

트리아세틸 셀룰로오스 필름의 용액가공에 의한 구조변화

김효갑 · 김홍석 · 김한성* · 조진식* · 김용원* · 강호종†

광에너지 소재연구센터, 단국대학교 고분자시스템공학과, * (주) 효성
(2009년 12월 9일 접수, 2010년 1월 29일 수정, 2010년 2월 4일 채택)

Structure Development of Solvent Casting Triacetyl Cellulose Film

Hyogap Kim, Hongsuk Kim, Hansung Kim*, Jinsik Cho*, Yongwon Kim*, and Ho-Jong Kang†

Center for Photofunctional Energy Materials, Department of Polymer Sci. and Eng.,
Dankook University, #126 Jukjeon-dong, Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea

*Hyosung Corp., 183 Hoge-dong, Dongan-ku, Anyang-si, Gyeonggi-do 431-080, Korea

(Received December 9, 2009; Revised January 29, 2010; Accepted February 4, 2010)

초록: 트리아세틸 셀룰로오스(triacetyl cellulose, TAC) 용액필름 가공 시, 가공 공정 변수인 TAC 도프(dope)의 농도, 용매 제거 온도, 열처리 온도와 흐름특성 증가를 위하여 사용되는 가소제의 첨가가 TAC 필름의 구조 변형에 미치는 영향을 살펴보았다. 사용 도프의 농도가 높을수록, 용매 제거 온도가 높을수록 TAC의 결정화가 더 잘 발현됨을 알 수 있으며 이러한 결정화는 TAC 필름의 제조 후 열처리에 의하여 증가됨을 확인하였다. 또한, 가소제의 첨가에 의한 주사슬의 유연성 증가에 의하여 용융온도 및 결정화도가 감소하며 첨가된 가소제의 방향족 구조로 인하여 필름의 열분해 안정성이 우수해짐을 알 수 있었다.

Abstract: The structural development of triacetyl cellulose (TAC) was studied as a function of solution casting processing parameters such as dope concentration, evaporation temperature, annealing temperature and the addition of plasticizer. The crystalline structure was developed by the solution casting and the level of crystallinity was increased with increasing dope concentration and evaporation temperature. The crystalline structure could be enhanced by the annealing process after formation of TAC film. Introducing plasticizer resulted in decreasing melting temperature and crystallinity of TAC film due to the increase of chain mobility. It was also found that thermal stability of TAC was improved due to the rigid structure of applied plasticizer.

Keywords: triacetyl cellulose film, solution casting, crystalline structure, plasticizer.

서 론

트리아세틸 셀룰로오스(TAC) 필름은 뛰어난 투명성, 평활성, 광학적 등방성 등의 우수한 특성을 가지고 있어 LCD의 편광판 보호 필름, 시야확대 필름용 지지체 등으로 사용되며 그 사용 범위가 점차 확대되어 지고 있다.^{1,2} 이러한 TAC 필름의 광학 특성을 좌우하는 가장 중요한 인자는 필름 용액 가공 시 발현하는 거시구조의 변화이다.

트리아세틸 셀룰로오스(TAC) 필름은 셀룰로오스가 갖는 구조적인 특성에 의하여 용액가공에 의하여 필름으로 성형될 수 있다. TAC의 용액가공은 TAC flake를 methylene chloride/methyl alcohol 혼합 용매를 이용하여 도프를 제조하고³ 이를 T 다이를 이용하여 드럼 벨트에 도포한 후 용매를 1차 제거한 후 tenter를 이용하여 수축을 최소화하면서 2차 용매를 제거하여 필름을 제조하는 방법이 적용되고 있다.⁴ TAC의 용액가공에서는 도프의 농도, 용매제거 조건, 열처리 등에 의하여 구조적 변형이 일어나며 또한 용액의 흐름특성을 조절하기 위하여 첨가되는 가소제 또한 이러한 구조 변형에 영향을 미치게 된다.

TAC 필름은 우수한 투명성에 의하여 광학용 보호필름으로 사용되어진다.⁵⁻⁷ 일반적으로 TAC는 비결정성 구조를 가질 것으로 예측되나 용액가공 시 용매의 제거에 의한 즉, solution induced crystallization에^{8,9} 의하여 소량의 결정화가 유발되는 것으로 보고되고 있다. Solvent induced crystallization은 다양한 고분자의 용액확산에¹⁰⁻¹² 의하여 보고되고 있으며 용매의 확산 혹은 제거 과정에서 발현되는 에너지 변화에 의하여 고분자 주사슬의 결정화를 유발시킨다.

본 연구에서는 TAC의 결정화를 좌우하는 인자로서 용액 가공변수로 도프의 농도, 용매제거 조건, 열처리 등이 TAC의 구조 변형에 미치는 영향과 가소제의 첨가에 의한 구조변형을 함께 고찰하여 보았다.

실 험

재료 및 필름의 제조. 본 연구에서 사용한 트리아세틸 셀룰로오스(TAC)는 Figure 1(a)와 같은 구조를 갖는 DS(degree of substitution)가 2.9인 Eastman사의 TAC를 공급받아 사용하였다. TAC의 용액필름 가공을 위하여 혼합비가 90/10인 methylene chloride와 methyl alcohol 혼합용매를 사용하였으며 이때 TAC의 농도는 5-

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

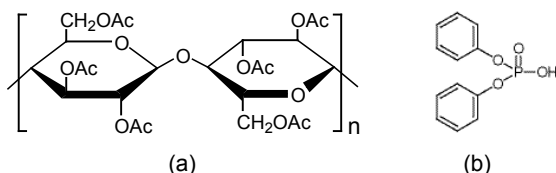


Figure 1. The structure of (a) triacetyl cellulose; (b) DDP.

15 wt%로 하여 사용하였다. 용액의 흐름 특성을 조절하기 위하여 Figure 2(b)와 같은 구조를 갖는 diphenyl phosphate (DDP)를 0~15 wt% 첨가하여 TAC 용액가공용 도프를 제조하였다. 제조된 도프는 가베사(Model comate 3100VH) bar coater를 사용하여 필름을 제조하고 0~40 °C로 용매를 제거하여 크기가 10 cm×10 cm 이고, 두께가 70~80 μm인 필름을 제조하였다. 이와 함께 필름의 결정화도를 증가시키기 위하여 60~120 °C의 온도로 열처리한 필름을 함께 제조하였다.

TAC 필름 물성 측정 제조된 필름의 열적특성 및 결정화도를 측정하기 위하여 Mettler사(DSC822e) 열분석기를 이용하여 25~320 °C의 온도범위에서 분당 10 °C의 속도로 승온 및 냉각시켜 제조된 필름의 cold crystallization 온도, 용융온도 및 결정화도를 측정하였다. 특히, 가소제가 첨가된 필름의 경우 필름의 열분해 온도를 측정하기 위하여 Mettler사 열중량분석기(TG-50)를 사용하여 25 °C부터 800 °C까지 분당 10 °C의 속도로 승온하여 열중량감소 곡선을 확인하고 이때의 열분해 온도를 함께 측정하였다. 또한, 비중병을 이용하여 얻어진 TAC 필름의 밀도 변화를 측정하였다.

결과 및 토론

Figure 2에 methylene chloride/methyl alcohol(90/10) 혼합용매에 5~15 wt% 농도를 갖는 TAC 도프를 bar coater로 코팅하여 40 °C에서 용매를 제거하여 만든 TAC 필름의 DSC 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 150 °C 이하에서 용매 증발에 의하여 가해진 응력에 의하여 발현된 필름내의 잔유응력이 DSC의 승온 과정에서 이완하여 발생하는 피크와 180 °C 근방에서의 TAC의 유리전이 온도 그리고 210 °C 근방에서 용매의 휘발 과정에서 발생된 불완전한 결정에 의한 cold crystallization 피크, 290 °C에서 TAC 결정의 용융에 의한 피크가 발현되는 것으로 보아 제조된 TAC 필름은 결정성을 가짐을 알 수 있다. Figure 2(b)는 이들의 스펙트라를 2차 주사하여 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 1차 주사 시 가해진 열에 의하여 TAC 필름 용액가공에서 가해진 응력이 완전히 이완되어 150 °C 이하의 피크는 없어졌으며 유리전이온도가 보다 선명히 보임을 알 수 있다.

Figure 3은 얻어진 DSC 스펙트럼으로부터 유리전이온도, cold crystallization 온도, 용융온도, 상대결정화도($\Delta H_m - \Delta H_c$; 용융엔탈피-cold crystallization 엔탈피)를 도프의 농도와 용매 제거 온도(film preparation temperature)로 도시한 그림이다. DSC로부터 얻어진 용융엔탈피 및 cold crystallization 엔탈피는 TAC에 존재하는 거시구조에 온도를 증가시키면 거시구조의 형태학적 변화에 따른 에너지의 변화를 나타낸다. Cold crystallization 엔탈피는 DSC 주사 과정에서 측정 시 일어나는 변화임에 따라 이를 용융엔탈피에서 제거하

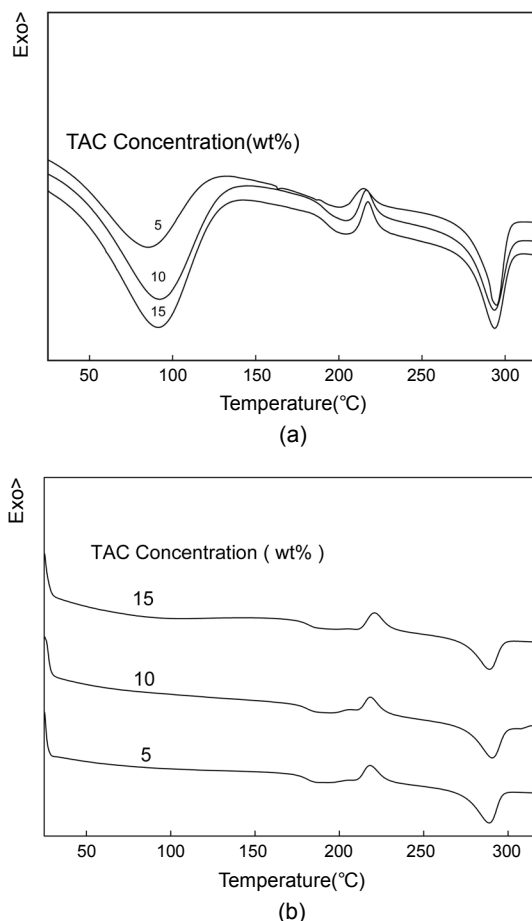


Figure 2. DSC curves of TAC films prepared with various dope concentration at 40 °C: (a) first scanning; (b) second scanning.

면 제조된 TAC 필름의 결정화도를 확인할 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 변화의 크기는 작지만 TAC 도프의 TAC 농도가 증가할수록, 용매 제거 온도가 높을수록 용융피크의 용융엔탈피가 증가하며 유리전이온도, cold crystallization 온도, 그리고 용융온도의 크기 역시 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 TAC 필름 제막 공정에서 용매의 제거 속도 및 도프의 농도가 결정화도를 좌우하는 공정변수임을 의미한다. 일반적으로 용융 및 용액 가공에서의 결정화는 thermal induced crystallization과 solvent induced crystallization에 의하여 이루어진다. 용액가공 시 용매의 제거에 따른 결정화 유발은^{8,9} 잘 알려져 있으며 전보에서¹³ 제막 온도에 따라 TAC의 굴절률(retardation Re, Rth)은 변화하며 이를 바탕으로 제막온도가 결정화도에 영향을 미치는 것을 확인한 바 있다. TAC의 용액 필름 가공에서는 사용 용매의 제거 시의 고상화 과정에서 용매의 제거에 의한 에너지 변화에 따라 결정화가 이루어짐을 알 수 있다. 이때, 용매의 제거가 급격하게 일어나는 높은 제거 온도와 용매의 제거 시 가해지는 에너지의 변화가 큰 고농도 용액에서 결정화가 높아짐을 알 수 있다. 또한, 이러한 결정화도의 증가는 Figure 3(a)에서 보는 바와 같이 유리전이온도의 증가를 초래한다.

일반적으로 TAC 필름은 PVA 편광 필름의 보호 필름으로 사용되며 보호 필름으로 적용하기 위하여 필름의 경도는 매우 중요한 인자 중

에 하나이다. 앞에서 언급된 결정화의 변화는 TAC 필름의 밀도의 변화를 초래하며 따라서 고경도 TAC 필름을 얻기 위해서는 이러한 결정화를 증가시키는 방향으로 가공 변수를 설정하는 것이 필요하다. 용매 제거 조건 및 도프의 농도 이외의 결정화를 증가시킬 수 있는 가공 변수로 TAC 필름의 성형 후 열처리 공정을 도입시킬 수 있다. Figure 4에 15 wt% TAC 도프를 25 °C에서 용액 가공하여 제조한 필름을

60~120 °C의 온도에서 각각 1분간 열처리한 후 이를 DSC로 측정하여 얻은 상대결정화도의 변화와 이에 따른 밀도의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 도프의 농도 및 용매 제거 조건에 비하여 결정화도의 변화가 크지 않지만 열처리에 의하여 결정화도가 증가되며 따라서 밀도도 함께 증가됨을 확인할 수 있었다. 이상의 결과로부터 열처리 온도는 100~110 °C에서 최적의 조건을 가짐을 확인할

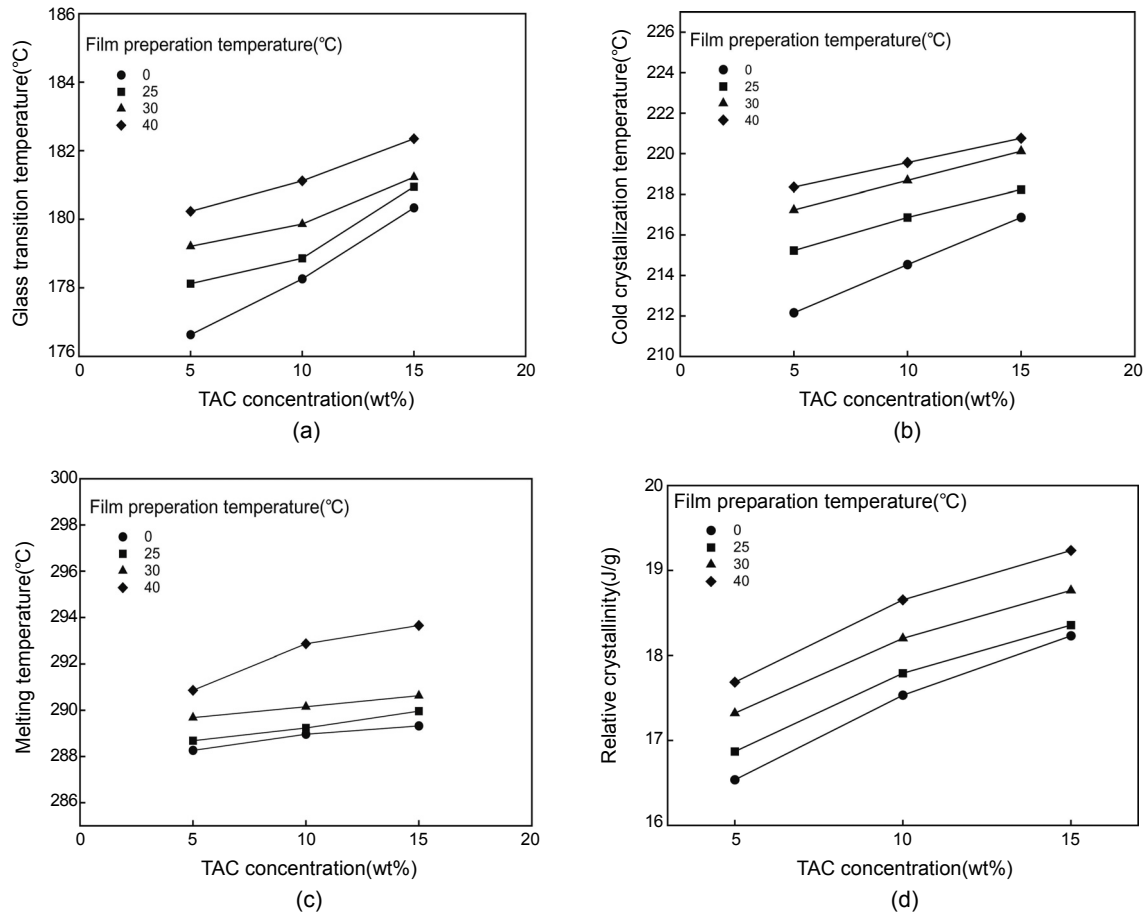


Figure 3. (a) Glass transition temperature; (b) cold crystallization temperature; (c) melting temperature; (d) relative crystallinity of TAC films as a function of TAC concentration and evaporation temperature.

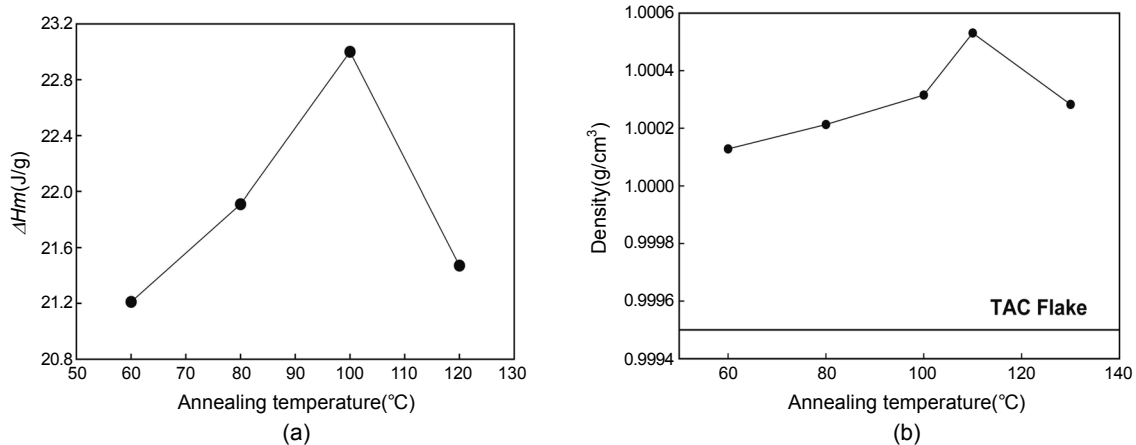


Figure 4. Effect of annealing temperature on the (a) relative crystallinity; (b) density of TAC film.

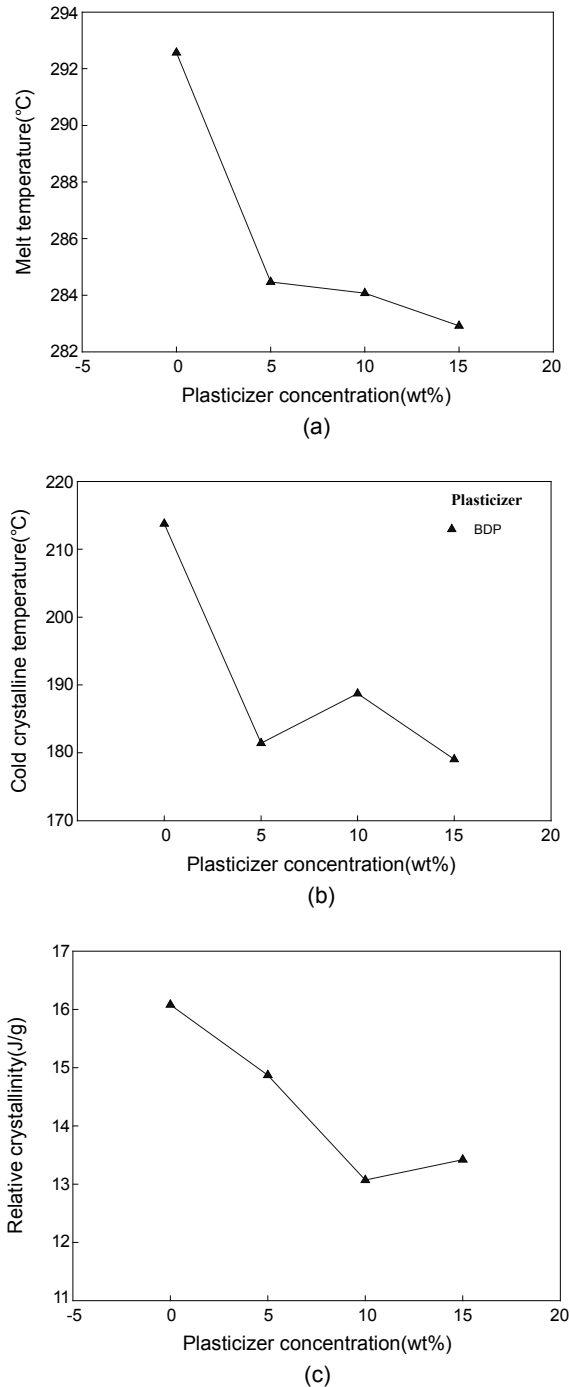


Figure 5. (a) Melt temperature; (b) cold crystallization temperature; (c) relative crystallinity of TAC films with plasticizer (DDP).

수 있었다.

TAC 필름의 제조 용액제조 공정의 가공 첨가제로서 UV차단제 및 가소제 등이 첨가되어진다. 가소제의 종류 및 양에 따라 TAC 도프의 필름 가공 시 흐름특성을 조절할 수 있다. 이러한 가소제의 첨가는 필름의 구조형성에 영향을 미칠 수 있을 것으로 판단된다. Figure 5에 가소제의 함량에 따른 TAC 필름의 cold crystallization 온도 및

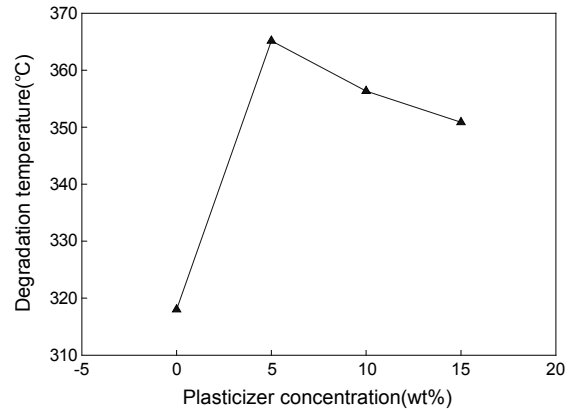


Figure 6. Effect of plasticizer (DDP) on thermal stability of TAC film.

용융온도 및 상대 결정화도의 변화를 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 가소제의 첨가에 의하여 용융온도와 결정화온도의 감소를 초래함을 알 수 있다. 즉, 가소제의 첨가에 의하여 TAC의 결정화가 가소제가 첨가되지 않는 경우와 비교하여 상대적으로 쉽게 이루어짐을 알 수 있다. 이는 첨가된 가소제가 TAC의 흐름특성, 주사슬의 유연성을 증가시키며 따라서 용매의 제거 시 쉽게 결정화를 유발시킬 것으로 판단된다.

Figure 6은 열중량분석기를 이용하여 가소제의 첨가에 따른 TAC의 열분해 시작 온도(onset degradation temperature)를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 5 wt%의 가소제 첨가에 의하여 열분해 온도가 40 °C 이상 증가함을 확인할 수 있다. 일반적으로 가소제는 Figure 1에서 보는 바와 같이 방향족 화합물이 사용되며 이러한 극성 구조는 TAC와 같이 강직한 구조를 지닌 semicrystalline polymer의 결정화에 영향을 미친다.¹⁴ 따라서, plasticizer의 첨가에 의해 주사슬간의 interaction이 감소되고 chain mobility를 증가시킴으로써 결정화도가 증가되며 이를 통해 TAC의 분해온도가 증가하는 것을 알 수 있다.

결론

본 연구에서는 TAC 필름의 제작 조건 즉, 용액의 농도, 용매의 제거 조건 및 첨가제의 첨가에 의하여 TAC 필름의 구조 변화에 따른 물성 변화를 살펴본바 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 용액가공으로부터 얻은 TAC 필름은 예상과는 달리 용액의 제거에 의하여 결정성을 가짐을 확인할 수 있었다.
- 2) 이러한 결정성은 도프의 농도가 높을수록 그리고 용매의 제거 온도가 높을수록 증가됨을 알 수 있으며 이는 용매 제거에 의한 solvent induced crystallization에 기인됨을 알 수 있었다.
- 3) TAC 필름의 제조 시 증발 온도의 변화는 TAC 필름의 결정화도에 영향을 미치며 농도가 높을수록 증발속도가 빠를수록 결정화도가 높아짐을 알 수 있다.
- 4) TAC 제작 공정에서 잔류 용매의 제거를 위한 열처리 공정은 TAC 필름의 결정화를 증가시키고 그 결과 밀도를 증가시킴을 알 수 있었으며 열처리 최적 조건은 100~110 °C임을 알 수 있었다.
- 5) TAC 필름 제조 시 흐름 특성 조절을 위하여 사용되는 가소제는 주사슬의 흐름 특성의 변화에 의하여 용융온도와 결정화도의 감소를

초래하는 반면 분해온도는 증가시킴을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 부품소재 사업 지원과 경기도의 경기도지역협력연구센터(GRRC) 사업의 일환으로 수행하였음[과제번호 GRRC단국2009-B05].

참 고 문 헌

1. G. M. Wallner, R. Hausner, H. Hegedys, H. Schobermayr, and R. W. Lang, *Sol. Energy*, **80**, 1410 (2006).
2. H. M. Shaikh, K. V. Pandare, G. Nair, and A. J. Varma, *Carbohydr. Polym.*, **76**, 23 (2009).
3. M. Yamaguchi, T. Iwasaki, K. Okada, and K. Okamoto, *Acta Mater.*, **57**, 823 (2009).
4. S. Shimamoto and D. G. Gray, *Cellulose*, **6**, 15 (1999).
5. S. A. Nouha, A. Mohamed, H. M. EL Hussieny, and E. M. Sakr, *Mater. Chem. Phys.*, **110**, 376 (2008).
6. Y. Lipatov, V. Chornaya, T. Todosijchuk, and G. Menzheres, *J. Colloid Interface Sci.*, **294**, 273 (2006).
7. H. Nakayama, N. Fukagawa, Y. Nishiura, T. Yasuda, T. Ito, and K. Mihayashi, *J. Photopolym. Sci. Techn.*, **19**, 2 (2006).
8. L. Yan, Q. Zhu, and T. Ikeda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2770 (2001).
9. E. Roche, H. Chanzy, M. Boudeulle, and R. H. Marchessault, *Macromolecules*, **11**, 1 (1978).
10. V. Vittoria, *Polymer*, **32**, 5 (1991).
11. J. Wang, A. T. DiBenedetto, J. F. Johnson, S. J. Huang, and J. L. Cercena, *Polymer*, **37**, 20 (1989).
12. O. Biganskaa, P. Navarda, and O. Bdu, *Polymer*, **43**, 6139 (2002).
13. H. G. Kim, H. S. Kim, H. S. Kim, J. S. Cho, Y. W. Kim, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **34**, 2 (2010).
14. A. L. Daroz, A. J. F. Carvalho, A. Gandini, and A. A. S. Curvelo, *Carbohydr. Polym.*, **63**, 417 (2006).