

## 혼합 용매에 의한 폴리카보네이트의 표면 결정화

유 영 재 · 박 창 현\* · 원 중 찬 · 이 성 구 · 최 길 영 · 이 재 흥<sup>†</sup>

### Surface Crystallization of Polycarbonate by Mixed Solvents

Youngjae Yoo, Changhyun Park\*, Jong Chan Won, Sung-Goo Lee,  
Kil-Yeong Choi, and Jae Heung Lee<sup>†</sup>

#### 요 약

본 연구에서는 무정형의 폴리카보네이트를 bisphenol-A 및 diphenyl carbonate를 원료로 하여 용융중합방법에 의해 분자량 별로 합성하고 표면처리에 의한 결정화 거동을 살펴보았다. 사용된 결정화 방법으로는 용매 결정화 방법이 사용되었다. 용매의 종류 및 혼합용매의 조성, 온도, 분자량 등에 따른 결정도 및 용융온도의 차이를 DSC, XRD, SEM 등을 이용하여 관찰하였다. 폴리카보네이트의 분자량이 낮음에 따라, 용매 결정화 온도가 높아짐에 따라 용매 결정화에 의한 결정화도가 증가함을 확인할 수 있었으며, 용매 결정화 온도 및 농도가 높아짐에 따라 상대적으로 균일한 결정이 얻어짐을 확인하였다. 또한, 혼합용매를 사용함으로써 원하는 표면적을 지닌 결정성 폴리카보네이트를 제조할 수 있었으며, 용매/비용매 비율이 10/90인 혼합용매를 사용한 경우 표면적이 큰 폴리카보네이트를 얻을 수 있었다.

#### ABSTRACT

In this study, we prepared the polycarbonates with various molecular weights by melt polymerization and investigated the crystallization by solvent induced crystallization. Effects of the types and compositions of solvents, crystallizing temperatures and molecular weights on crystallinity and melt temperatures of polycarbonates were evaluated by DSC, XRD and SEM. In case of low molecular weight polycarbonates and high crystallization temperature, the crystallinity of the polycarbonate was increased. As the increase of the crystallization temperature and the solution concentration, relatively uniform crystalline structures were obtained. Also, by treating with mixed solvents, the control of desired surface areas and crystallinity could be possible.

• 2004년 12월 2일 접수(received), 2004년 12월 17일 채택(accepted)  
• 한국화학연구원 고분자나노소재 연구팀(Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea)  
\* 주식회사 라이온 케미칼 기술연구소(R&D Center, Lion Chemtech Co., Ltd., 41-5, Moonpyong-dong, Daeduk-gu, Daejeon 306-220, Korea)

<sup>†</sup>주저자(Corresponding author): e-mail: jahlee@kriect.re.kr

**KEYWORDS : POLYCARBONATE, SURFACE CRYSTALLIZATION, SOLVENT INDUCED CRYSTALLIZATION, MOLECULAR WEIGHT**

## 1. 서 론

폴리카보네이트(polycarbonate, PC)는 1890년대 후반에 Einhorn에 의해 hydroquinone/phosgene, resorcinol/phosgene으로부터의 합성법이 최초로 소개된 후,<sup>(1)</sup> 1950년대에 독일의 Bayer A.G.에 의해 4,4'-dihydroxy-diphenyl-2,2'-propane (bisphenol-A)을 기초로 한 폴리카보네이트가 상업화되었다.<sup>(2)</sup> 폴리카보네이트는 고분자 주쇄에 카보네이트기( $[-O-CO-O-]$ )를 갖는 고분자의 총칭으로, 히드록시 화합물의 종류에 따라 지방족 폴리카보네이트, 방향족 폴리카보네이트, 지방족-방향족 폴리카보네이트로 분류된다.<sup>(3)</sup> 특히 bisphenol-A를 기초로 하는 폴리카보네이트는 열안정성, 충격강도, 치수안정성, 투명성, 광학적 특성 등이 우수한 방향족 폴리카보네이트로, 세계 폴리카보네이트 시장의 약 75%를 General Electric사(상품명:Lexan)와 Bayer사(상품명:Makrolon)가 점유하고 있다.<sup>(4)</sup> 이들 외의 제조회사로는 미국의 Dow Chemical (상품명:Calibre), 일본의 Teijin Chemical (상품명:Panlite), Mitsubishi Gas Chemical (상품명:Iupilon), Mitsubishi Chemical (상품명:Novarex) 등에서 생산되고 있으며, 한국에서는 삼양화성, LG-Dow Chemical에서 생산하고 있다.<sup>(5)</sup>

Bisphenol-A를 기본으로 하는 폴리카보네이트는 축합중합(condensation polymerization)에 의해 제조되는 반응특징을 갖고 있으며, 계면중합(interfacial polymerization), 용융중합(melt polymerization), 용액중합(solution polymerization) 등의 공정에 의해서 제조되며, 이중 계면중합과 용융중합 공정이 가장 널리 쓰인다. 용액중합의 경우는 경제성이 다른 공정에 비해서 떨어지기 때문에 상업적으로는 더 이상 이용되지 않고 있으며,<sup>(6)</sup> 가장 널리 이용되고 있는 계면중합공정은 맹독성 기체인 phosgene을 사용하고, 유기용매인 methylene chloride를 대량 사용하기 때문에 환경문제의 처리문제가 크게 대두되고 있다.<sup>(7)</sup> 최근 상업화가 이루어진 용융중합의 경우는 환경문제를 어느 정도 해결하긴 했지만, 공정상의 많은 문제와 다양한 분자량의

폴리카보네이트를 얻기 어렵다는 단점으로, phosgene을 사용하지 않으며 다양한 분자량의 폴리카보네이트를 얻을 수 있는 새로운 중합법인 고상중합법에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>(8)</sup>

폴리카보네이트의 고상중합 공정은 phosgene과 용매를 사용하지 않으며 고분자량, 고순도의 폴리카보네이트를 얻을 수 있다는 장점으로 주목을 받고 있다. 그러나, 폴리카보네이트는 폴리에틸렌테레프탈레이트(poly(ethylene terephthalate), PET)<sup>(9-11)</sup>와는 달리 무정형 고분자이기 때문에 고상중합을 위해서는 추가적인 결정화 공정이 필요함에 따라, 유기용매를 이용한 결정화, 열처리를 이용한 결정화, 핵제를 이용한 결정화 등이 알려져 있다.<sup>(12,13)</sup> H.R. Harron<sup>(14)</sup>은 열과 용매에 의한 폴리카보네이트의 결정화를 AFM(atomic force microscopy)와 SPM(scanning probe microscopy)를 이용하여 관찰하였으며, R.C. Ruan<sup>(15)</sup>과 D.K Hwang<sup>(16)</sup>은 혼합용매의 비율에 따른 폴리카보네이트의 결정화 거동을 보고하였다.

본 연구에서는 무정형의 bisphenol-A 폴리카보네이트를 bisphenol-A 및 diphenyl carbonate를 원료로 하여 용융중합법으로 분자량 별로 합성하여 결정화시키는 조건을 조사하였으며, 사용된 결정화 방법으로는 용매 결정화 방법이 사용되었다. 용매의 종류, 온도, 폴리카보네이트의 분자량 등에 따른 결정화도 차이, 생성된 결정의 형태 및 표면적은 DSC(differential scanning calorimeter), SEM(scanning electron microscopy), WAXD(wide-angle X-ray diffractometer) 및 BET(Brunauer-Emmet-Teller)를 이용하여 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

본 실험에 사용된 폴리카보네이트는 bisphenol-A(금호석유화학)와 diphenyl carbonate(Aceto Co.)를 원료로 하여 용융중합법으로 본 실험실에서 직접 제작하였으며, 용매 결정화 실험

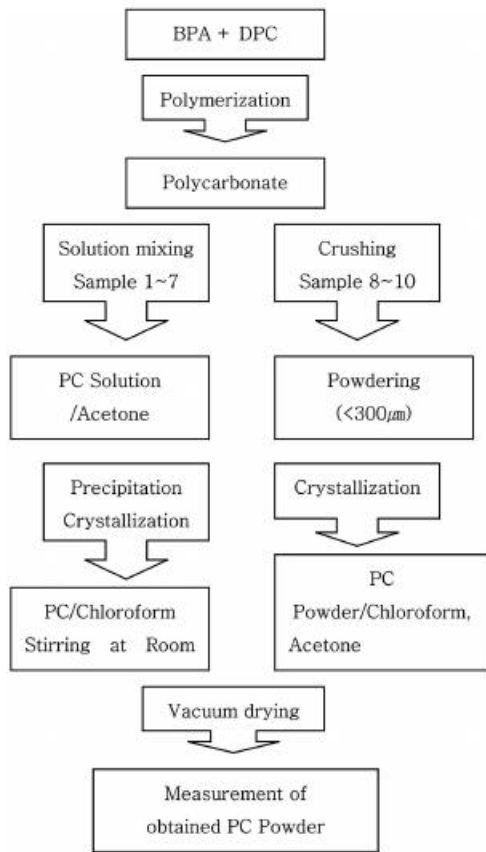


Figure 1. Procedure of solvent induced crystallization of polycarbonate.

험에 사용한 용매로는 클로로포름과 아세톤(덕산 화학, EP급)을 사용하였다.

### 2.2. 용융중합

Bisphenol-A (BPA)와 diphenyl carbonate (DPC)를 자체 제작한 용융중합 반응기를 이용하여 문헌상에 기보고된 제조 방법<sup>(17,18)</sup>으로 4가지 분자량의 폴리카보네이트를 중합하여, PC10 (Mw=10,600 g/mole), PC20 (Mw=20,200 g/mole), PC23 (Mw=23,000 g/mole), PC33 (Mw=33,000 g/mole)라 칭하였다.

### 2.3. 용매 결정화

용융중합 후 얻어진 폴리카보네이트를 평균 710 µm 이하로 분쇄한 후 비용매(아세톤) 및 혼합용매(클로로포름/아세톤)가 담겨진 용기에 투입하여 교반기를 이용하여, 한 시간 동안 1000 rpm으로 교반하였다. 교반 후 24시간 동안 감압 건조하여 결정화된 폴리카보네이트 시료를 얻었다(Figure 1). 실험에 사용된 폴리카보네이트와 결정화를 위해 선정된 용매 종류를 Table 1에 나타내었다.

### 2.4. 분석

용매 결정화를 이용해 결정화된 폴리카보네이

Table 1. Formulations for Polycarbonates and Solvent/nonsolvent

Code	Material (g)				Solvent (g)	Nonsolvent (g)	
	PC10 (Mw=10,600)	PC20 (Mw=20,200)	PC23 (Mw=23,000)	PC33 (Mw=33,000)			Chloroform
Sample 1	10				200	1000	
Sample 2		10					
Sample 3			10				
Sample 4				10			
Sample 5	10 (40°C)						
Sample 6	10 (60°C)						
Sample 7	2						
Sample 8	20						
Sample 9	40						
Sample 10	10						0 + 1000
Sample 11	10						100 + 900
Sample 12	10						300 + 700
Sample 13	10						500 + 500

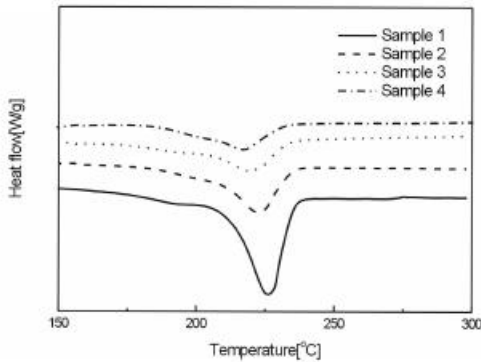


Figure 2. DSC thermograms of solvent induced crystallized polycarbonates with varying molecular weights.

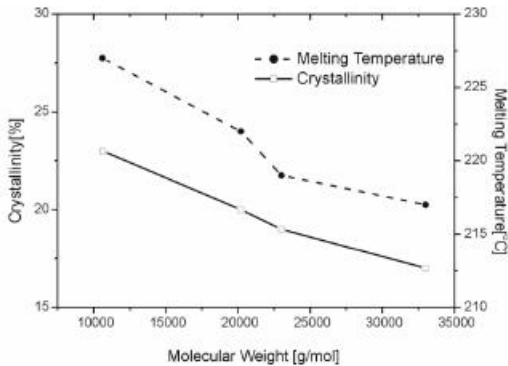


Figure 3. Effects of molecular weights of polycarbonate on crystallinity and melting temperature for solvent induced crystallized polycarbonates.

트의 결정화도 및 결정화 거동은 DSC (DSC Q1000, TA Inst.)와 WAXD (D8 Discover with GADDS, Bruker Co.)를 이용하여 관찰하였으며, DSC는 50~300°C까지 5°C/min의 승온속도로 질소분위기에서 측정하였고, WAXD는 0.154 nm의 파장으로 1°/min의 회전속도로 측정하였다. 또한, 결정화된 폴리카보네이트의 형태 관찰을 위해서 SEM (JSM-670F, Jeol Co.)을 이용하였으며, 표면적 측정을 위해서는 BET를 이용하여 질소 흡착법을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

폴리카보네이트의 분자량에 따른 용매 결정화

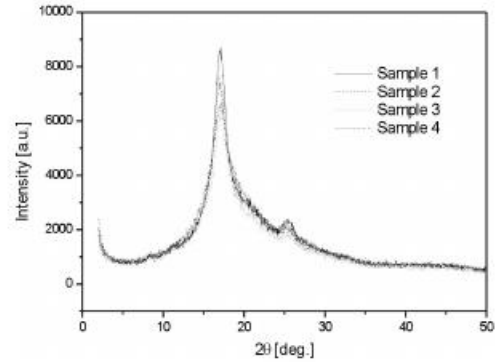


Figure 4. XRD diffractions of solvent induced crystallized polycarbonates with varying molecular weights.

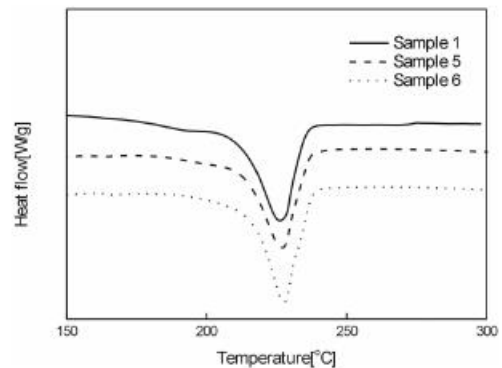


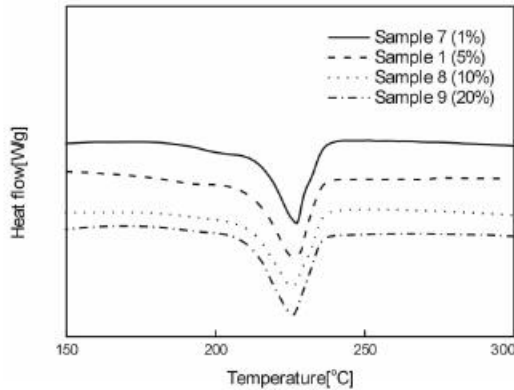
Figure 5. DSC thermograms of polycarbonates crystallized at different temperatures.

시 결정화 거동을 DSC를 이용하여 측정하여 Figure 2에 나타내었다. 용매 결정화 후 측정된 결정화도는 분자량이 증가함에 따라 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 분자량의 증가에 따라 각 고분자 사슬의 길이가 증가하여 사슬의 이동성이 감소하여 결정이 천천히 생성되는 것을 의미하는 것으로, 무정형 폴리카보네이트의 유리전이 온도는 분자량에 따라 증가하는 결과와 동일하게 해석할 수 있다. 또한 sample 1과 2의 경우에는 폴리카보네이트의 결정화도가 20% 이상으로 나타나 문헌에 보고된 고상중합을 위한 결정화도<sup>(19-23)</sup>를 만족하는 결과임을 확인할 수 있었다. Sample 3과 4의 경우에는 결정화도가 20% 이하이므로 그 자체로는 고상중합에 적합하지는 않지만, 추가 용매 결정화나 열처리 등을 통해 결정화를 증가시킬 수 있을 것으로 사료된다. Figure 3은 위의 결과를 분자량, 결정화도, 용용

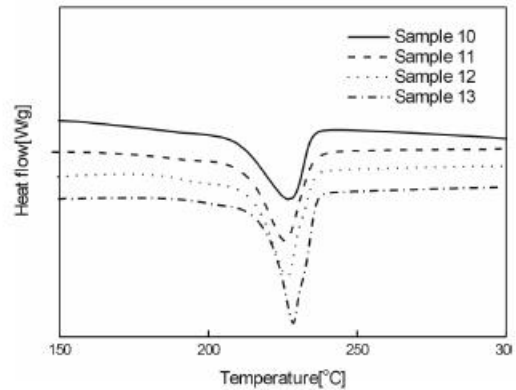
**Table 2. Effects of Crystallization Temperature of Polycarbonate on Crystallinity and Melting Points**

Code	Crystallinity (%)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)
Sample 1 (상온)	23	227	176	247
Sample 5 (40°C)	23	227	178	250
Sample 6 (60°C)	24	227	182	255

(T<sub>m</sub>: melting point, T<sub>i</sub>: initial point at endothermic area, T<sub>f</sub>: final point at endothermic area)



**Figure 6. DSC thermograms of polycarbonates crystallized in different concentrations.**



**Figure 7. DSC thermograms of polycarbonates crystallized in different solvent compositions of mixed solvents.**

**Table 3. Effects of Solution Concentrations on Crystallinity and Melting Points**

Code	Crystallinity (%)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)
Sample 7 (1%)	23	227	176	247
Sample 1 (5%)	23	226	181	243
Sample 8 (10%)	24	225	186	241
Sample 9 (20%)	24	225	190	239

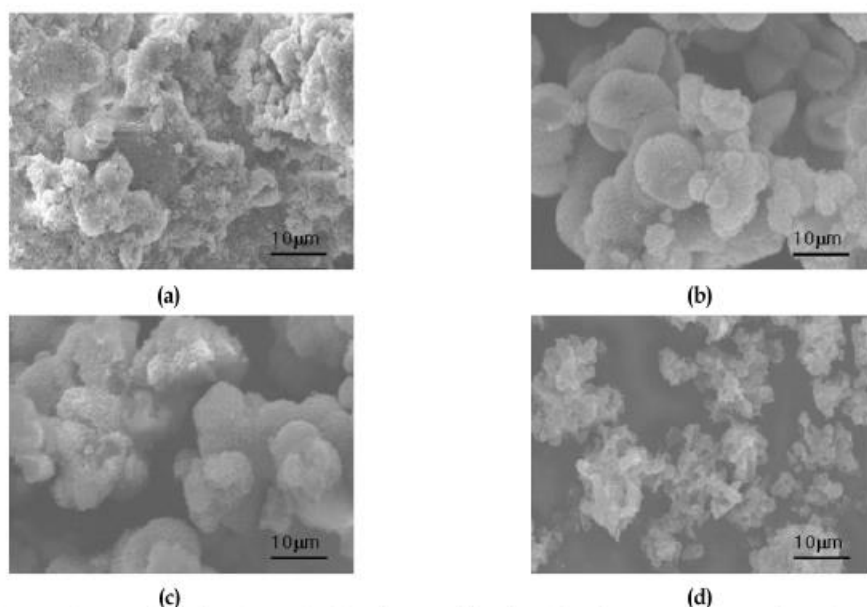
온도에 따른 변화를 그래프로 나타낸 것으로 분자량 증가에 따라 상대적으로 결정화도가 낮아지며, 이에 따라 용융온도 또한 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. WAXD를 통한 결정화도 분석을 실시한 결과, 분자량에 따라 큰 차이는 나지 않지만, 2θ 값이 17° 부근에서 단일 결정 회절 peak가 나타나는 것으로 보아 용매 결정화를 통해 무정형 폴리카보네이트에 균일한 결정이 잘 형성되었음을 확인할 수 있었다(Figure 4). 또한 sample 1의 결정화도가 가장 높은 것으로 나타나 Figure 2의 DSC 결과에 일치함을 확인할 수 있었다.

Figure 5에는 용매 결정화 온도에 따른 폴리카보네이트의 결정화도 및 전이온도의 변화를 나

타내었다. 동일한 분자량의 폴리카보네이트를 이용하여 상온, 40°C, 60°C에서 용매 결정화를 실시한 결과, 결정화 온도가 높아짐에 따라 폴리카보네이트의 결정화도가 다소 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 높은 온도에서 고분자 사슬의 이동성이 증가하여 결정이 생성되기 위한 충분한 이동성을 띠게 된 결과인 것으로 사료된다. 하지만, 결정화 온도가 증가함에 따라 그래프에서 용융점의 구간이 넓어지는 현상이 나타난다. 이것은 높은 결정화 온도에서는 상온 용매결정화에 비해 상대적으로 불균일한 결정이 생성되어 용융시 작고 밀도가 낮게 생성된 구정(spherulite)이 상대적으로 낮은 온도에서부터 녹기 시작하기 때문이다(Table 2).

**Table 4. Effects of Solvent Compositions of Mixed Solvents on Crystallinity, Surface Areas and Melting Points**

Code	Sol/Non (mL)	Crystallinity (%)	Area ( $m^2/g$ )	$T_m$ ( $^{\circ}C$ )	$T_i$ ( $^{\circ}C$ )	$T_f$ ( $^{\circ}C$ )
Sample 10	0/100	24	-	226	153	249
Sample 11	10/90	24	15.5	226	163	248
Sample 12	30/70	25	7.7	227	172	251
Sample 13	50/50	26	5.2	229	175	252



**Figure 8. SEM micrographs of solvent induced crystallized polycarbonates ( $\times 2,000$ ); solvent/nonsolvent (a) 0/100 (b) 10/90 (c) 30/70 (d) 50/50.**

용매 결정화시 용매 대비 폴리카보네이트의 농도와 결정화도의 관계를 Figure 6에 나타내었다. 폴리카보네이트의 농도를 1~20 wt.%로 변화시키면서 용매 결정화를 실시한 결과, 결정화는 농도와는 큰 관련이 없음을 확인할 수 있었으며, 용융점 구간 넓이는 농도가 증가함에 따라 좁아지는 것을 확인할 수 있었다(Table 3). 이는 폴리카보네이트의 농도가 높을 때에 상대적으로 보다 더 균일한 결정이 생성될 수 있음을 나타내며, 추가 실험을 통해 30 wt.%까지 증가시킨 경우에도 결정화도 20% 이상의 균일한 결정을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

용매 및 비용매로 이루어진 혼합용매를 이용하여 동일한 용매 결정화를 수행할 경우 각 조성에 따라 결정화도 및 용융온도의 변화를 확인하기 위한 실험을 수행하였으며 그 결과를 Figure 7에

나타내었다. Figure 7에서 확인할 수 있는 바와 같이 결정화도와 용융점 구간 넓이는 혼합용매의 조성에 관계없이 큰 변화가 없음을 확인할 수 있다(Table 4). 그러나, 각 결정성 폴리카보네이트의 표면적 측정 결과는 이와 다른 흥미있는 결과를 보여 준다. 비용매만을 이용하여 결정화를 수행한 sample 10의 경우에는 BET를 이용하여 측정된 표면적이  $1.7 m^2/g$ 인 반면, 혼합용매를 사용한 경우에는 이보다 훨씬 큰 표면적을 갖게 된다. 50/50의 혼합용매를 사용한 경우에는 표면적이  $5.2 m^2/g$ 였음에 비해, 용매를 10% 첨가한 10/90의 혼합용매의 경우는 비용매만을 사용했을 경우에 비해 표면적이 약 8배 정도 증가되어  $15.5 m^2/g$ 임을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Figure 8에 나타난 SEM 관찰 결과와 일치하는 것으로 Figure 8(a)의 경우에 비해 Figure 8(b),



(c)는 폴리카보네이트의 결정입자의 크기가 상대적으로 작으며 표면의 다공성층도 더 많이 존재함을 확인할 수 있었으며, 이에 따라 단위 표면적도 증가한 것으로 사료된다. 반면에 용매/비용매의 비율이 50/50인 Figure 8(d)는 용매의 비율이 상대적으로 높아서 결정이 이루어지기 전에 폴리카보네이트 내에서 팽윤이 일어나서 결정 형성이 용이하지 않음을 나타내는 형태를 보여주고 있음을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

폴리카보네이트를 분자량 별로 직접 중합하여 용매 결정화 거동을 살펴보았다. 또한, 폴리카보네이트의 분자량, 용매 결정화 온도, 결정화 농도 및 혼합용매의 조성 등을 변화시키며 결정화 거동을 확인하였다. 폴리카보네이트의 분자량이 낮음에 따라 그리고, 용매 결정화 온도가 높아짐에 따라 용매 결정화에 의한 결정화도 증가가 높아짐을 확인할 수 있었으며, 용매 결정화 온도 및 결정화 농도가 높아짐에 따라 상대적으로 균일한 결정이 얻어짐을 확인하였다. 또한, 혼합용매를 사용함으로써 원하는 표면적을 지닌 결정성 폴리카보네이트를 제작할 수 있었으며, 이는 용매/비용매 비율이 10/90인 혼합용매의 경우 표면적이 큰 폴리카보네이트를 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 본 연구의 결과로부터 얻어진 각각의 결정화 변수에 따른 결정화도 및 용융온도의 변화를 확인을 통해, 고상중합에 적합한 결정성 폴리카보네이트 제조를 위한 결정화 조건을 최적화할 수 있었다.

## 5. 감사의 글

본 연구는 산업자원부 중기거점 기술개발 사업인 '광전자 산업용 고분자 복합소재 및 필름 개발 사업'의 연구비 지원(광학용 PC resin 중합 특성 연구)에 의하여 연구된 것으로 관계제위 여러분께 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. A. Einhorn, *Ann. Chem.*, **300**, 135 (1898).
2. D. Freitag, U. Grigo, P. Muller, and W. No-uvertne, *Polycarbonate in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons Inc., Vol. II, p648, New York (1987).
3. H. Schnell, *Chemistry and Physics of Polycarbonates*, Interscience, New York (1954).
4. J. A. Brydson, *Plastics Materials*, Butterworths, p512, London (1989).
5. S. K. Sikdar, CHEMTECH, Feb., p112 (1987).
6. Stanford Research Institute Process Economics Program Report Polycarbonate, No. 50B (1982).
7. C. K. Kim, *Polymer Science and Technology*, **4**, 439 (1993).
8. Y. Kim and K. Y. Choi, *Polymer Science and Technology*, **4**, 365 (1993).
9. G. Karayanadis, I. Sideridou, D. Zamboulis, G. Stalidis, D. Bikiaris, N. Lazaridis, and A. Wilmes, *Angew. Makromol. Chem.*, **192**, 155 (1991).
10. T. Zhi-Lian, Q. Gao, H. Nan-Xun, and C. Sironi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 473 (1995).
11. Z. Tybora, A. Wilczek, M. Olejniczak, and D. Lapienis, *Wlokna. Chem.*, **11**, 135 (1985).
12. J. P. Mercier, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **16**, 2059 (1967).
13. R. Legras, J. P. Mercier, and E. Nield, *Nature*, **304**, 432 (1983).
14. H. R. Harron, R. G. Pritchard, B. C. Cope, and D. T. Goddard, *J. Polym. Sci.; Part B, Polym. Phys.*, **34**, 1 (1996).
15. R. C. Ruan, T. Chang, and D. M. Wang, *J. Polym. Sci.; Part B, Polym. Phys.*, **34**, 2863 (1996).
16. D. K. Hwang, C. Y. Lee, and Y. G. Shul, *Polymer(Korea)*, **25**, 811 (2001).
17. J. A. King and G. L. Bryant, *J. Org. Chem.*, **57**, 5136 (1992).
18. Y. Kim and K. Y. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 747 (1993).
19. J. H. Lee, Y. J. Yoo, C. H. Park, K. Y. Choi, K. S. Yoon, C. H. Kim, I. S. Choi, and K. S. Lee, *Macromol. Chem. Symp.*, **15**, 529 (2002).
20. U.S. Patent 3,153,008 (GE Co.) (1964).
21. U.S. Patent 3,888,826 (Mitsubishi Gas Chemical Co.) (1975).
22. U.S. Patent 5,314,985 (Bayer) (1994).
23. JP 49-85192 (Teijin Chemicals) (1974).