Polymer (Korea) Vol. 25, No. 6, pp 811 817 (2001)

혼합용매에 의한 Polycarbonate의 결정화

황덕근† · 이창엽 · 설용건
연세대학교 화학공학과
(2000년 12월 9일 접수)

Solvent Induced Crystallization of Polycarbonate in Mixed Solvent

D. K. Hwang†, C. Y. Lee, and Y. G. Shul
Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul, Korea
†e-mail : HDK1024@yahoo.co.kr
(Received December 9, 2000)

요 약 : 용매와 비용매의 다양한 비율에 따라서 bisphenol A polycarbonate(PC)의 무정형에서 결정성의 상변화를 확인하였다. 용매로 chloroform을, 비용매로 isopropanol을 사용하였다. 결정화된 PC는 광학현미경과 SEM, XRD, DSC를 이용하여 조사하였고, DSC와 XRD의 측정값은 PC의 결정화도를 판단하는데 이용하였다. 용해도 상수는 PC의 결정화도를 조절하는데 중요한 인자로 PC 결정화도 차이는 혼합용매의 용해도 상수 차이로 설명하였다. 용매와 비용매 비율이 75/25 wt%의 PC 용액에서 고결정화도를 가진 PC powder로 얻을 수 있었다. 이런 결과는 혼합용매의 용해도 상수(9.85)가 PC의 용해도 상수(9.9)와 유사하였기 때문이라고 판단된다.

ABSTRACT : Crystallization behaviour of bisphenol A polycarbonate(PC) from amorphous phase was studied by varing solvent/nonsolvent ratios in liquid phase. Chloroform and isopropanol were used as a solvent and a nonsolvent, respectively. Samples were characterized by optical microphotography, scanning electron microscope(SEM), X-ray diffaction (XRD), and differencial scanning calorimeter(DSC). DSC and XRD measurement were used to determine the crystallinity of PC. The solubility constant seems to critical to control the PC crystallinity in solvent/nonsolvent mixture. The difference in PC crystallinity is explained by the difference in solubility constant of the mixture depending on the solvent/nonsolvent ratio. PC solution of 75/25 wt% (solvent/nonsolvent) ratio produced PC powder showing maximum crystallinity. At this condition solubility constant (9.85) of the mixed solvent was close to PC(9.9).

Keywords : *polycarbonate, crystalline, amorphous, solubility parameter.*

서 론

Polycarbonate(PC)에 대한 관심은 지난 20여년간 산업부문에 넓게 적용되어 왔다. 특히, 기계적 물성 및 열적·광학적 특성, 치수 안정성 등이 우수하여, engineering plastic을 대표하고 있으며, 자동차, 전기 전자 등 다양한 산업에서 폭넓게 적용되어 사용되고 있다.[1]

PC의 분자 모형은 부피가 큰 구조로써, 유연한 카보네이트 그룹과 유연하지 못한 페닐프로판 그룹으로 이루어져 있다. 과거 연구에서 PC의 강도는 페닐렌 그룹, 카보닐 그룹과 메틸렌 그룹의 배열된 상태에 따라서 분자사슬의 구조와 밀도가 달라지게 된다고 연구되었으며 이와 같은 이론적인 바탕을 근거해서 PC에 대한 수많은 연구가 진행되어 왔다.[2]

무정형 PC를 결정화한 것은 고온에서 장기간 처리

하거나 용매에서 서서히 용매를 증발시켰을 경우에 쉽게 결정화시킬 수 있다. 용매를 이용한 결정화에서 용매의 효과는 대단히 크며, 비교적 쉽게 결정화된 시료를 얻을 수 있다. 용매의 종류나 그 증발속도 등에 의해서 결정화 상태도 다르며, 메틸렌 클로라이드 용매를 이용한 결정화의 진행은 육안으로도 쉽게 관찰할 수 있다.[3] 이렇게 만들어진 결정성 PC의 분자구조의 결정화 정도를 X-ray를 이용해서 확인할 수 있었다. 앞선 연구들은 현재 상용화되어 사용되고 있는 bisphenol A polycarbonate를 기준으로 많은 연구가 진행되어 왔으며, XRD, DSC, NMR 등으로 특성이 확인되었다.[4-7] 근래에는 AFM(atomic force microscope)과 SPM(scanning force microscope)의 발달로 인해서 열과 용매에 의해서 결정화되는 과정을 확인하는 연구가 Harron HR등에[8,9] 의해서 확인되었고, R. C. Ruaan등의[13] 연구에서는 혼합용매 비율에 따라서 막의 형태를 변화시킬 수 있다고 보고하였다. 이는 용매와 비용매의 비율에 따른 용해도 상수의 변화가 고분자에 접목시킴으로써 상변화가 일어나게 되고 이에 따른 구조가 변화하게 되는 기술을 막에 적용시킨 예이다.

지난 연구에서는 PC의 결정화 현상과 결정화 진행과정에 대한 연구가 주로 이루어 졌지만, PC의 결정화 현상을 이용한 결정화 조절과 형태의 변화 과정을 관찰하는 기초연구는 미비한 실정이다.

이에 본 연구에서는 용매와 비용매 혼합에 의해서 조절되는 상변화를 혼합용매 비율을 변화시킴으로써 이에 따른 영향에 대해서 연구하였다.

실 험

본 실험에 사용한 시약은 chloroform(Junsei Co.), isopropanol(Hyaman Co.)을 사용하였으며, PC는 Mistsubish-Dow Chemical의 201-10제품을 실험에 사용하였다. 사용된 PC의 중량평균 분자량 ($\overline{M}_w$)은 40800으로 GPC(gel permeation chromatography, Water's, 150CV, USA)를 사용하여 확인하였다.

무정형 PC가 혼합용매에 의해서 결정화되는 과정을 Figure 1의 실험 순서에 의해서 진행하였다. PC 용액은 Process A 순서에 의하여 용매인 chloroform에 PC 10 phr을 무게비율 (wt%)로 첨가하여

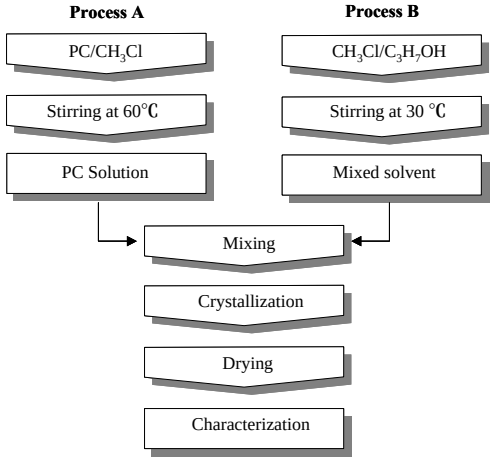


Figure 1. Procedure of solvent induced crystallization of PC.

60 ℃에서 60분간 교반하여 제조하였다. 혼합용매는 Process B에 따라서 용매와 비용매인 isopropanol을 일정한 비율에 따라서 교반하여 만들었다. 각 Process에서 만들어진 PC용액과 혼합용매는 PC용액에 혼합용매를 첨가한 후에 30분간 교반하고, 24시간 동안 상온에서 안정화시킨 후에 90 ℃에서 건조시켜 결정화된 PC를 생성하였다.

PC의 결정화 형태의 변화는 광학 현미경(optical microphotography, Nicon, SM2T, Japan)과 주사전자현미경(scanning electron microscope, Jeol, H-6010A, Japan)을 이용하여 확인하였고, 결정화도의 변화과정을 확인하기 위해서 X선 회절 분석기(Rigaku, D-max3, Japan)를 사용하여 $2\theta = 3$ 30° 영역에서 측정하였다. 타게트로는 CuK α를 사용하였다.

혼합용매의 비율에 따른 무정형과 결정성 영역의 상변화 과정을 10 ℃/min의 승온 속도로 50 ℃에서 350 ℃까지 질소 분위기에서 시차주사열량계(differencial scanning calorimeter, DuPont, TA instrument, USA)를 이용하여 비교 분석하였다.

결과 및 고찰

결정화 형태. 혼합용매 비율에 따라서 결정화된 PC는 광학 현미경과 주사 전자현미경을 이용하여 Figure 2에서 형상을 확인하였다. PC에 용매만을 사용한 (a)의

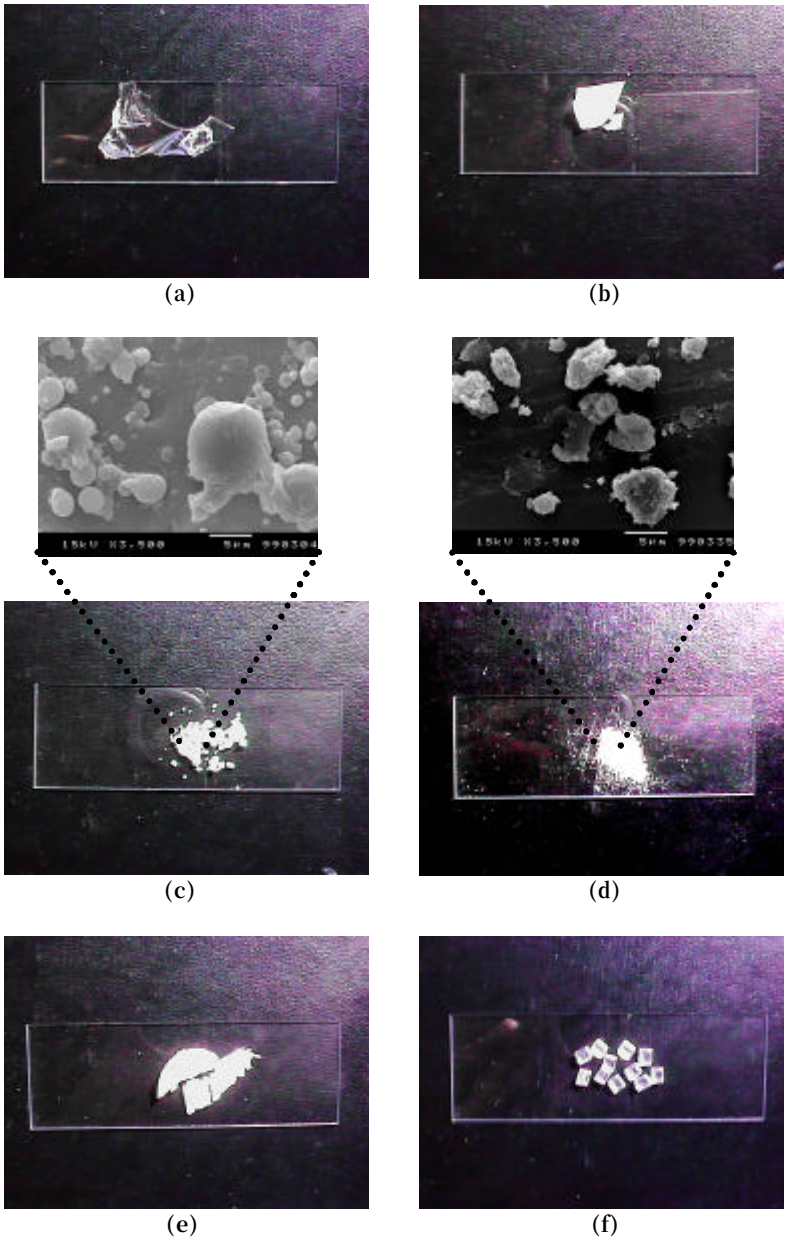


Figure 2. Surface morphology of PC samples : PC in (a) CH_3Cl, (b) $CHCl_3$/IPA(95/5 wt%), (c) $CHCl_3$/IPA (80/20 wt%), (d) $CHCl_3$/IPA(75/25 wt%), (e) $CHCl_3$/ IPA(70/30 wt%), and (f) IPA.

경우 건조 전에는 투명한 PC용액 상태로 유지되었고, 건조 후에도 투명한 필름형태의 PC를 얻을 수 있었다. 비용매인 isopropanol의 함량이 5 wt% 혼합용매 비율에서 (b)는 건조 전에는 투명한 PC용액 상태로 유지되었으나, 건조 후에는 불투명한 필름형태의 PC가 얻어졌다. 비용매의 함량이 20 wt%인 (c)의 경우는

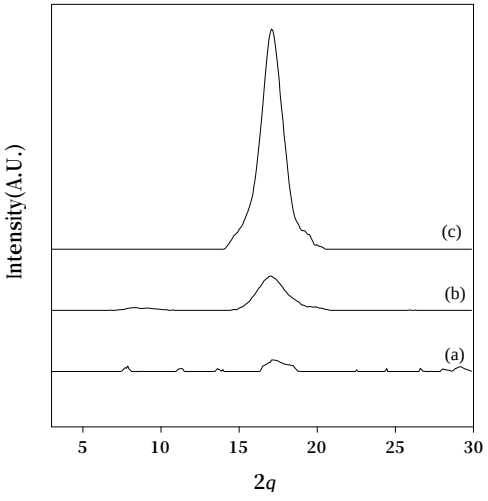


Figure 3. XRD patterns of PC samples :(a) amorphous PC, (b) crystallized PC in $CHCl_3$/IPA(95/ 5 wt%), and (c) crystallized PC in $CHCl_3$/IPA(75/25 wt%).

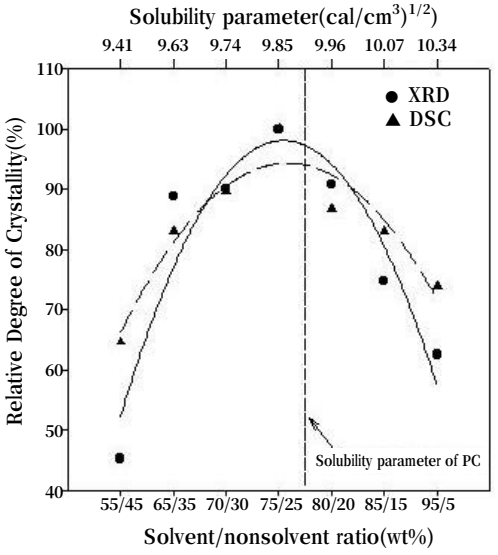


Figure 4. Effect of solubility parameter on PC crys - tallinity.

건조 후에 일정하지 않은 크기의 powder형태를 확인하였으며, 용매와 비용매의 비율이 75/25 wt%를 사용한 (d)에서는 4 7 μm 크기의 일정한 powder 형태의 결정화 PC가 생성되었다.

비용매 비율이 30 wt%이상 증가된 (e)의 경우에는 비용매의 함량이 증가함에 따라서 덩어리진 형태로 얻어졌고, 비용매만을 사용한 경우는 용해되지 않고 투명한 pellet형태를 유지하였다.

용해도 상수 변화에 따른 결정화도. 혼합용매에 따른 PC의 결정화도를 X선 회절로 확인하여 Figure 3에 나타내었다. 결정성 PC의 경우 특성 피이크는 17°에서 나타내기 때문에 3 30°에 범위에서 결정화도를 확인하였다. (a)에 나타난 무정형 PC의 경우 X선 회절로 확인한 결과 PC의 특성 피이크가 거의 나타나지 않았지만, (c)에 나타난 용매와 비용매의 비율이 75/25 wt%에서 powder형태로 얻어진 PC의 경우는 17°에서 감도가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 95/5 wt%에서 필름형태로 얻어진 (b)의 경우는 (c)와 비교하여 낮은 결정화도를 확인하였다.

G. Ji 등의[5] 연구에 따르면 X선 회절에 의한 PC의 결정화도를 다음의 두 가지 방법에 의해서 평가할 수 있다고 보고하였다.[14]

1. 결정성과 무정형의 표준 시료를 기준으로 결정화도의 상대적인 비율을 평가하는 방법

2. X선 회절 결과에 나타난 결정성 피이크의 적분값을 절대적인 비교에 의해서 평가하는 방법

본 실험에서는 용매와 비용매의 비율에 따른 결정화도의 차이를 상기 1번째의 방법을 이용하여 Figure 4에 나타내었다. XRD을 이용한 결정화도는 혼합용매의 비율이 75/25 wt%일 때를 100으로 기준해서 용매와 비용매 비율에 따른 결정화도의 상대적인 차이를 비교하였다. 비용매양이 5 wt%일 때의 결정화도는 62.5%의 결정화도를 나타냈지만, 25 wt%까지 비용매의 양을 증가시키면 결정성도는 100%로 증가하다가 45 wt%까지 증량하면, 45.2%의 감소된 결정화도를 나타내었다. DSC을 이용한 결정화도는 용융 피이크의 $\triangle H$(heat evaluated)값이 30.7 J/g로 가장 높은 값을 보이고 있는 75/25 wt%의 혼합용매 비율일 때를 기준으로 결정화도의 상대적인 차이를 비교하였다. DSC을 이용한 결정화도는 XRD을 이용한 결정화보다 낮은 기울기의 포물선형태의 결정화도를 나타내었지만 유사한 결과를 나타내었다.

R. C. Ruaan 등에[13] 의해서 연구된 용해도 상수의 변화에 따른 고분자 형태의 변화를 살펴보면, 용매와 비용매의 비율에 따라서 용해도 상수가 변화하고 이에 따른 막의 형태가 달라진다는 연구를 발표하였다.

Table 1. Effect of Solubility Parameters on PC Morphology

solvent	nonsolvent	*solubility parameter $(cal/cm^3)^{1/2}$	PC morphology after drying
chloroform ratio(wt%)	isopropanol ratio(wt%)	mixed solvent	
100	0	9.30	transparent film
95	5	9.41	opaque film
85	15	9.63	opaque power+film
80	20	9.74	opaque powder
75	25	9.85	opaque powder
70	30	9.96	opaque powder+mass
65	35	10.07	opaque mass
55	45	10.29	opaque mass
0	100	11.50	transparent pellet

*Solubility parameter($(cal/cm^3)^{1/2}$; solvent ratio×solvent solubility parameter (9.30)+nonlolvent ratio×nonsolvent solubility parmeter (11.5)).

본 실험에서도 혼합용매의 비율에 따라서 결정화된 PC의 형태는 필름, powder와 덩어리 등의 다양하게 변화된 형태를 확인하였고, 이에 대한 원인을 혼합용매의 용해도 상수와 비교하여 Table 1에 설명하였다.[12] PC의 용해도 상수는 9.9로 9.3의 용해도 상수를 갖는 chloroform에는 잘 용해되지만 11.5의 용해도 상수를 갖는 isopropanol에는 녹지 않는 것을 이용하여 혼합용액에서 PC의 결정화를 조절하였다. 용매와 비용매를 95/5, 75/25, 55/45 wt%로 혼합하면 각각의 용해도 상수는 9.41, 9.85, 10.29로 변하게 된다. 용해도 상수가 9.41의 경우는 비용매에 의해서 PC의 응고가 일어나기 위한 양이 적고, 용매에 함량이 높으므로 PC의 용해도가 높아지기 때문에 45.2%의 낮은 결정화도 값을 나타내는 것으로 판단된다. 용해도 상수가 10.29일 때 63.5%의 낮은 결정화도를 보이는 것은 비용매 함량이 높아지므로 용액상태의 PC의 용해도가 갑자기 낮아지게 된다. 이때 낮아진 용해도는 급속한 응고현상이 발생되기 때문에 덩어리진 형태의 결정화도가 낮은 PC가 얻어지게 되는 것으로 판단된다. 반면 용해도 상수가 9.85일 때 PC의 용해도 상수인 9.9에 근사한 값을 가지게 되어서 4-7 μm의 powder형태의 결정화도가 높은 PC가 얻어지게 되는 것으로 판단된다. 이 실험을 통해 혼합용매 비율에 따라서 PC의 용해도를 변화시킬 수 있으며, 이에 따른 결정화도와 형태를 변화시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

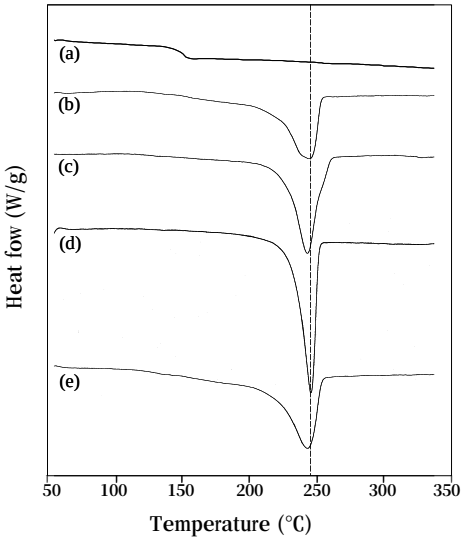
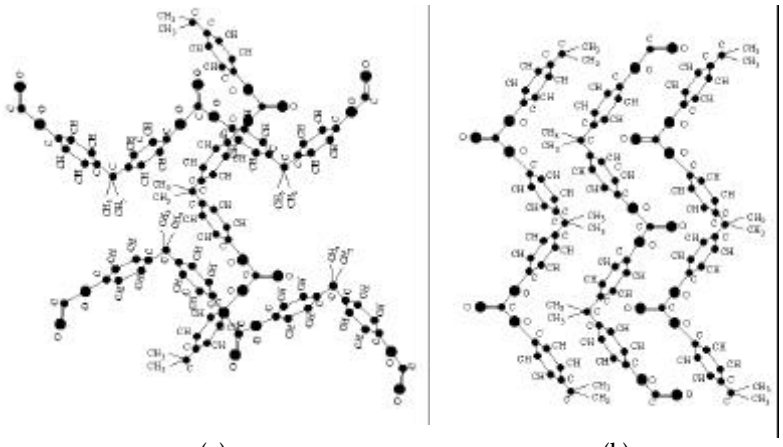


Figure 5. DSC thermograms of PC samples : (a) amorphous PC, (b) crystallized PC in CH_3Cl/IPA (95/5 wt%), (c) crystallized PC in CH_3Cl/IPA(80/20 wt%), and (d) crystallized PC in CH_3Cl/IPA(75/25 wt%), and (e) crystallized PC in CH_3Cl/IPA(70/30 wt%).

DSC를 이용한 특성화. Figure 4의 결과에서 혼합용매의 비율이 75/25 wt%에서 powder형태의 결정화도가 높은 PC가 얻어짐에 따라서 혼합용매 비율에 따른 상 변화를 시차주사열량계를 이용하여 Figure 5에서 확인하였다.



(a) (b)

Figure 6. A polycarbonate in the (a)amorphous and (b)crystallized state[H. Schell, *Chemistry and Physics of Polycarbonate*, 136 (1964)].

무정형 PC인 (a)에서는 142.8 ℃와 154.0 ℃의 온도영역에서 151.8 ℃의 유리전이온도(T_g)를 확인하였다. 이에 비하여, 혼합용매를 사용할 경우 T_g는 확인하기 어려웠으며 200 250 ℃에서 용융온도(T_m)가 나타나는 결정성 상태를 나타내었다. 75/25 wt%의 혼합용매를 사용한 (d)의 경우는 다른 혼합용매에 의해서 결정화된 (b), (c), (e)보다 높은 240.2 ℃ 온도에서 피이크 온도를 확인할 수 있었다. (d)의 발열량은 다른 혼합용매 비율에서 결정화된 PC보다 높은 228.1 ℃의 T_m에서 30.7 J/g을 나타내어서 고결정성 고분자로 상변화가 일어난 것으로 판단된다.

혼합용매에 의해서 결정화된 PC의 T_m과 고발열량은 Figure 6에 H. Shell에 의해서 제시된 무정형과 결정화된 PC 모델의 형태로 설명할 수 있다.[1] (a)에 나타난 일반적인 무정형 구조의 경우 고분자의 일정한 규칙성이 없는 반면에 (b)경우의 결정성 구조는 구조상에서 C=O와 방향족 구조가 교대로 배향된 규칙성있는 구조서 가장 안정된 위치로 존재하게 되며, 본 연구에서 나타난 결정화 PC가 높은 용융온도와 발열량 나타내는 것은 혼합용매에 의해서 PC의 배향 구조변화에 따른 결정화가 나타났기 때문이라고 판단된다.

결 론

PC용액에 용매와 비용매의 비율을 변화시켜 혼합함으로써 이에 따른 무정형에서 결정화의 상변화 과정을 확인하였다. 용매와 비용매의 비율이 75/25 wt%의 경우 X선 회절을 통해서 높은 결정화도를 나타내었으며, DSC을 이용하여 용융 발열량이 30.7 J/g인 고결정화된 PC를 확인하였다, 혼합용매에 따른 결정화도의 차이는 용해도 상수를 이용하여 설명하였다. 용해도 상수가 9.85일 때 PC의 용해도 상수인 9.9에 근사한 값을 가지게 되어서 4 7 μm의 powder형태의 결정화도가 높은 PC를 얻을 수 있었다. 본 실험의 결과로 혼합용매 비율에 따라서 PC의 용해도를 변화시킬 수 있으며, 이에 따른 결정화도와 형태를 변화시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

감사의 글 : 본 논문은 2001년도 두뇌한국21사업 및 수당장학회에 의하여 지원되었음.

참 고 문 헌

1. H. Schell, “Chemistry and Physics of Polycar - bonate” p.127, 1964.
2. L. L. Patrica, K. Tomasz, D. P. Mark, and S. Jacob, *Macromolecules*, 28, 2476(1995).

3. J. Dybal, P. Schmidt, J. Baldrian, and J. Katochvil, *Macromolecules*, 31, 6611(1998).
4. C. C. Su, E. M. Woo, C. Y. Chen, and R. R. Woo, *Polymer*, 38, 9(1997).
5. G. Ji, G. Xue, J. Ma, C. Dong, and X. Gu, *Polymer*, 37(15), 3255(1996).
6. M. Tomaselli, M. M. Zehnder, P. Robyr, C. Grob-Pisano, R. R. Ernst, and U. W. Suter, *Macromolecules*, 30, 3579(1997).
7. B. Montanari, P. Ballone, and R. O. Johnes, *Macromolecules*, 31, 7784(1998).
8. H. R. Harron, R. G. Pritchard, B. C. Cope, and D. T. Goddard, *Inter. J. of Elect*., 81, 4(1996).
9. H. R. Harron, R. G. Pritchard, B. C. Cope, and D. T. Goddard, *J. Polym. Sci. Part B-Polym. Phys*., 34, 1(1996).
10. J. Bradup and E.H. Immergut, "Polymer Hand Book", vol Ⅶ, p. 519, 1989.
11. M. Ercken, P. Adriaensens, D. Vanderzande, and J. Gelan, *Macromolecules,* 28, 8541 (1995).
12. M. Terada and R. H. Marchessault, *Inter. J. Bio. Mac*., 25, 207(1999).
13. R. C. Ruan, T. Chang, and D. M. Wang, *J. Polym. Sci. : Part B, Polym. Phys*., 37, 1495(1999).
14. E. Laredo, M. Grimau, A. Muller, A. Bello, and N. Suarez, *J. Polym. Sci. : Part B, Polym. Phys.,* 34, 2863 (1996).