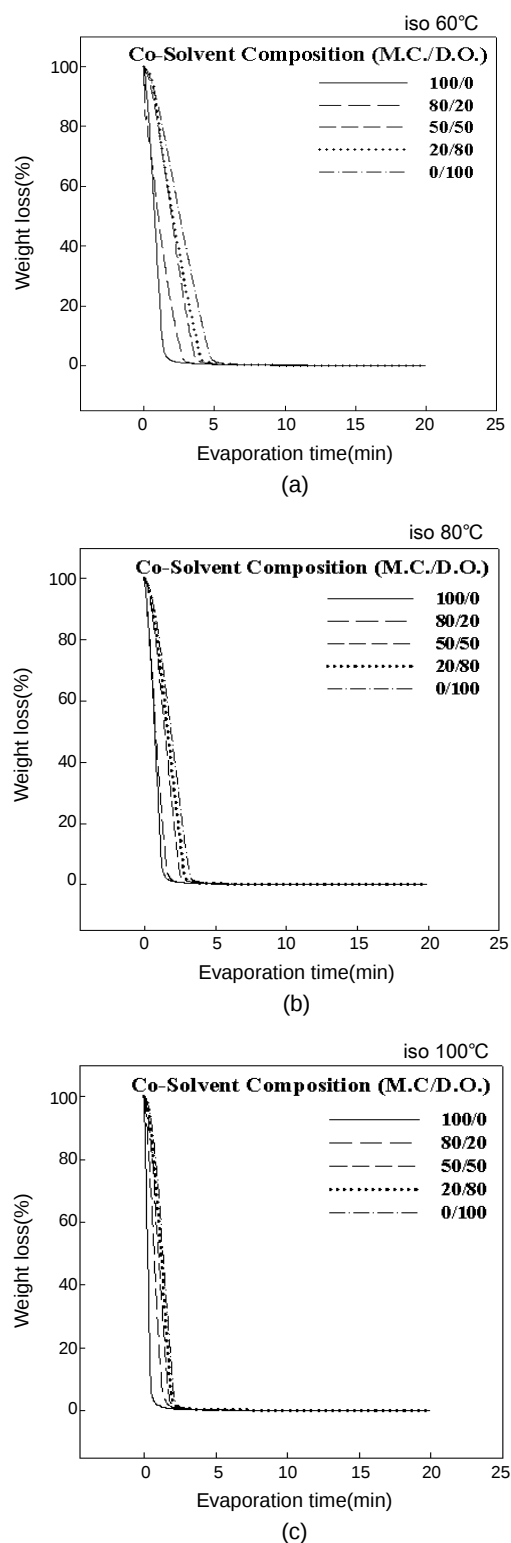


Figure 1. Isothermal TGA spectra of polycarbonate dope (5 wt%) made by methylene chloride /1,3-dioxolane co-solvent at (a) 60 °C, (b) 80 °C, and (c) 100 °C.

ketone 등에¹⁷ 대한 연구가 보고된 바 있다.

본 연구에서는 광학용 PC의 용매로 사용되는 methylene chloride

에 환경 친화성 용매인 1,3-dioxolane을 혼합한 co-solvent를 이용하여 용액 캐스팅용 PC 필름 dope를 제조하고 용매 제거 과정에서 발생하는 PC의 결정화와 이에 따른 필름 물성 변화에 대하여 살펴보고자 하였다.

실 험

본 연구에서 Teijin사의 무게 평균 분자량이 18000인 광학용 PC (AD-5503)를 사용하였다. 용매는 Aldrich 사에서 구입한 methylene chloride와 1,3-dioxolane의 혼합 용매를 정제 없이 사용하여 용액 캐스팅용 PC dope를 제조하였다. 혼합 용매의 조성비는 methylene chloride/1,3-dioxolane의 비가 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 50/50, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100으로 하였으며 농도에 의한 결정화 영향을 최소화하기 위하여 dope의 농도를 5 wt%로 하여 상온에서 24시간 동안 magnetic stirrer를 사용하여 혼합하여 제조하였다. 제조된 PC dope는 자체 제작된 반경이 4 mm인 유리로 만들어진 열질량분석기(Mettler사 TGA 50) boat에 부어 60, 80, 100 °C의 등온 조건에서 dope의 무게 변화로서 용매의 제거 속도를 측정하면서 동시에 두께가 10 µm인 필름을 제조하였다. 혼합 용매 제거에 따른 제조된 필름의 결정화를 확인하기 위하여 Mettler사의 DSC 822를 사용하여 용융 피크를 관찰함과 동시에 이들의 용융 엔탈피, 용융 온도를 측정하였다.

결정화 및 용매 제거에 따른 필름 표면의 거칠기를 확인하기 위하여 Digital Instruments사의 AFM(atomic force microscopy, Nano Scope IIIa)를 사용하여 표면 3D image를 얻고 이로부터 용매의 제거 온도 및 혼합 용매의 조성비에 따른 표면 거칠기 Ra값의 변화를 측정하였다. 이와 함께 결정화 및 표면 거칠기의 변화에 따른 필름의 광 투과도 정도를 Unicam사의 UV/VIS spectrometer UV2로부터 확인하였다.

결과 및 토론

Figure 1에 각각의 등온 조건에서 methylene chloride/1,3-dioxolane의 혼합 용매의 용매 제거 속도를 PC dope의 무게 변화로서 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 혼합 용액에서 1,3-dioxolane의 조성비가 증가할수록 혼합 용매를 100% 제거하는데 걸리는 시간이 증가됨을 알 수 있다. 이는 1,3-dioxolane의 비등점(79 °C)이 methylene chloride(39 °C)에 비하여 상대적으로 높기 때문이다. 특히, 용매 건조 조건이 60 °C인 경우는 1,3-dioxolane의 비등점보다 낮은 온도로 인하여 용매의 제거가 상대적으로 느려 혼합 용매의 조성비에 따른 용매 건조 속도의 영향이 많은 반면, 80 °C 이상에서는 모든 조성에서 60 °C에 비하여 용매 건조 속도가 빨라지며 혼합 용매의 조성비가 용매 제거 속도에 미치는 영향이 상대적으로 적음을 알 수 있다. 따라서, 환경 친화성 용매인 1,3-dioxolane으로 광학 PC 필름 제조 용매로 사용하는 경우 methylene chloride와 비교하여 상대적으로 높은 용매 건조 온도를 선택해야 될 것으로 예상된다.

Figure 2에 각기 다른 등온 온도에서 혼합 용매를 제거한 PC 필름의 DSC spectra를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 순수 methylene chloride를 용매로 사용하는 경우, 본 연구의 용매 제거 온도

인 60, 80, 100 °C에서 용매를 제거한 시료 모두 용융 피크가 생기지 않는 것으로 보아 PC 필름에 결정화가 일어나지 않는 반면, 순수 1,3-dioxolane을 용매로 사용하는 경우 1,3-dioxolane의 비등점보다 낮은 60 °C의 용매 제거 온도에서 PC의 용융 피크가 관찰됨을 알 수 있다. 상대적으로 낮은 60 °C에서 용매를 제거한 시료의 경우 1,3-dioxolane을 methylene chloride에 30 wt% 이상 혼합하면 결정화가 발생하는 반면 1,3-dioxolane의 비등점 이상의 온도인 100 °C의 경우 전 조성에서 결정화가 일어나지 않음을 알 수 있다.

이러한 용매 제거 시의 PC의 결정화 현상은 용매에 의하여 PC 사슬의 운동성 증가에 의해 사슬이 유연성을 가져 용매가 제거되는 고상화 과정에서 쉽게 결정을 형성하게 되기 때문이다. 하지만 methylene chloride의 함량이 많은 혼합 용매와 용매 제거 온도가 높은 경우 용매의 제거 속도가 상대적으로 빨라 PC 주사슬이 용액 상태에서 유연성을 가지고 있더라도 이들이 결정화할 수 있는 충분한 시간을 갖지 못하여 결정화 현상이 일어나지 않는 것을 확인할 수 있다. Figure 2(a)에서 보는 바와 같이 60 °C에서 용매를 제거하는 경우 순수 methylene chloride와 1,3-dioxolane이 20% 이하가 함유된 dope에서는 결정화가 일어나지 않으나 1,3-dioxolane의 함량이 30–100% 경우 결정화가 일어남을 확인할 수 있다. 특히 용매

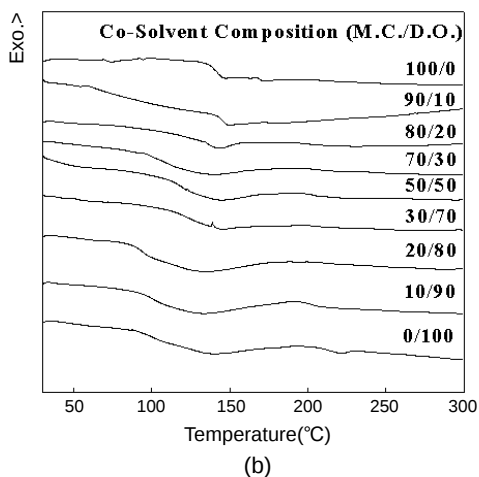
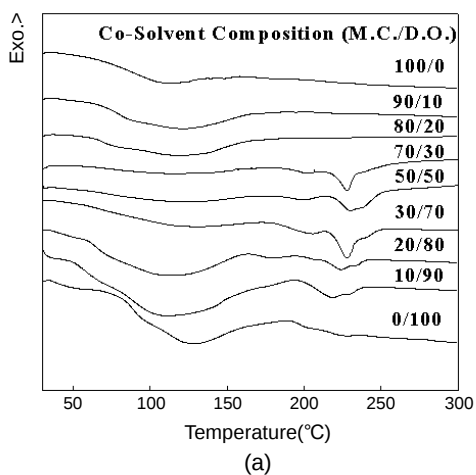


Figure 2 DSC spectra for PC dope made by methylene chloride/1,3-dioxolane *co*-solvent at (a) 60 °C and (b) 100 °C.

의 조성비가 50/50인 경우에 결정이 가장 많이 생성되는 것을 확인할 수 있는데 이는 1,3-dioxolane 첨가에 의하여 용매의 비등점이 높아져 결정화가 일어나며 아울러 *co*-solvent를 사용하는 경우 각 용매의 용해 특성 차이에 의한 용매 제거 메커니즘 변화에 따른 결과로 유추되어 진다. Figure 2(b)에서 보이는 methylene chloride 다 조성에서 나타나는 유리전이온도 근처의 relaxation(이완) 현상은 methylene chloride의 증발이 급격히 일어남에 따라 주사슬에 가해지는 응력이 상대적으로 많아 비결정영역에 잔류 응력이 존재하게 되고 DSC scanning이 진행됨에 따라 이러한 PC 주사슬의 이완 현상이 발생하기 때문이다.

Figure 3에 Figure 2의 DSC spectra로부터 얻어진 용융 엔탈피, 용융온도를 혼합 용매의 조성비에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 methylene chloride와 1,3-dioxolane의 함량이 50/50에 가까울수록 그리고 용매의 제거 온도가 낮을수록 용융 엔탈피가 증가하는 것을 확인할 수 있고 용매 제거 온도가 감소됨에 따라 혼합 용매의 조성비가 이들의 용융 엔탈피에 직접적인 영향을 미침을 알 수 있다. 또한 기존의 methylene chloride를 사용하는 용액 가공에서

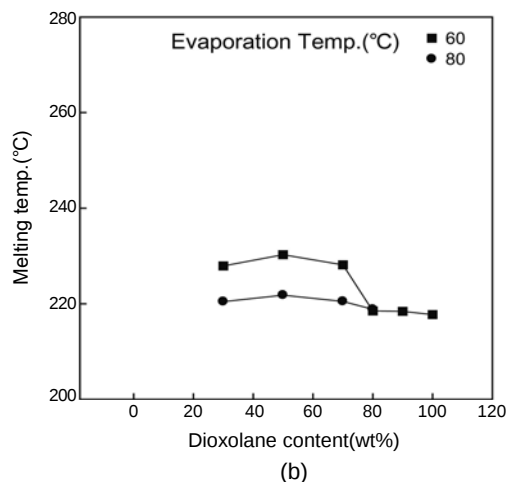
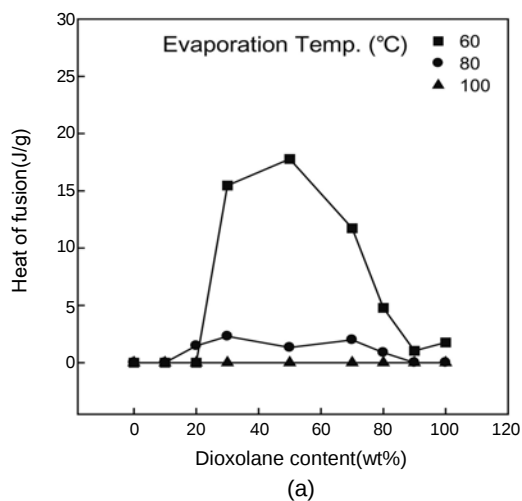


Figure 3. Effect of solvent composition on the thermal properties of solution casting PC : (a) melting enthalpy and (b) melting temperature.

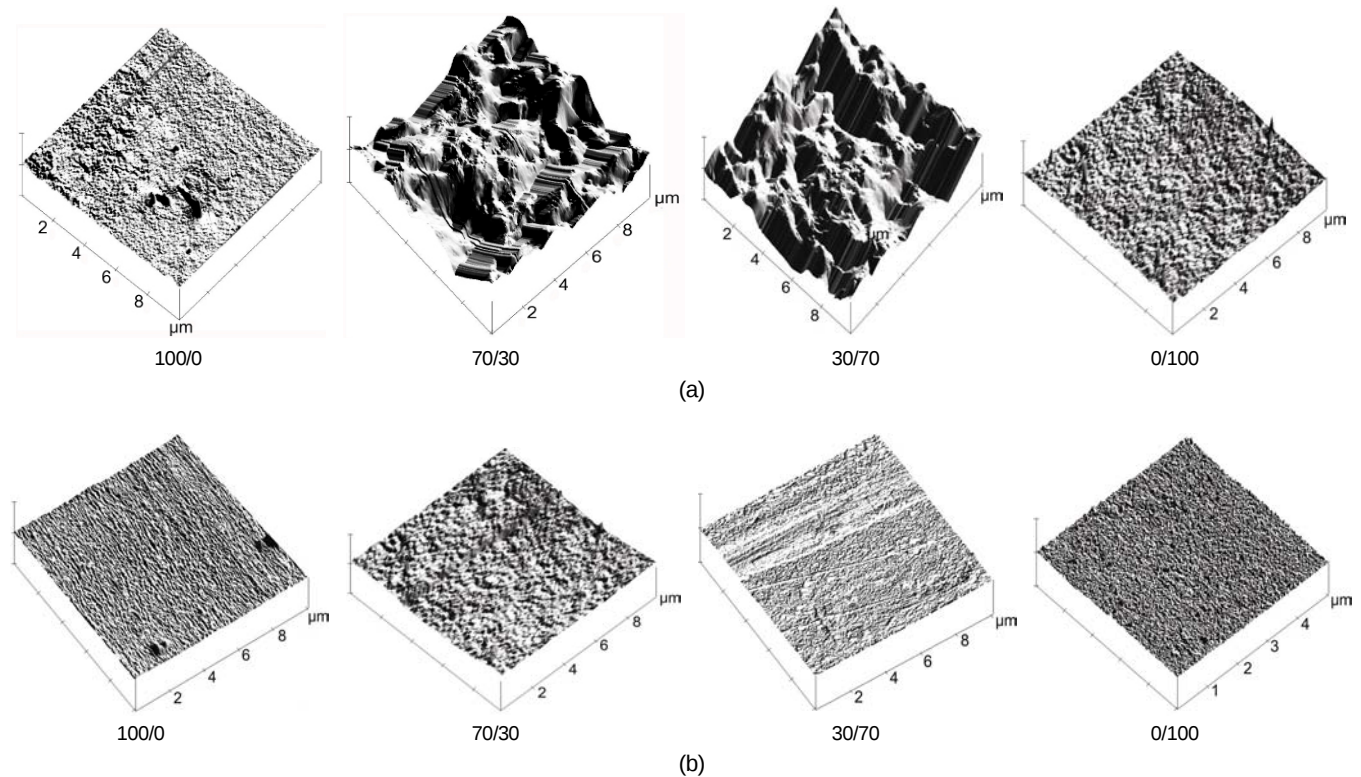


Figure 4. AFM microphotography of PC films made by methylene chloride/1,3-dioxolane at (a) 60 °C and (b) 100 °C.

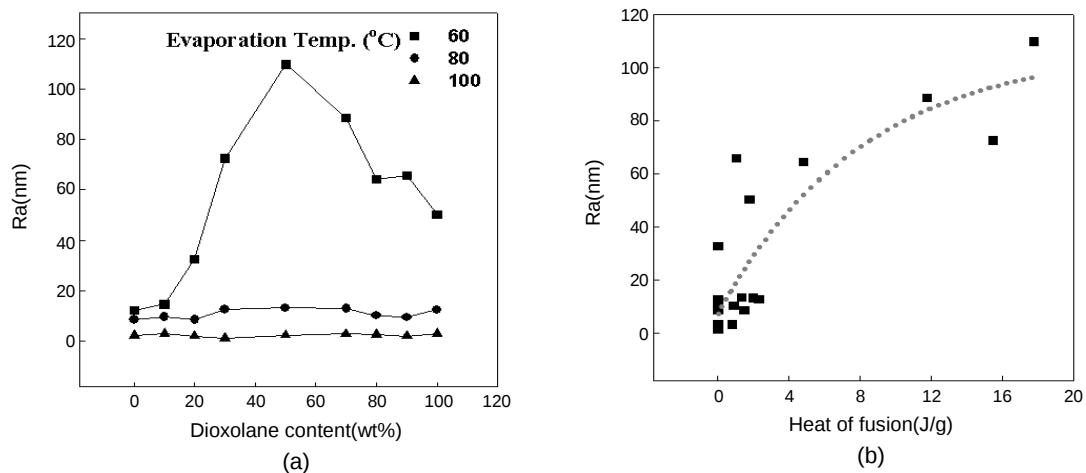


Figure 5. The surface roughness of PC films made by methylene chloride/1,3-dioxolane *co*-solvent as a function of (a) *co*-solvent composition and (b) relative crystallinity.

의 용매 제거 온도인 80 °C 에서는 혼합 용매 대부분의 조성에서 결정화가 발생하는 것으로 보아 PC의 용액 가공에서 1,3-dioxolane을 이용한 혼합 용매의 사용 시 광학용 PC 필름을 제조하기 위해서는 용매 제거 온도의 상향 조절하는 것이 필수적임을 알 수 있다.

Figure 3(b)에 혼합 용매의 조성비에 따른 용융온도의 변화를 나타내었다. 60 °C의 용매 제거 온도에서는 용매의 조성비에 따라 Figure 3(a)와 같이 결정의 양이 변함에 따라 용융온도 또한 용매의 조성비에 따라 변화되는 반면 80 °C의 용매 제거 온도에서는 혼합 용

매의 조성비에는 상관없이 용융 온도가 220 °C로 일정한 것으로 보아 형성된 PC의 결정의 양이 용매 조성비에 따라 크게 변하지 않음을 알 수 있다. 또한 그림에서 보는 바와 같이 100 °C의 용매 제거 온도에서는 결정이 형성되지 않아 용융 온도가 나타나지 않음을 알 수 있다.

Figure 4에 각각의 용매 제거 온도에서 얻어진 PC 필름의 표면 AFM 사진을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 순수 methylene chloride와 1,3-dioxolane을 용매로 사용한 필름의 경우 상대적으로 표면이 smooth함을 보이는 반면 혼합 용매의 경우 표면이 거칠어

짐을 알 수 있으며 이러한 현상은 60 °C에서 두드러짐을 알 수 있다.

Figure 5에 AFM 사진으로 얻은 표면의 거칠기 Ra 값을 혼합 용매의 조성비 그리고 필름의 상대 결정화도에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 순수 methylene chloride를 용매로 사용하는 경우 100 °C에서 제조된 필름은 Ra 값이 2.0 nm이하로 광학용 PC 필름으로 사용가능한 매우 smooth한 필름의 표면을 가짐을 알 수 있으나 용매 제거 온도를 증가시키면 필름의 표면이 거칠어짐을 알 수 있다. Figure 3(a)에서 확인된 바와 같이 methylene chloride를 용매로 사용하면 결정이 형성되지 않으나 이러한 표면 거칠기의 변화가 생기는 이유는 표면 거칠기의 변화 요인이 결정 형성뿐만 아니라 용매 제거 속도에도 관계가 있음을 반증한다. 반면, 순수 1,3-dioxolane을 용매로 사용하는 경우 80–100 °C에서는 methylene chloride로 제조된 필름과 유사한 거칠기를 가지나 용매 제거 온도가 증가할수록 Ra 값이 증가되며 60 °C에서 제조된 필름 표면의 거칠기가 48 nm의 값을 가짐을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 순수 1,3-dioxolane을 용매로 사용하는 경우 용매 제거 온도는 1,3-dioxolane의 비등점 이상 되어야 광학 필름에 적절한 거칠기를 갖는 필름을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

혼합 용매를 사용하는 경우 80–100 °C에서는 1,3-dioxolane의 함량의 증가함에 따라 필름의 거칠기에 큰 영향이 보이지 않는 것을 관찰할 수 있으나 60 °C의 용매의 건조 온도에서는 50/50 조성에서 필름이 가장 거칠어짐을 알 수 있다. 이는 Figure 3(a)의 용매 제거에 따른 결정화도의 용매 조성비에 따른 변화와 유사한 경향을 보이고 있어 혼합 용매에 의한 필름 거칠기의 변화는 필름의 결정화 정도와 관계가 있음을 알 수 있다. Figure 5(b)에 필름의 거칠기를 필름의 상대 결정화로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 결정화도가 낮을수록 표면 거칠기 값은 작고 결정화도가 높을수록 표면 거칠기 값 역시 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 결정화 과정에서 표면의 에너지를 최소화하기 위한 부피 수축의 결과로 해석할 수 있다.

Figure 6에 혼합 용매로 제조된 필름의 광 투과 특성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 광 투과 특성은 용매 제거에 의하여 생성된 결정과 이들 결정 및 용매 제거에 따른 표면 특성과 밀접한 관계를 가짐을 알 수 있다. 필름의 광 투과 특성은 결정과 필름 내부에서의 산란과 필름 표면 거칠기에 의한 외부 산란에 의하여 결정된다. Figure 6(b), (c)에 표면 거칠기와 결정화도에 따른 광 투과 특성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 혼합 용매의 조성 및 용매 제거 온도에 따라 생성된 결정화도가 증가할수록 그리고 표면의 거칠기가 증가할수록 광 투과 특성이 떨어짐을 알 수 있다.

결론

본 연구에서는 광학용 PC 필름 제조에 사용되는 용매로서 methylene chloride/1,3-dioxolane 혼합 용매를 적용시켜 혼합 용매의 조성비와 용매 건조 조건이 PC의 결정화에 미치는 영향과 결정화가 PC 필름의 표면 거칠기 및 광 투과도에 미치는 영향을 살펴본다 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Methylene chloride와 1,3-dioxolane의 혼합 용매에서 1,3-dioxolane 조성비가 증가됨에 따라 용매의 제거 속도가 상대적으로

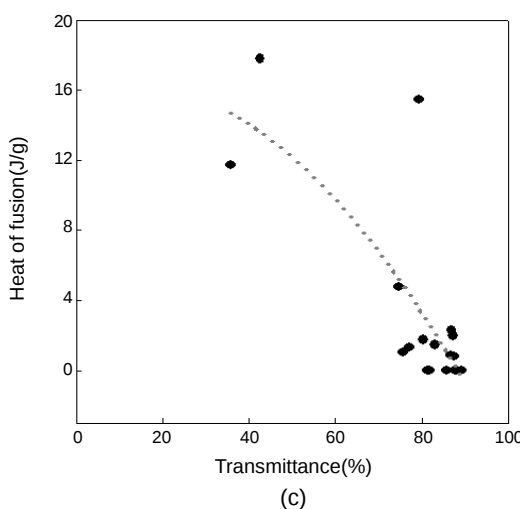
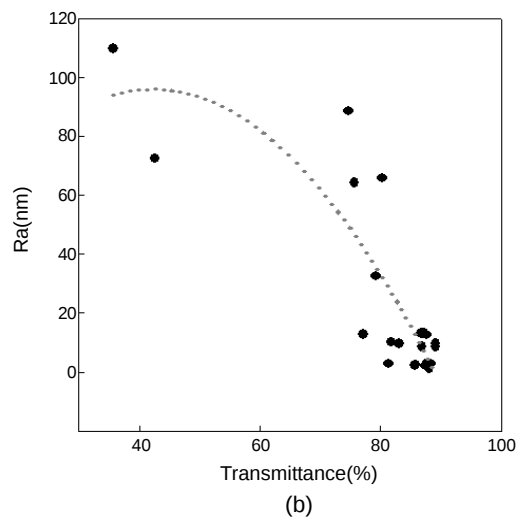
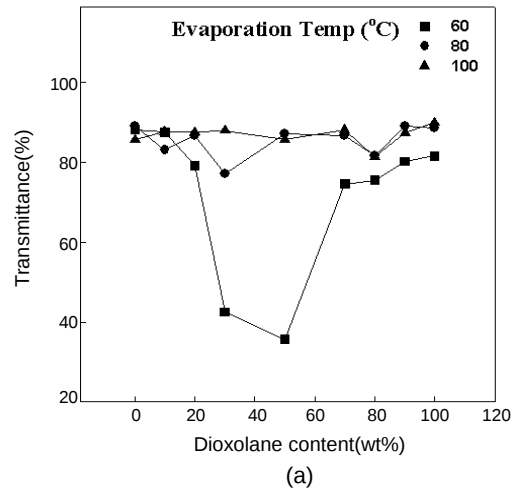


Figure 6. Light transmissivity of solution casting PC films made by methylene chloride/1,3-dioxolane *co*-solvent as a function of (a) *co*-solvent composition, (b) surface roughness, and (c) relative crystallinity.

느려짐을 알 수 있었으며 용매 제거 온도를 증가시킴에 따라 용매 제거 속도를 증가시킬 수 있음을 확인하였다.

2) 1,3-Dioxolane의 methylene chloride 혼합에 의한 용매 제거 속도의 감소는 PC 주사슬의 결정화를 유발시키며 용매의 건조 온도를 증가시킴으로써 이러한 결정화를 최소화할 수 있었다.

3) 혼합 용매 사용에 따른 PC 결정화에 의하여 필름의 표면이 거칠어짐을 알 수 있었으며 용매 건조 온도의 증가에 의하여 결정화에 의한 PC 필름 표면의 거칠 정도를 최소화할 수 있음을 확인하였다.

4) 혼합 용매 사용에 따른 결정화 및 표면 거칠기의 증가는 PC 필름의 광 투과 특성을 저하시키는 요인이 됨을 알 수 있었다.

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

참 고 문 헌

1. J. Dybal, P. Schmidt, J. Baldrian, and J. Katochvil, *Macromolecules*, **31**, 6611 (1998).
2. C. C. Su, E. M. Woo, C. Y. Chen, and R. R. Woo, *Polymer*, **38**, 9 (1997).
3. M. Tomaselli, M. M. Zehnder, P. Robyr, C. Grob Pisano, R. R. Ernst, and U. W. Suter, *Macromolecules*, **30**, 3679 (1997).
4. J. P. Mercier, G. Groeninckx, and M. Lense, *J. Polym. Sci.*, **26**, 2975 (1981).
5. H. L. Heiss, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 625 (1979).
6. W. R. Moore and M. Uddin, *Eur. Polym. J.*, **5**, 185 (1969).
7. I. I. Sapragnas, M. K. Liutkevichius, and A. I. Machiulis, *Mech. Compos. Mater.*, **29**, 284 (1993).
8. T. Alfrey, E. F. Gurnee, and W. G. Lloyd, *J. Polym. Sci. C: Polym. Lett.*, **12**, 249 (1966).
9. H. L. Frisch, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 1 (1980).
10. L. Mandelkern and F. Long, *J. Polym. Sci.*, **6**, 457 (1951).
11. G. S. Park, *J. Polym. Sci.*, **11**, 97 (1953).
12. R. A. Ware, S. Tirtowidjojo, and C. Cohen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 717 (1980).
13. S. B. Lin and J. L. Koenig, *J. Appl. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **21**, 1539 (1983).
14. A. B. Desai and G. L. Wikes, *J. Polym. Sci. Symp.*, **46**, 291 (1974).
15. Y. Fujiwara and S. H. Zeronian, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 3601 (1979).
16. R. A. Ware, S. Tirtowidjojo, and C. Cofen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2975 (1981).
17. K. J. Shon and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **18**, 231 (1994).