

필름 가공조건이 트리아세틸 셀룰로오스 필름의 치수안정성에 미치는 영향

김효갑 · 김홍석 · 김한성* · 조진식* · 김용원* · 강호종†

광 에너지소재 연구센터 단국대학교 고분자시스템공학과, * (주)효성
(2009년 10월 25일 접수, 2009년 11월 23일 수정, 2009년 11월 30일 채택)

Effect of Film Processing Conditions on the Dimensional Stability of 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 Science and Engineering, 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 October 25, 2009; Revised September 23, 2009; Accepted September 30, 2009)

초록: 액정표시소자(LCD)의 보호필름으로 사용되는 트리아세틸 셀룰로오스(TAC) 용액 필름 가공조건이 TAC 필름 사용 환경에 따른 치수안정성에 미치는 영향을 살펴보았다. 아울러 이러한 치수 안정성의 변화가 필름 기계적 및 광학 특성에 미치는 영향을 함께 살펴보았다. TAC 필름의 용액가공 시 사용되는 methylene chloride/methyl alcohol 혼합용매의 methylene chloride 함량 증가와 필름 dope에 포함된 TAC의 농도 감소에 의하여 TAC 필름 고상화 과정에서 용매의 증발속도가 빨라져 TAC 주사슬의 잔유응력을 유발시킴에 따라 항온항습 조건(65 °C, 90%)에서 TAC 필름의 치수안정성이 감소됨을 확인할 수 있었으며 이러한 치수안정성의 변화는 필름의 기계적 및 광학적 특성에 영향을 미침을 확인하였다.

Abstract: Effect of solution film processing conditions on the dimensional stability of TAC film which is used as protection film of liquid crystal display (LCD) has been studied under hot and humid environmental condition (65 °C, 90%). In addition, the mechanical and optical property changes due to the dimensional instability were also investigated. It was found that the fast solvent evaporation due to the increasing of methylene chloride content in solvent mixtures and decreasing dope concentration caused the lowering of dimensional stability under hot and humid condition. This dimensional stability change also affected the mechanical and optical properties of TAC films as well.

Keywords: triacetyl cellulose film, dimensional stability, evaporation condition.

서 론

트리아세틸 셀룰로오스(TAC) 필름은 뛰어난 투명성, 평활성, 광학적 등방성 등의 우수한 특성을 가지고 있어 LCD의 편광판 보호필름, 시야각확대 필름용 지지체 등으로 사용된다.^{1,2} TAC 필름은 TAC가 가지고 있는 acetyl기가 분자의 자유체적을 증가시키고 이에 따라 흡수율이 증가하며 평활성을 증가시킨다. 또한, acetyl기는 주사슬을 배향하여도 복굴절이 거의 발생하지 않음에 따라 이로 인하여 우수한 광학적 등방성이 발현되어 편광판의 보호필름으로서 적합한 특성을 갖게 된다.^{3,4}

편광판용 보호필름으로 사용되는 TAC 필름은 편광필름인 폴리비닐 알코올(PVA) 필름의 양면에 접착하여^{5,6} 편광판의 강도를 향상하고 열이나 습도로부터 보호하는 역할을 한다. 보호필름으로 사용되는

TAC 필름 개발을 위해서는 LCD용 편광판 보호필름으로 사용할 수 있는 기계적 물성의 구현과 디스플레이 필름으로 사용 시 적용되는 온도 및 습도와 같은 환경적 요소에 따른 치수안정성 및 기계적 물성과 광학적 특성 변화에 대한 안정성이 매우 중요하다.⁷⁻¹⁰

본 연구에서는 온도 및 습도와 같은 LCD의 사용 환경 조건이 TAC 필름 치수안정성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 TAC 필름의 제조 공정에서 용매의 제거 조건을 변화시키고 이러한 제조 공정 조건이 필름의 치수 안정성에 미치는 영향을 살펴보았다. 아울러, 치수 안정성의 변화에 따른 TAC 필름의 기계적, 광학특성을 함께 살펴보았다.

실 험

재료 및 필름의 제조. 본 연구에서 사용한 TAC Flake는 Eastman의 분자량 263000 g/mol인 제품을 사용하였다. 이의 필름화를 위하여 심전화학의 methylene chloride(MC)와 methyl alcohol(MA) 혼

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

합용매에 TAC를 녹여 solution casting TAC 필름 제조용 dope를 제조하였다. 이때 dope에 사용된 혼합용매로는 혼합비가 MC/MA= 70/30, 80/20, 90/10으로 하였으며, TAC의 함량은 10, 15, 20 wt% 되도록 dope를 제조하였으며 필름의 제조 시 용매 제거 온도는 25 °C와 40 °C를 적용하여 가베사의 bar coater(모델 comate 3100VH)를 이용하여 필름을 제조하였다. 이때 제조된 필름의 두께는 70-80 μm였다.

TAC 필름의 물성 측정. 제조된 TAC 필름은 지름 3 mm의 원형으로 시편을 만든 후 Lab House사 항온항습조(모델 THC-150)에서 온도 65 °C, 습도 90%로 유지하여 1000시간 동안 체류시키면서 50시간 단위로 꺼내어 현미경(Leica LABORLUX 12POLIS)을 이용하여 치수의 변화를 측정하였다. 시편의 길이는 초기 길이를 중심으로 지름의 변화를 측정하였으며 4방향의 위치를 변화시켜 가며 지름을 측정하여 평균값을 취하였다. 아울러, 항온 항습조에서 일정시간 체류된 시편을 꺼내어 인장시험기(LLOYD LR-10K)를 이용하여 strain-stress test를 수행하고 이로부터 탄성계수를 계산하였으며 이때 시편은 gage length 20 mm, sample width 10 mm로 하여 20 mm/min crosshead speed로 측정하였다. 이와 함께 항온 항습조에서 체류된 시편을 200시간에 한 번씩 꺼내어 5×5 cm²의 크기로 자른 후 Otsuka retardation 측정 장치를 이용하여 R_{th}와 R_e 값을 측정하였다.

$$R_{th}(\lambda) = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d \tag{1}$$

$$R_e(\lambda) = (n_x - n_y) \times d \tag{2}$$

여기서, n_x, n_y, n_z는 각각 x, y, z축 방향의 굴절률 값이고, d는 필름의 두께를 의미한다.

결과 및 토론

Figure 1에 혼합용매의 methylene chloride/methyl alcohol 함량을 달리하여 제조한 TAC 필름의 환경조건에 따른 수축률 변화를 나타내었다. 65 °C, 90% 습도 하에서 casting 조건을 달리하여

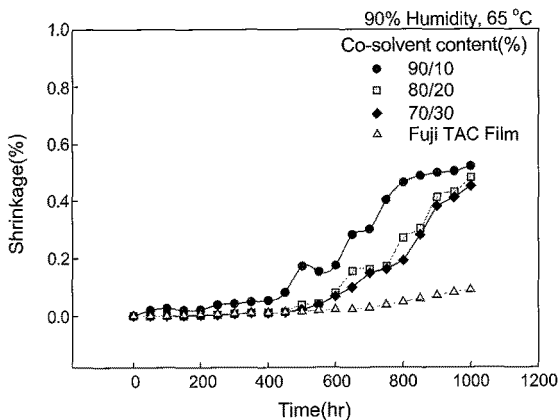


Figure 1. Effect of co-solvent content on the shrinkage of TAC film prepared at 25 °C (environmental conditions 90% and 65 °C).

제조된 TAC 필름의 1000시간 이후의 수축률은 최소 0.4% 이상으로 상업적 TAC 필름(Fuji사)의 0.1%에 비하여 매우 높은 것을 확인할 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 혼합용매의 methylene chloride의 함량이 증가할수록(20% 이상에서) 수축이 더욱 심화되는 것을 알 수 있었으며 시간에 따라 수축률이 급격히 증가함을 확인할 수 있다. 혼합용매의 함량은 용매의 증발 속도에 밀접한 영향을 미친다. Methylene chloride는 methyl alcohol에 비하여 상대적으로 비점이 낮으며 따라서 methylene chloride의 함량이 증가됨에 따라 용매의 증발속도가 빨라지게 된다. 필름 제조 시 급격한 용매의 증발에 따라 TAC 필름에 응력이 가해지며 이러한 응력은 TAC 주시슬 배향에 영향을 미치게 된다. 따라서 급격히 용매가 제거된 필름에 65 °C, 90% 습도 환경조건이 가해지게 되면 주사슬의 relaxation 현상이 일어나며 이로 인한 필름의 수축이 필연적으로 일어나게 된다.

Figure 2는 필름 casting에 사용된 dope의 농도가 사용환경 조건에 따른 수축률 변화에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 10-20% 농도 범위에서의 TAC 용액의 농도는 수축률에 큰 영향을 미치지 않으며 환경조건에서 체류된 시간에 따라 수축률이 증가됨을 보인다. 상대적으로 고농도의 경우 용매 증발속도가 감소되나 반면 농도 영향에 따른 용액 점도 증가에 의하여 같은 증발속도에서 가해지는 응력은 증가된다. 따라서, 본 연구에서 사용된 농도 범위에서 이 두 요인이 서로 상쇄되어 농도에 관계없이 비슷한 수축률을 보인다.

Figure 3은 용매 증발 속도에 가장 밀접한 영향을 미치는 용매 제거 온도에 따른 TAC 필름의 수축률 변화를 나타내었다. 용매의 제거 온도를 증가시킬 경우, 용매의 휘발 속도는 급격하게 상승하게 된다. 따라서, 그림에서 보는 바와 같이 25 °C와 비교하여 40 °C에서 용매가 제거된 TAC 필름의 수축률이 1.5배 이상 상승하는 것을 나타낸다. 이러한 결과로 보아 TAC 필름의 수축률은 용매의 증발 속도와 밀접한 관계를 가지며 또한 증발 속도를 제어하는 인자로서 용매의 제거 속도가 TAC 필름의 환경조건에 의한 수축률 변화에 가장 민감하게 영향을 미침을 알 수 있다.

Figure 4는 필름 제막 시 필름 끝을 잡아주어 응력을 가했을 경우와 응력이 없는 상태에서 제조된 필름을 비교하여 사용 환경조건이 치수 안정성에 어떠한 영향을 미치는지 확인하여 나타낸 결과이다. 400시간 까지 실험한 결과 응력을 가한 것과 가하지 않은 것에는 큰 차이를 보

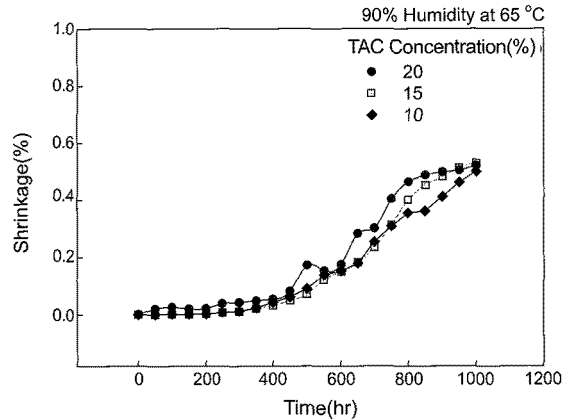


Figure 2. Effect of dope concentration on the shrinkage of TAC film prepared at 25 °C (environmental conditions 90% and 65 °C).

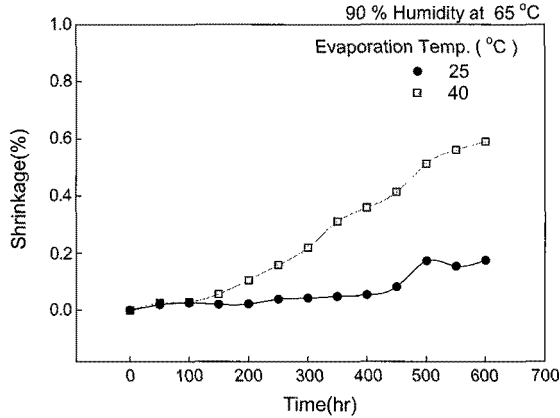


Figure 3. Effect of casting temperature on the shrinkage of TAC film (dope concentration 15%; 90/10 solution; environmental conditions 90% and 65 °C).

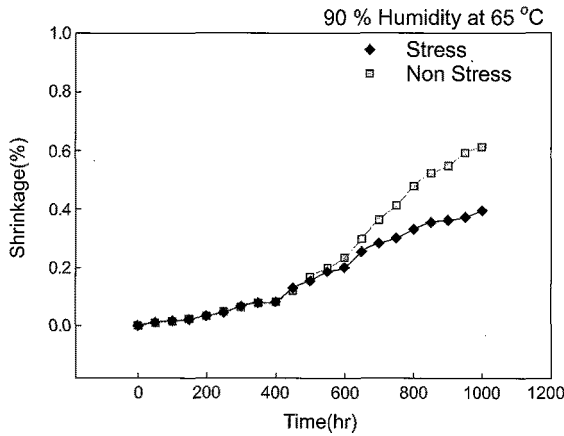


Figure 4. Effect of gripping stress on the shrinkage of TAC film (dope concentration 15%; 90/10 solution; environmental conditions 90% and 65 °C).

이지 않으나 400시간 이후 필름의 응력을 가하여 용매의 증발에 의한 주사슬 변형을 최소화한 필름이 상대적으로 환경조건에서 수축률이 감소됨을 알 수 있다.

Figure 5는 용매의 조성비, 용액의 농도, 용매의 증발 온도가 제조된 TAC 필름의 환경조건에 따른 기계적 물성에 미치는 영향을 나타낸 결과이다. TAC 필름의 brittle한 성질에 의해 상대적으로 측정 오차가 클에 따라 용매의 조성비 및 용액의 농도는 치수안정성에 큰 영향을 보이지 않음을 알 수 있었다. 하지만, 용매의 제거 온도를 달리하여 제조한 필름의 경우, 용매 제거 온도가 높을수록 필름의 기계적 물성(탄성계수)은 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 수축률 변화에서 언급된 바와 같이 급격한 용매의 제거는 TAC 주사슬에 배향 및 결정성과 같은 형태적인 특성에 영향을 미치며 이에 따라 수축률과 함께 기계적 물성에도 영향을 미침을 알 수 있으며 배향 및 결정성과 밀접한 연관성을 가지는 굴절률의 차이에 의해 재차 확인할 수 있었다.

Figure 6은 제조된 TAC 필름의 환경조건에서의 R_h 와 R_e 값의 변화를 나타낸 그림이다. 상업용 필름과 마찬가지로 열과 습도에 의한 주사슬 응력완화에 의하여 R_h 와 R_e 값이 감소되는 것을 알 수 있다. 즉,

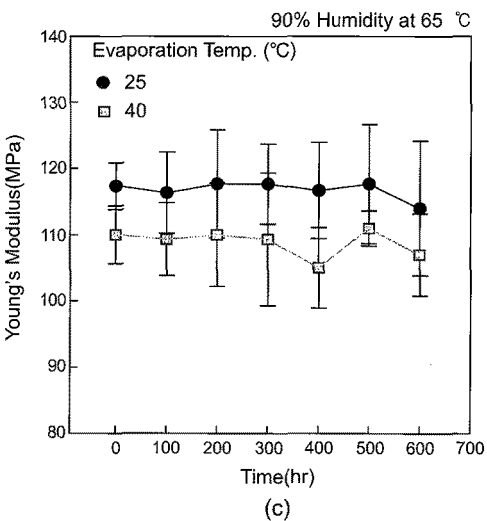
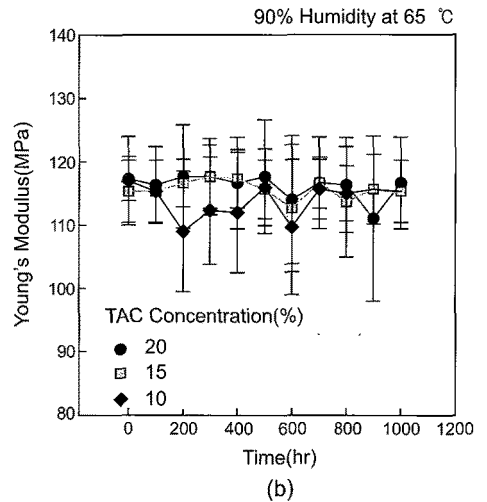
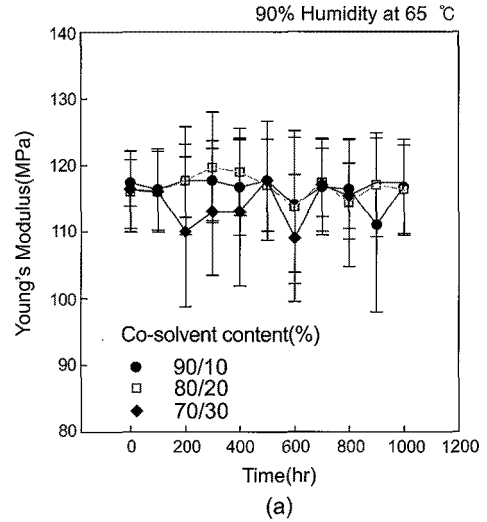


Figure 5. Effect of (a) co-solvent content; (b) dope concentration ; (c) evaporation temperature on mechanical properties of TAC film (dope concentration 15%; 90/10 solution; environmental conditions 90% and 65 °C).

결 론

본 연구에서는 용액가공에 의하여 TAC 필름을 제조하고 제조 조건 특히, 용매의 증발 속도가 TAC 필름의 사용 환경 조건에서 치수 안정성에 미치는 영향과 이에 따른 물성 변화를 함께 살펴보아 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) TAC의 solution casting 필름 제조 시 TAC 필름의 치수안정성에 영향을 미치는 인자는 용매의 증발 속도이며 이를 조절하는 인자로서, 혼합용매의 조성비, dope의 농도, 필름 고상화시 용매의 제거 온도를 들 수 있으며 혼합용매의 methylene chloride의 함량이 증가할수록 용매의 제거 온도가 높을수록 치수 안정성이 떨어짐을 확인하였다.

2) 필름의 제조 시 tentering와 같이 필름에 응력을 가해주면서 용매를 증발시키는 경우 사용 환경조건에 따른 치수안정성의 변화를 최소화할 수 있었다.

3) 사용 환경에 따른 기계적 특성 변화는 TAC의 brittle한 성질에 의하여 크게 변화가 없으나 용매의 증발 속도를 빨리하여 제조된 TAC 필름의 경우 탄성계수가 감소함을 알 수 있었다.

4) 필름의 R_{th} 와 R_e 값은 사용 환경조건에 따른 치수 안정성의 변화에 영향을 받으며 이러한 조건의 응력 완화 현상에 의하여 R_{th} 와 R_e 값이 감소됨을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 부품소재 사업 지원과 경기도의 경기도 지역협력연구센터(GRRC) 사업의 일환으로 수행하였음[과제 번호 GRRC단국2009-B05].

참 고 문 헌

1. T. Ryuichi, M. Shoichi, and T. Naoyuki, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **35** (1984).
2. H. Nakajama, N. Fukagawa, Y. Nishiura, T. Yasuda, T. Ito, and K. Mihayashi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **19**, 2 (2006).
3. H. Sata, M. Murayama, and S. Shimamoto, *Macromol. Symp.*, **208**, 323 (2004).
4. A. Tagaya, H. Ohkita, M. Mukaoh, R. Sakaguchi, and Y. Koike, *Science*, **301**, 812 (2003).
5. S. Shimamoto and D. G. Gray, *Cellulose*, **6**, 15 (1999).
6. N. P. Zakurdaeva and T. A. Ivanova, *Fiber Chem.*, **7**, 5 (1976).
7. Yu. E. Kazakevich, A. A. Girlyavichyus, I. M. Strukova, G. V. Ivanova, L. V. Emets, and L. A. Vol'f, *Fiber Chem.*, **17**, 5 (1986).
8. V. Y. Kasimova, S. S. Mnatsakanov, and A. G. Sirota, *Russ. J. Appl. Chem.*, **78**, 3 (2005).
9. P. Arndt, K. Bockholt, R. Gerdes, S. Huschens, J. Pyplo, H. Redlich, and K. Samm, *Cellulose*, **10**, 1 (2003).
10. T. Abitbol and D. G. Gray, *Cellulose*, **16**, 2 (2009).

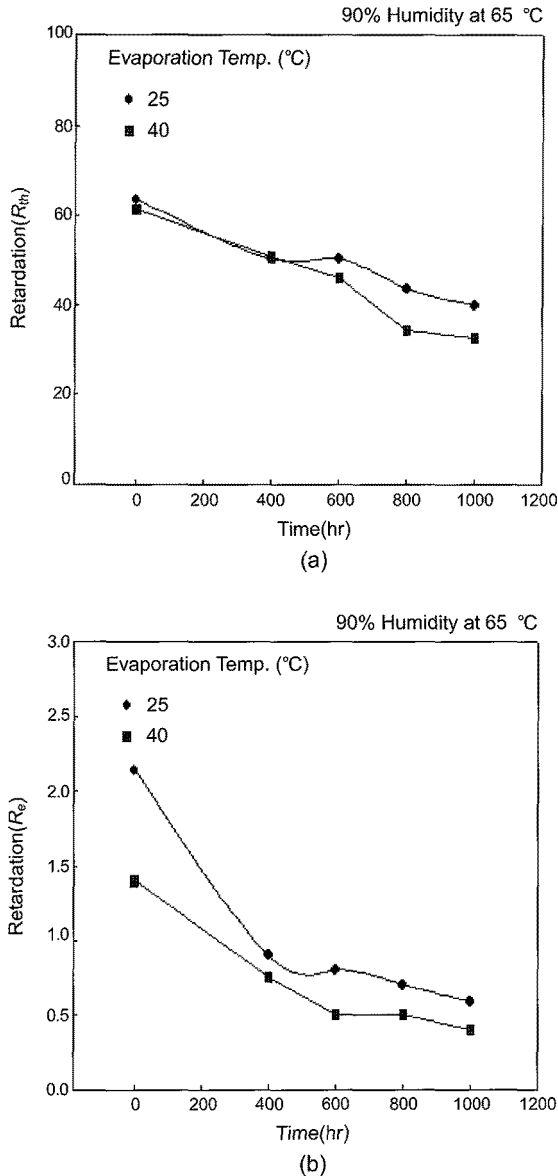


Figure 6. Effect of dimensional stability on the retardation of TAC film (dope concentration 15%; 90/10 solution ; environmental conditions 90% and 65 °C).

bar coater에서 tension 없이 필름이 제조되어 온도 습도 조건에서 배향된 주사슬의 응력완화가 보다 많이 일어나며 용매의 건조 속도 또한 상대적으로 빨라 주사슬의 배향이 커 고온 다습 조건에서 이완 현상이 더 많이 일어나게 된다. 또한, 증발 온도가 높을수록 굴절률은 더 낮은 결과를 보이는데 이는 증발 속도가 빠를수록 배향 및 결정성에 영향을 미쳐 굴절률이 감소하는 것으로 사료되며 이는 앞의 수축률 결과 및 기계적 물성 결과를 뒷받침한다.