

폴리머 재료에서의 광학적 물성의 온도의존성

정승묵[†] · 신영곤* · 이상훈* · 송국현* · 김영진** · 이낙규*** · 나경환***

[†]한국전자통신연구원 기반기술연구소 유기EL팀,
*기술표준원 광전재료과, **경기대학교 재료공학과,
***생산기술연구원 생산기반기술본부 마이크로성형팀

Temperature Dependence of Optical Properties on Polymer Materials

Sung Mook Chung[†], Young Gon Shin*, Sang Hoon Lee*, Kug Hyun Song*,
Young Jin Kim**, Nak Kyu Lee***, and Kyoung Hwan Na***

Organic EL Device Team, Basic Research Laboratory,
Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon, 305-350, Korea
*Optical & Electronic Materials Division, Agency for Technology and Standards, Gwacheon, 427-716, Koera
**Materials Science & Engineering, Kyonggi University, Suwon, 442-760, Korea
***Micro Forming Technology Team, Production Technology Center,
Korea Institute of Industrial Technology, Incheon, 404-253, Korea

ABSTRACT

Optical properties of PET(Polyethylene terephthalate), PC(Polycarbonate), Acrylic resin and PE(Polyethylene) sheets were studied as a function of heat treating temperature of 60°C to 150°C. By the heat treatment, optical properties of transmittance, absorbance, and reflectance showed a considerable change with different ways according to the materials. To understand the reason of optical property change, X-ray diffraction and surface morphology were also investigated. It was observed that small crystallite and pore that can cause scattering largely affect the transmittance. It was suggested that change of surface chemical bond induce the reflectance variation.

Key Words : Heat treatment, Optical Properties, PET(Polythelene terephthalate), PC(Polycarbonate), Acrylic resin, PE(Polythylene)

1. 서 론

최근 나노기술에 대한 관심이 커짐에 따라 마이크로 기기 및 이에 사용되는 부품개발에 대한 필요성도 급격히 증가되고 있다. 주지하고 있는 바와 같이 마이크로 기기 및 부품 개발에는 기존의 매크로한 제품에 적용되는 기술이 근간을 이루기는 하지만 적지 않은 분야에서 새로운 개념의 설계, 생산 및 정밀 제어·측정 기술이 필요하다. 아울러 마이크로부품 개발에는 사용 재료의 기본 물성에 대한 연구가 요구되고 있다. 이것

은 매크로한 부품에서는 문제가 되지 않던 재료의 균일성이 부품이 미소화됨에 따라 예상치 못한 문제를 야기할 수 있기 때문이다[1~4]. 본 연구에서는 가열 온도에 따른 폴리머 재료의 광학적 특성변화를 살펴보고자 한다. 잘 알려진 바와 같이 고분자재료는 일용품, 건축재료, 전기·기계부품 및 각종 첨단기기 등에 이르기까지 그 용도가 광범위하다[2]. 광특성을 이용한 기기에서도 이전에는 광학결정, 유리 및 세라믹이 주로 사용되었으나 최근에는 고분자재료의 이용이 확대되고 있다. 이는 고분자재료가 투광성이 좋으며 조성이나 첨가물의 조절에 의해 다양한 광학적 특성의 구현이 가능하다는 장점이 있기 때문이다[3~5]. 또한 고분

[†]E-mail : smchung@etri.re.kr

자재로는 성형성이 좋고 미소화는 물론 대면적화도 용이하며 무엇보다도 가격이 저렴하다는 장점도 갖고 있다[6, 7]. 그러나 고분자재료는 기계적인 강도 및 내열성이 약하다는 단점이 있다. 따라서 온도 증가에 따른 물성변화 즉 내열성에 대하여 정밀한 연구가 필요한데 이는 대부분의 고분자재료 성형시 가열처리가 필수적이며 미세 광열유체 기기에 있어서 고온유체에 의한 물성변화를 예측할 수 있어야 하기 때문이다. 본 연구에서는 PET와 같은 범용적으로 사용되는 몇 종류의 고분자재료에 있어 가열처리에 따른 투과 · 반사 · 흡수율, 굴절률 등의 광학적 특성의 변화를 관찰하였다. 또한 이러한 광학적 특성 변화의 원인을 조사하기 위하여 가열처리에 따른 재료의 결정성, 내부구조 및 표면형상 등을 측정함으로써 마이크로 부품 제조 시 활용할 수 있는 자료를 제공하고자 한다.

2. 실험 방법

대상 고분자 재료로는 PET(Polyethylene terephthalate), PC(Polycarbonate), Acrylic resin 및 PE(Polyethylene)로 선택하였다. 이는 이들 고분자 재료가 가장 보편적으로 널리 사용되기 때문에 시중에서 널리 판매되는 두께 1 mm의 (PE의 경우 0.5 mm) 판상(sheet)을 조사하였다. 각 재료의 열처리 온도를 결정하기 위하여 이들의 성형온도를 조사하였다. 일반적으로 고분자의 성형온도는 첨가제 등의 조성구성과 성형 두께에 따라 달라지는데 Acrylic resin은 150~195°C, PC는 195~235°C, PET는 145~175°C, PE는 130~190°C로 알려져 있다. 가열온도범위는 60~150°C로 하고 각각의 온도에서 시편을 24시간 동안 공기중에서 가열하였다. 광학적 특성은 UV/Visible Spectrometer(UV-3101-PC, Shimadzu Inc.)를 사용하여 투과 · 반사 · 흡수율을 측정하였고 굴절률 측정을 위하여 Prism coupler(SPA-3000, Sairon Inc.)를 사용하였다. 사용된 프리즘 커플러의 정밀도는 ± 0.001 , 측정 두께 범위와 오차는 각각 $0.4\text{--}20\ \mu\text{m} \pm 0.05\%$ 와 $\pm 50\ \text{\AA}$ 이고 손실 값의 측정 범위는 $30\ \text{db/cm} \sim 1\ \text{db/cm}$ 이다. 광학적 특성변화의 원인을 조사하기 위하여 재료의 표면과 결정구조 등의 변화로 측정하고자 하였는데, 이를 위하여 Optical interferometry surface profiler (SIS-1200, SNU Inc.), X-ray diffractometer(5005D, SIMENS Inc.) 및 광학현미경(LEICA DM/RM)을 이용하였다. 광간섭표면 분석기는 표면의 미세 거칠기를 측정하기 위함으로 분석기는 비접촉식으로 nm스케일의 정밀측정이 가능한 기기이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리에 따른 광학적 특성

Fig. 1에 Acrylic resin의 광투과율 측정 결과를 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 250 nm이하의 파장에서는 투사광의 대부분이 흡수되었고 250 nm이상부터는 투과율은 급격히 증가하여 400~800 nm의 가시광선

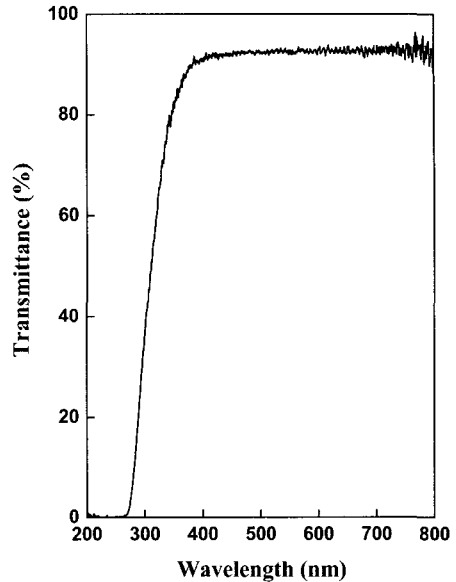


Fig. 1. Transmittance of acrylic resin.

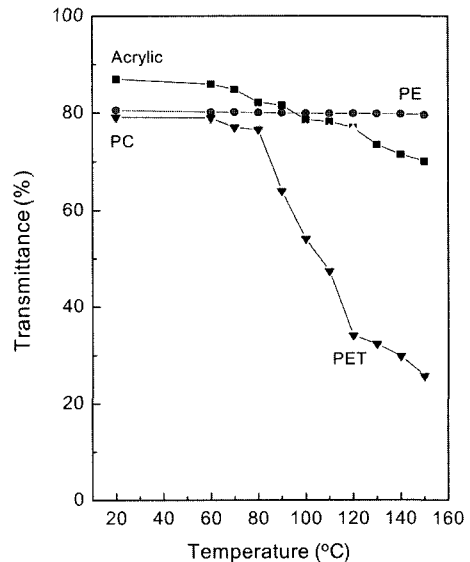


Fig. 2. Transmittance of polymers with heat-treatment.

영역에서는 90% 이상으로 일정하게 나타났다. 기타 재료의 투과율도 Fig. 1과 유사한 형태를 나타냈다. 일반적으로 광투과율이라고 함은 550 nm에서의 값을 나타내나, 본 연구에서는 가시광선영역에서의 평균값을 투과율로 계산하였고 이를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 PC 및 PE는 온도에 따른 투과율의 변화가 거의 없는 반면 PET와 Acrylic resin의 경우는 60°C 이상의

가열에 의해 급격한 저하를 보임을 알 수 있다. 이러한 변화는 Acrylic resin의 경우 내부에서 발생한 기공 때문인 것으로 판단되며, PET의 경우는 미세결정의 생성에 기인하는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 열처리에 의해 Acrylic 시료내부에 발생된 기공을 관찰한 광학현미경사진이다. Fig. 3에서 80°C로 열처리한 시편에서는 약 300 μm크기의 기공이, 150°C

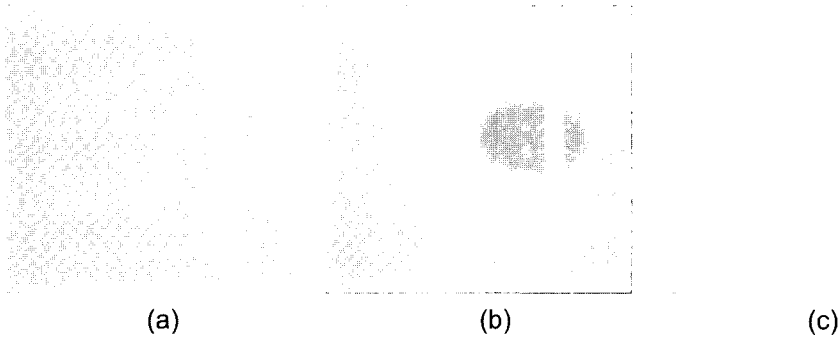


Fig. 3. Microscope images of Acrylic resin. (a) No heat-treatment, (b) 80°C, and (c) 150°C.

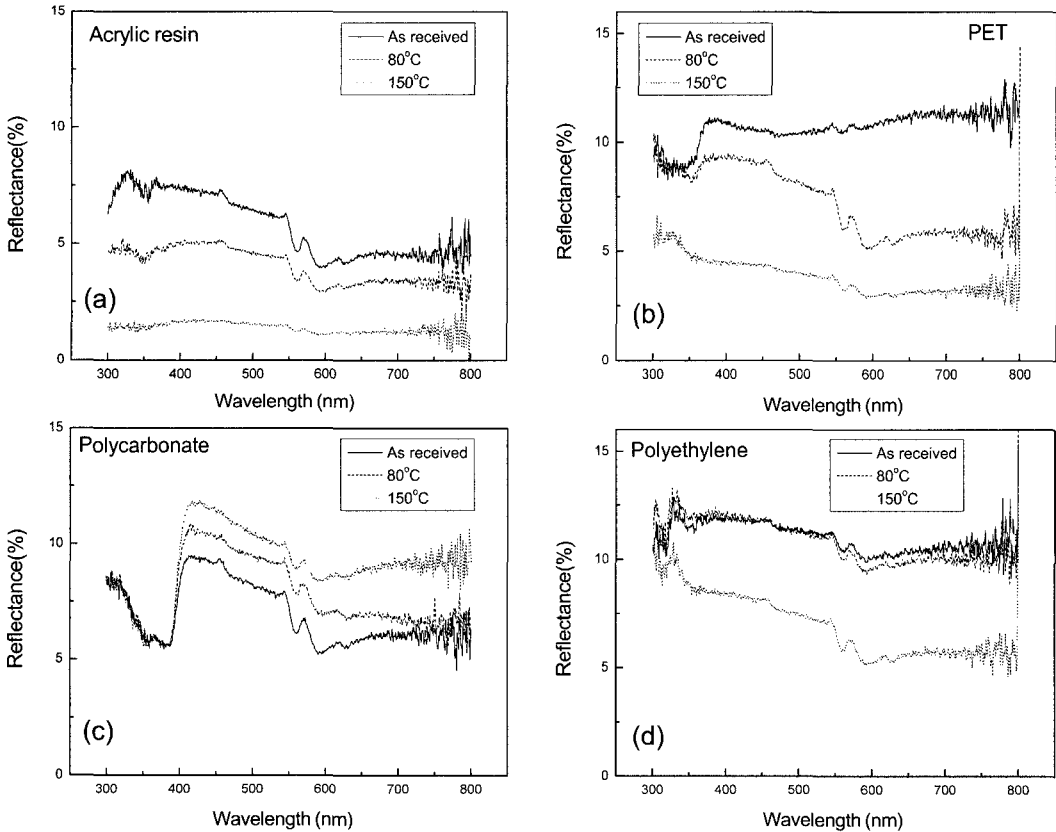


Fig. 4. Reflectance of polymers (a) Acrylic resin, (b) PET, (c) Polycarbonate and (d) Polyethylene.

로 가열된 시편에서는 약 600 μm 크기의 기공을 볼 수 있다. 이러한 기공에 의한 산란이 Acrylic resin의 투과율을 저하시킨 것으로 판단된다. PET는 열처리에 따라 육안으로 확인이 될 정도로 시료가 불투명해지는데 이는 백화현상으로 알려져 있다. 백화현상이란 CH-기의 축합성장에 의해 생성된 결정에 기인한다고 알려져 있다[5, 6].

Fig. 4에는 열처리에 따른 반사율의 변화를 나타냈다. Fig. 4에서 150°C로 가열시 PC를 제외한 모든 재료에서 반사율이 감소되었음을 볼 수 있다. 반사율 변화의 원인으로 표면거칠기와 표면화학조성의 변화를 고려할 수 있다. 표면화학조성의 변화란 재료표면에 노출된 C-H 결합이 O₂에 의해 COOH기로 되고 이어진 -COOH 기의 분해로 -C=O결합으로 변화됨을 의미한다. 이러한 화학결합의 변화로 광특성 특히 반사 특성이 변화된 것으로 판단된다[4]. 그러나 PC의 경우 재료의 내열온도가 상대적으로 높아 반사율의 변화가 거의 없다.

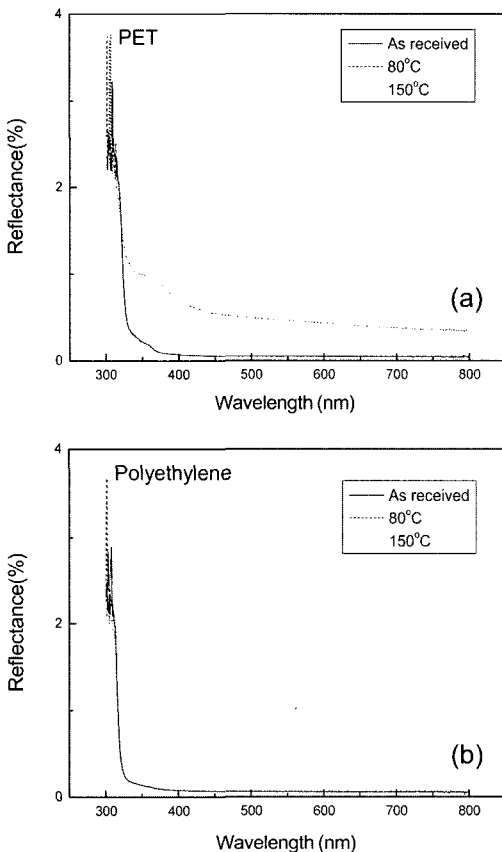


Fig. 5. Absorbance of polymers (a) PET and (b) Polyethylene.

Fig. 5에는 PET와 PE의 열처리에 따른 흡수율변화를 나타냈는데 이는 Fig. 2에서의 투과율 변화와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 680 nm 파장에서의 굴절율 변화를 Fig. 6에 나타냈는데 PC와 Acrylic은 굴절율의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 반면 PET는 80°C에서 굴절율이 증가되며 이는 Fig. 2에서 80°C 이상에서의 투과도와 연관성이 있다고 판단된다[1~2, 7~8]. 그러나 PET의 굴절율은 80~100°C 사이에서 증가되고 이후 일정한 값을 보이는 반면 투과도는 Fig. 2에서와 같이 80°C 이후 지속적으로 감소하고 있으므로 이 두 현상의 원인에는 서로 다른 요인도 있음을 알 수 있다. 즉 PET 굴절률의 증가는 열처리에 의한 밀도증가에도 기인하는 것으로 판단된다. 그러나 Acrylic resin의 경우 내부기포의 생성에도 불구하고 굴절율 변화가 없었는데 이는 기포가 없는 부분을 측정하였기 때문이다.

3.2. 표면 형상관찰

반사율변화의 원인을 살펴보고자 표면의 형상 관찰하였다. 이는 표면거칠기와 같은 요인은 광특성 특히 반사율에 큰 영향을 주며 PE의 경우 제조시 난연성 향상을 위하여 염소화파리핀을 첨가하는데 이렇게 첨가된 염소화파리핀은 가열시 표면에 석출되어 표면거칠기에 영향을 준다고 알려져 있다[2].

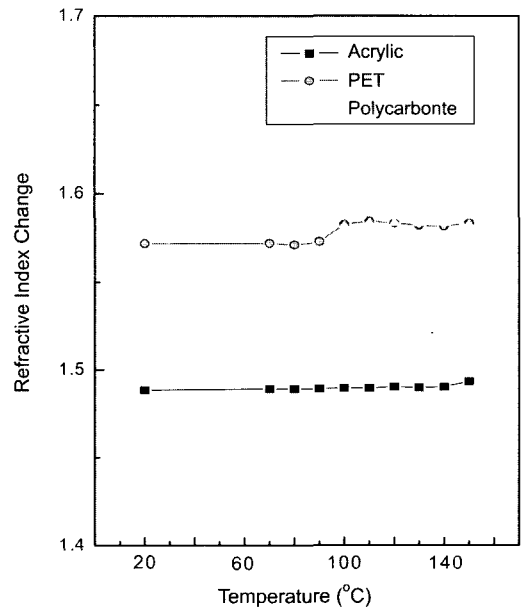


Fig. 6. Refractive Index Change of polymers with heat treatment.

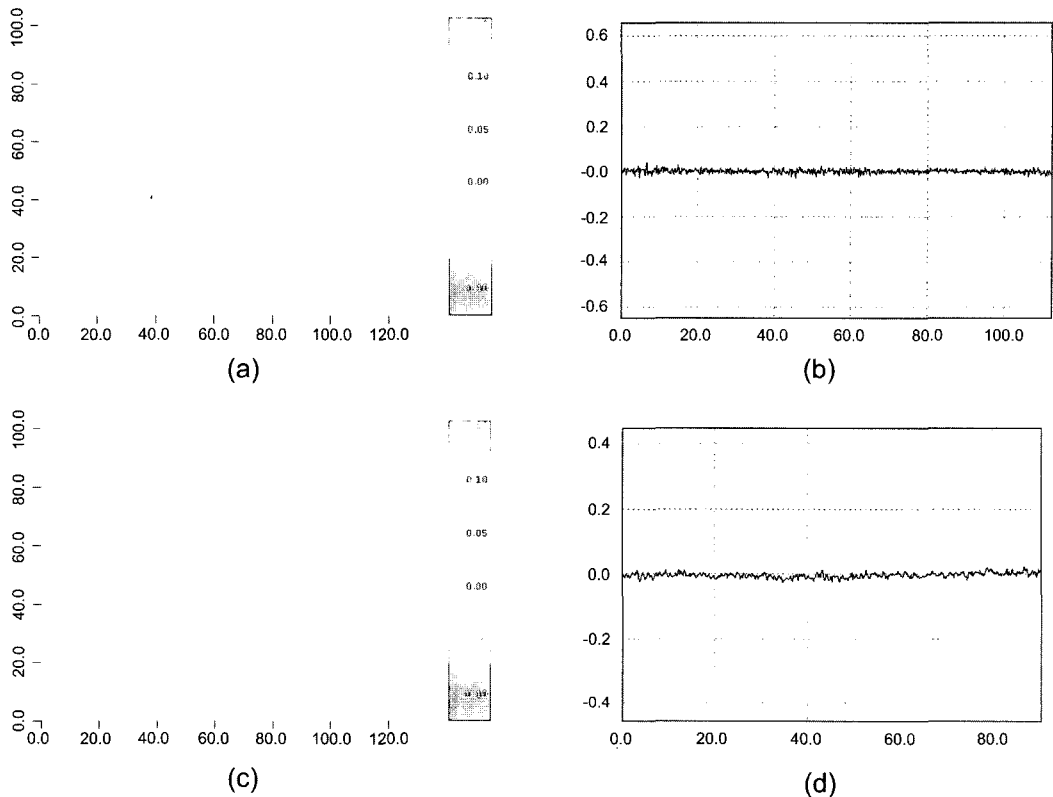


Fig. 7. Surface profile of polyethylene by interferometry method (a) Surface without heat-treatment, (b) A cross section of (a), (c) Surface with heat-treatment and (d) A cross section of (c).

Optical interferometry surface profiler를 이용하여 PE 시편의 표면 관찰결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 표면거칠기의 평균값은 열처리전에 8~12 nm이며 열처리 후에는 표면거칠기의 미미한 감소를 보이며, 염소화파리핀의 석출물과 같은 물질은 나타나지 않았다.

따라서 반사율의 변화는 열처리에 의한 미세 표면형상변화에 기인한 것은 아닌 것으로 판단된다. 그러나 150°C 정도의 가열 시 시료는 부분적으로 매크로하게 변형되었고 이것이 얼마간 반사율에 영향을 주었을 것으로 판단된다.

3.3. 결정구조 분석

일반적으로 고분자재료는 유리와 같은 비결정상이며 열처리에 따라 결정화가 된다고 알려져 있다. 따라서 이러한 결정화가 진행되었는지와 결정화가 광특성에 영향을 주는지를 조사하고자 XRD를 사용하여 폴리머 재료의 결정성을 측정하고 이를 Fig. 8에 나타냈다.

Fig. 8에서 볼 수 있듯이 Acrylic 및 PC 는 거의 변화가 없고 PET는 낮은 2θ (23~27°)에서 작은 결정성의 변화가 있었으며 PE의 경우는 괄목할만한 결정성의 변화를 나타냈다.

앞서 언급된 PET에서의 백화현상 즉 PET의 미세결정은 투과도에는 큰 영향을 주지만 그 크기가 너무 미세하여 XRD상으로는 낮은 2θ (피크의 index값은 찾지 못하였음)에서만 약한 강도로 관찰되는 것으로 판단된다. 반면 Fig. 9에 나타낸 것과 같이 PE의 경우 90°C까지는 온도증가에 따라서 결정성{(200)피크}이 크게 증가되었다. 그러나 90°C이후 XRD피크가 감소되었다. Fig. 2와 Fig. 9를 비교해 보면 PE의 결정성은 투과도와는 무관함을 알 수 있다. 또한 PC의 경우 결정화가 dihydroxydiaryls와 diesters가 co-monomers에 고용되면서 반응이 시작되어 발생한다고 알려져 있다[9]. 내열온도가 높아 본 실험에서와 같은 150°C의 가열로는 Fig. 9에서와 같은 미약한 피크가 나타난 것으로 판단된다.

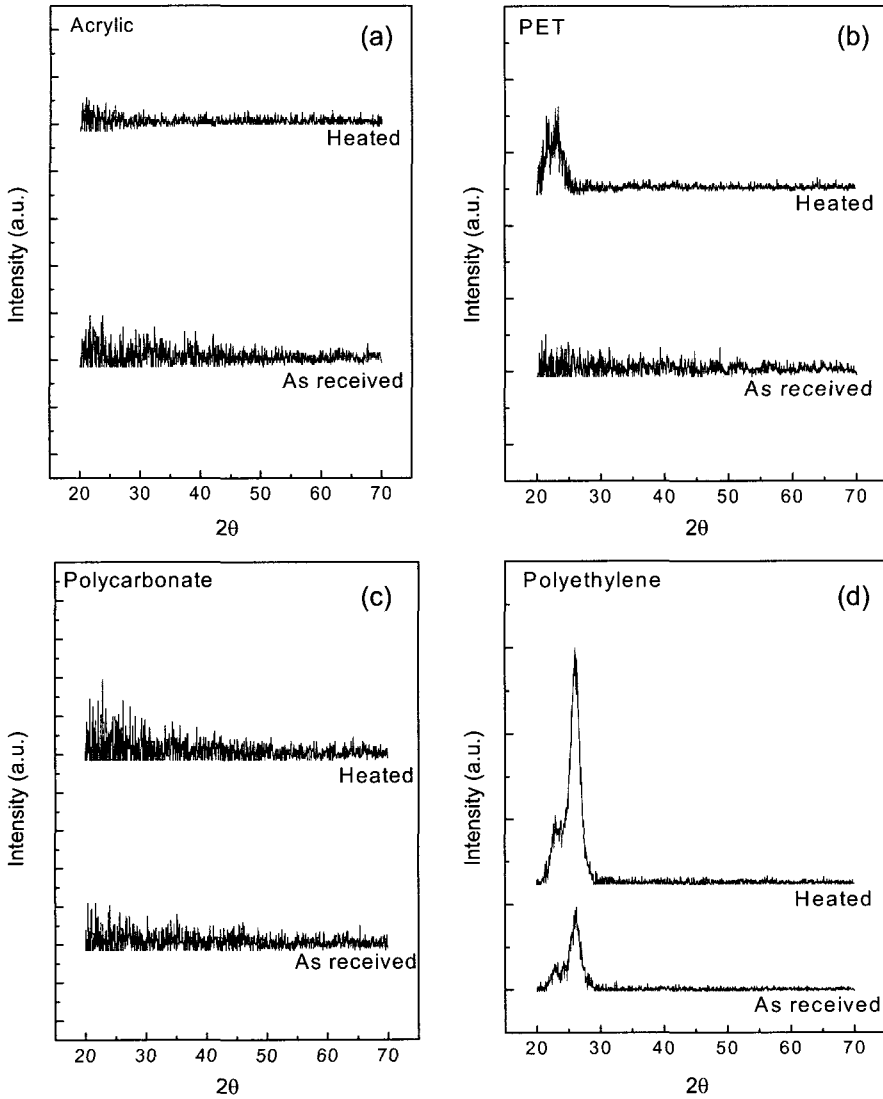


Fig. 8. XRD patterns of polymers with & without heat treatment (a) Acrylic, (b) Polycarbonate, (c) PET and (d) Polyethylene.

4. 결 론

PET(Polyethylene terephthalate), PC(Poly-carbonate), Acrylic resin 및 PE(Polyethylene)의 60~150°C 범위에서 광학적 물성의 가열온도 의존성을 관찰한 결과 각각의 재료별로 상이한 투과·반사·흡수 특성을 관찰하였다. 즉 투과율과 흡수율은 PC 및 PE의 경우 큰 변화가 없는 반면 PET와 Acrylic resin은 60°C 이상의 가열에 의해 급격한 변동을 보였다. 또한 반사율은 PC를 제외하고는 가열처리에 의해 감소되었다. 투과율저하는 PET의 경우 각각 외관관찰로도 식별이 되는 투

명도의 저하에 의해 또 Acrylic resin은 내부 기포에 의한 것으로 판단되었다. 즉 PET의 투명도저하는 백화현상으로 설명되는 XRD로는 잘 감지되지 않는 미세결정에 의한 산란에 기인하며 Acrylic resin에서의 투과율저하는 내부기포에 의한 산란현상으로 판단된다.

재료의 열처리에 따른 결정성의 변화는 PE에서 확연히 관찰되었는데, 산란을 야기하지 않는 정도의 크기의 결정성의 변화는 투과율 특성에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 열처리에 따른 굴절율은 PET의 경우에서만 증가되었는데 이는 열처리에 의한 밀도증가 때문으로 판단된다.

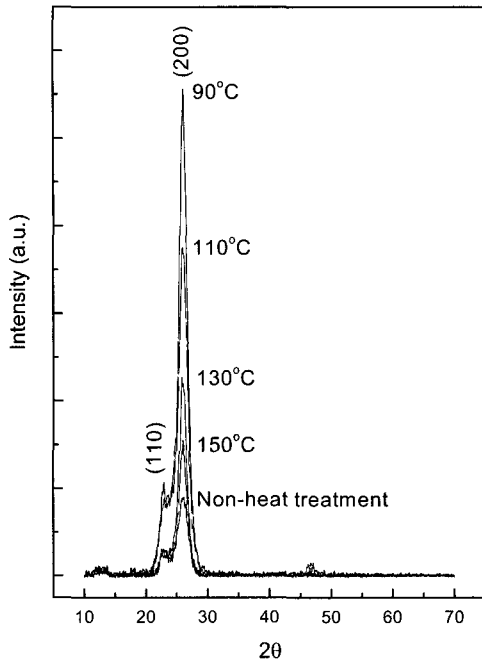


Fig. 9. XRD patterns of polyethylene.

열처리에 따른 반사율 저하의 원인을 찾고자 표면형상을 관찰하였는데, 표면거칠기는 열처리에 의해 다소 감소되기는 하였으나 이로써 열처리에 의한 반사율 저하를 설명할 수는 없었다. 따라서 가열에 따른 고분자 재료의 표면산화에 의한 반사율저하에 대한 면밀한 검토가 요구된다. 아울러 Acrylic resin과 같이 가열에 따라 내부기포가 형성되는 경우 기포발생 초기단계에서의 마이크로 한 기포가 광특성에 미치는 영향에 대한 연구가 필요하다고 하겠다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부가 지원하고 있는 차세대 신기술 개발 사업 중 한국기계연구원이 주관하고 있는 고기능 초미세 광열유체 마이크로부품 기술개발 사업의 세부과제로서 수행 중이며 이에 관계자 여러분들께 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

1. 플라스틱 材料, 플라스틱 材料研究會, 機電研究社, p. 156-163, 176-181, 244-249, 486-509, 1996.
2. Hans, R. Kricheldorf, Hand book of polymer synthesis, John Wiley & Sons, INC., Part B, pp. 941-989, 1992.
3. Dechant, J., "Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymer", Acta Polymerica, Vol. 39, No.4, pp. 88-95, 1987.
4. Andrew Streitwieser & Jr. Clayton H., Organic chemistry, 11th edition, Heathcock, Macmillan Publishing Co., Inc.
5. Tawfik, S. Y., Asaad, J. N. and Sabaa, M. W., "Effect on polyester backbone structure on the cured products properties", Polymer Testing 22, pp. 747-759, 2003.
6. Tawfik, S. Y., "Preparation and characterization of some new unsaturated polyesters based on 3,6-bis(methoxymethyl)durene" J. Appl. Polym. Sci, 81, pp. 3388-3398, 2001.
7. 한성홍 등 역, 박막공학, 울산대학교 출판부, pp. 314, 울산, 1995.
8. Alexander, J., Mackinnon, S. D., Jenkins, P. T. Mcgrail, R. A. and Pethrick, "Cure and physical properties of thermoplastic modified epoxy resins based on polyethersulfone" J. Appl. Polym. Sci, Vol. 53, No. 13, p. 2345-2355, 1995.
9. Hans, R. Kricheldorf, Hand book of polymer synthesis, John Wiley & Sons, INC., Part A, pp. 305-318, 1992.