

액정 고분자의 가공 기술

김 봉 식

서 론

고분자 가공 방법에는 여러가지 있겠으나 본고에서는 고분자 가공시 점도에 미치는 인자들의 영향에 대한 설명과 함께 최근 신소재로서 특히 관심을 끌고 있는 액정 고분자와 그의 블렌드 즉, self-reinforced polymer composite의 가공에 대해 중점적으로 다루고 그의 특성에 대해서도 알아보려고 한다.

점도의 각 인자의 의존성

점도의 분자량과 분자량 분포의 의존성

전단 효과(shear effect)는 분자 상호간에 작용하는 고분자쇄의 entanglement를 파괴하는 것이라 인식되고 있다. 고분자쇄의 entanglement는 분자의 크기와 분자수의 함수이므로, 분자량과 분자량 분포는 고분자 물질의 점도를 결정하는데 있어 조절 인자이다. 대개의 고분자 용액과 용융물의 점도는 전단 속도가 매우 작은 경우에 전단 속도와 독립적이다. 그러나 전단 속도가 증가함에 따라 점도는 zero-shear viscosity η_0 로부터 감소하기 시작한다. Fox와 Flory^{1, 2}는 진한 고분자 용액과 선상 고분자의 용융물의 zero-shear viscosity는 임계 분자량 M_c 보다 작은 분자량 M 에 비례하지만, 한편 M_c 이상에서는 급격히 증가하여 $M^{3/4}$ 로 된다고 하였다.

$$\eta_0 = KM \quad M < M_c$$

$$\eta_0 = KM^{3/4} \quad M > M_c$$

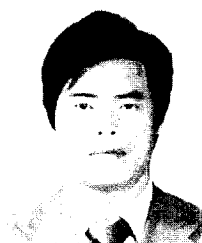
M_c 는 entanglement가 유동에 대한 저항을 지배하기 시작 하는 값 이상에 상당한다고 믿어진다.

Rheology적 견지에서 보면 물질 정수로서의 M_c 가 non-Newtonian 거동이 관찰되는 분자량이 제일 낮은 극한점이라 해석할 수 있다. Non-Newtonian 거동은 분자량과 분자량 분포에 크게 의존하고, 임계 분자량 M_c 이상에서는 non-Newtonian 거동이 분자량이 증가함에 따라, 그리고 분자량 분포가 커짐에 따라 더욱 작은 전단 속도에서 일어난다.

Fig. 1은 대표적인 예로서 단분산 polystyrene에 대한 점도 η 와 전단 속도 $\dot{\gamma}$ 의 관계를 나타낸 그림이다. 저분자량은 고분자량보다 entanglement가 적으므로 저분자량에 대해서는 non-Newtonian 거동이 높은 전단 속도에서 시작된다.

다음에는 rheology적 성질에 대한 분자량 분포의 효과에 대해 생각해 보기로 한다.

분자량 분포는 non-Newtonian 거동이 나타나는 전단 속도의 값에 영향을 준다. Fig. 2에서 보는 바



김 봉 식

1966 영남대 화공과(공학사)

1968 한양대 화공과(공학석사)

1977 Kyoto대학 대학원
(공학박사)

1983~ Univ. of Massachusetts

1984 고분자공학과 객원연구
원

1977 영남대 공업화학과 교수

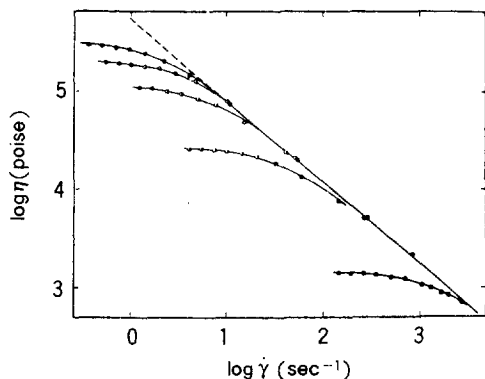


Fig. 1. Viscosity as a function of shear rate for polystyrene of different molecular weights at 183°C. In going from left to right the curves are for molecular weight of 242,000, 217,000, 179,000, 117,000, 48,500.

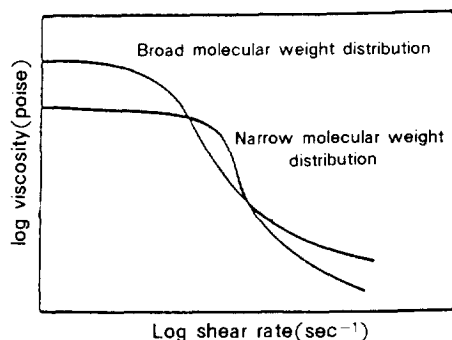


Fig. 2. Generalized melt viscosity-shear rate curves for polymers with broad and narrow distributions of molecular weight.

와 같이 분자량 분포가 큰 고분자는 동일 zero-shear 점도와 동일 분자량을 가지는 단분산 고분자보다 더욱 작은 전단 속도에서 non-Newtonian 거동이 나타난다.^{3,4} 단분산 고분자는 전단 속도가 큰 성형 조건 하에서 다분산의 동일 고분자보다 더욱 큰 점도를 가지는 것으로 나타난다.⁵ 그래서 다분산 고분자는 단분산 고분자보다 일반적으로 더욱 쉽게 압출 혹은 성형된다.

동역학적 성질의 분자량 의존성

Fig. 3,4는 분자량이 다른 고분자 용융물의 대표적인 동역학적 성질을 나타내는 그림이다.⁵ 그림에서 보는 바와 같이 G' 와 G'' 은 주파수와 분자량과 더

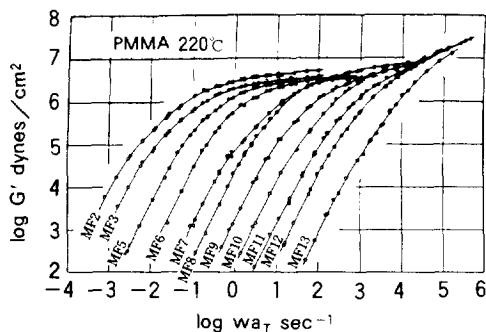


Fig. 3. Dynamic modulus master curves for polymethyl methacrylates of different molecular weights. Reference temperature is 220°C.

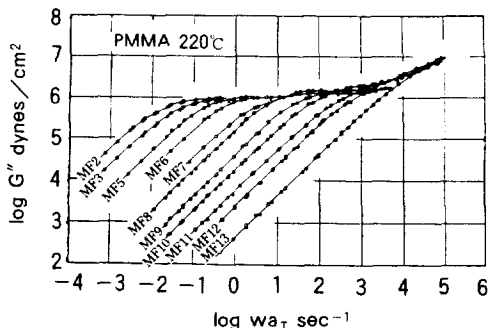


Fig. 4. Master curves of G'' for PMMA of different molecular weights.

불어 급격히 증가하고 고무상 영역의 값은 $10^6 \sim 10^7$ dyne/cm²를 가진다. 저분자량의 고분자는 주파수 ω 에 대한 G' 또는 G'' 의 plot에서 고무상 영역을 가지지 않는다. 한편 고분자량의 고분자는 넓은 범위의 주파수에 걸쳐 고무상 영역을 가지고 있고, 이들 고무상 영역은 entanglement가 풀리지 않는 주파수 범위 내에 존재한다. 고무상 영역에서의 G' 과 G'' 의 값은 entanglement 사이의 분자량이 일정하다고 가정할 수 있으므로 분자량과 독립적이다.

Fig. 3,4에서 $\log \omega a_T$ 가 10^4sec^{-1} 이상에서의 곡선은 glass 전이 영역의 시작에 의한 것이다. 여기서 고분자 용융물은 유체로서 거동하지 않고, 이 고주파수에서는 glass로서 특성을 나타내기 시작하고, 10^4sec 보다 작은 시간 간격 내에서는 분자 운동이

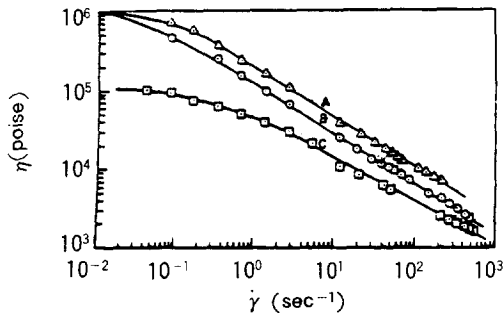


Fig. 5. Melt viscosity versus shear rate : (A) high-density polyethylene, $M_w/M_n=16$; (B) high-density polyethylene, $M_w/M_n=84$; (C) low-density polyethylene, $M_w/M_n=20$.

일어나지 않는다.

점도와 Chain Branching

고분자는 여러 종류의 분기 구조를 가진다. 분기는 길거나 짧을 수 있고, random 또는 star-shape의 경우도 있다.

단분기는 용융 고분자의 점도에 크게 영향을 주지 않지만 장분기는 매우 큰 영향을 준다. 분기가 entanglement를 일으킬 정도보다 짧을 경우, 동일 분자량을 가지는 선상 고분자에 비해 점도가 낮다.^{4~8} 분기 분자는 선상 분자보다 더욱 밀집되어 있으므로 이러한 분기는 점도를 저하시킨다. 그러나 만약 분기가 entanglement를 이룰 정도로 길다면 분기 고분자는 동일 분자량의 선상 고분자보다 더욱 큰 점도를 가지게 된다.^{9, 10}

높은 전단 속도에서 대개의 경우 분기 고분자는 동일 분자량을 가지는 선상 고분자보다 더욱 작은 점도를 가진다. 비록 분기수가 증가하여도 점도는 감소하는 경향을 가지며, 분기수보다 분기의 길이가 더욱 중요하다.⁹

Fig. 5에서 저밀도 polyethylene(C)의 용융 점도는 두개의 고밀도 polyethylene(A, B)의 것보다 매우 작음을 보여주고 있다.

Table 1에 시료A, B, C의 특성이 주어져 있다.

일반적으로 고밀도 polyethylene은 몇개의 단분기를 가지고 있으나 그렇게 긴 분기는 가지고 있지 않

Table 1. Molecular Characteristics of Polyethylene Samples

Sample Code	Polymer	M_n	M_w	M_w/M_n	η (poise) at 200°C
A	High-Density Polyethylene	1.40×10^4	2.20×10^3	16	9.4×10^3
B	High-Density Polyethylene	2.00×10^3	1.68×10^3	84	1.9×10^3
C	Low-Density Polyethylene	2.00×10^4	4.00×10^3	20	1.1×10^3

다. 단분기를 가진 고밀도 polyethylene은 동일 중량 평균 분자량을 가진 선상 고분자 보다 용융 점도가 작다.¹¹ Fig. 5에서 세가지 시료의 분자량과 분자량 분포를 고려할 때 저밀도 polyethylene의 용융 점도가 작은 것은 더욱 많은 분기 때문이라 할 수 있다.

중합시에 다관능성기를 도입시켜 제조한 polyester, PMMA, polystyrene 등의 분기 고분자에 관한 연구도 소개되고 있다.^{12, 13}

Branching의 점도에 대한 효과는 또한 온도 의존성이어서 가지 있는 폴리에틸렌의 점도는 선상 폴리에틸렌의 것보다 온도에 두배나 예민하다.¹⁴ 또한 branched polyethylene의 점도는 선상 분자의 것보다 열기계적 이력에 훨씬 더 민감하다.¹⁵

점도의 온도 의존성

고분자의 점도는 온도에 따라 크게 변한다. 열이 고분자에 가해지면 분자는 더욱 빨리 진동하고 유동성을 크게 증가시킨다. 유리전이온도나 용점보다 훨씬 높은 온도에서 뉴턴 액체와 고분자 유체에 대해 점도는 Andrade나 Arrhenius식에 따른다.

$$\eta = K_e^{E/RT}$$

점도의 온도 의존성은 고분자 종류에 따라 크게 변하지만 분자량과 분자량 분포에는 크게 보면 의존하지 않는다. 온도에 대한 점도의 의존성은 높은 전단 속도에서 감소하고 다음과 같은 관계가 있다 (Fig. 6).

$$\left(\frac{\text{viscosity at } T_1^\circ\text{C}}{\text{viscosity at } T_2^\circ\text{C}} \right)_{\text{rate}} = \left(\frac{\text{viscosity at } T_1^\circ\text{C}}{\text{viscosity at } T_2^\circ\text{C}} \right)^n_{\text{stress}}$$

여기서 shear stress $\propto$ (shear rate)ⁿ의 관계에 있다(Fig. 6).

점도의 압력 의존성

온도의 영향과는 반대로 액체의 점도가 그의 자유 체적에 의해 결정된다는 몇몇 이론이 있다.^{16, 17} 액체의 자유체적은 실제체적과 점유체적, 즉 분자의 운동이 전연 일어나지 못하는 체적의 차이로 정의된다. 자유체적이 크면 쿨수록 운동이 쉽게 일어나게 된다. 그러나 자유체적에 대해 대개의 직접적인 영향은 압력일 수 있다. 정수압의 증가는 자유체적을 감소시키고 액체의 점도를 증가시킨다. 점도의 온도 의존성에 대한 Andrade 식을 수정한 것이 다음식이다.

$$\eta = K \exp \left(\frac{E}{RT} + \frac{CV_0}{V_f} \right)$$

여기서 V_0 는 점유체적, $V = (V - V_0)$ 는 자유체적, V 는 실제 측정 체적, C 는 0.5~1.0값을 가지는 상수이다.

점도에 대한 압력의 영향에 대해서 몇몇 보고^{18~20}가 있으나 상세한 review는 없다. 고분자 용융 가공에 있어 온도에 대한 점도 의존성이 크므로 세밀하게

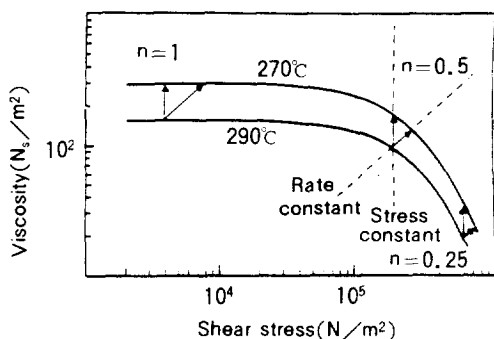


Fig. 6. Dependence of viscosity on temperature : polyethylene terephthalate.

온도를 조절하여야 한다. 대개의 이론가들은 액체는 비압축성이라 가정하고 압력의 영향을 무시했다. 그러나 실제로 있어서 1000기압 정도라면 온도에 있어 50°C 낮춘 것과 같이 점도에 영향을 미친다. 고분자 가공에 있어 고압력과 낮은 온도를 잘 조합하면 결정화를 촉진하는 경향도 있다.

액정 고분자의 가공

이제부터는 최근에 관심을 끌고 있는 액정 고분자의 가공에 대해서 다루고자 한다. 액정 고분자의 가공에는 먼저 순수 액정 고분자의 가공에 있어 용액 가공과 용융 가공법에 대해서 설명한 후, flexible chain polymer/liquid crystalline polymer의 블랜드인 self-reinforced polymer composite의 용액 가공과 용융 가공에 대해 설명하고 아울러 그의 특성에 대해서도 기술하고자 한다.

액정 고분자의 fiber spinning, injection molding 및 extrusion 등의 가공 시, 가공 조건, chain orientation에 대한 가공 조건의 영향 및 기계적 특성에 대한 개념과, 특히 가공 단계가 이들 고분자의 액정 특성과 어떻게 상호 관계하게 되는나를 설명하고자 한다.

용액 가공

합성 폴리펩타이드는 합성 silk fiber를 제조하기 위해 1940년 후반기에서 1960년대 초반에 걸쳐 Courtaulds사에서 크게 조사되었다. Ballard와 공동 연구자²¹는 저농도에서 poly(γ -methyl-L-glutamate) (PMLG)와 poly(γ -ethyl-L-glutamate) (PELG)의 액정 용액을 고속으로 방사 가공할 수 있다는 점을 알았다. 85wt%의 12/5 methylene chloride/ethyl acetate solvent mixture에 15wt%의 PMLG나 PELG가 용해되어 있는 이방성 용액을 acetone/water mixture 또는 ethanol/water mixture의 응고조 중에서 습식 방사하게 된다. 얻어진 섬유는 처음의 α -helical crystal structure를 extended beta crystal structure로 전환시키기 위해 증기나 더운 물 중에서 후연신한다. 방사 속도는 260m/min까지 할 수 있

다. 반대로 등방성 용액에서는 단지 17m/min의 속도로 방사된다.²¹ 가공에서의 이점이 있음에도 불구하고 이방성 PMLG나 PELG 용액으로부터 방사된 섬유는 등방성 용액에서 얻어진 것보다 낮은 강도를 나타낸다. 두가지의 용액으로부터 얻어진 섬유의 인장 강도는 0.26GPa~0.38GPa이다. 합성 polypeptide fiber가 두가지의 경제적 이유 때문에 공업화하지 못했는데, 그 이유는 1) 고분자량의 polypeptides를 생산함에 있어 비용이 너무 많이 들고, 2) 용매 회수와 wet spinning process로부터의 폐유출물의 처리에 따른 비용이 많이 든다는 점이다.

Kwolek²² 및 Bair와 Morgan²³은 *p*-aromatic polyamides, 즉, poly(*p*-benzamide) (PBA)와 poly(*p*-phenylene-terephthalamide) (PPTA)의 액정 용액으로부터 고강도 고탄성을 만드는 습식과 건식 방사 과정을 개발했다. PPTA는 Dupont tradename Kevlar란 이름으로 상업화 되었다.

Kwolek은 고강도 섬유를 만들기 위해 70개 정도의 다른 aromatic polyamides와 용매의 combination을 제시했다. 액정 용액이나 spinning dopes는 분자량과 용매 특성에 따라 농도가 달라지지만 대체로 5 wt% 내지 15wt%의 고분자를 함유한다. 용매는 대표적으로 4~8wt% LiCl을 함유한 *N,N'*-dimethylacetamide(DMA)와 같은 secondary amide/lithium chloride 용액이나 황산(SA)과같은 강산이 사용된다. 많은 고분자와 용매 combination은 25~45°C로 유지된 수용액 응고조 중에서 방사되고, 방사된 섬유는 건조되기 전에 용매를 없애기 위하여 물로 씻는다.

Blades^{24, 25}는 액정 방향족 polyamide 용액을 가공함에 있어 dry-jet wet spinning 방법을 적용했다. Dry-jet wet spinning 법은 응고조 중에 조그만 air gap을 통해 고분자 용액이나 spinning dope를 압출하는 것이다. Air gap을 두는 이유는 coagulation bath 중에서 용액이 고체상으로 되기 전에 신장 유동(elongational flow)이 되게 하기 위해서이다. Blades는 이 과정이 재래식의 wet spinning 방법에 의해 만들어진 것 보다 훨씬 좋은 섬유가 얻어짐을 알게

되었다.

Aoki와 공동 연구자들²⁶은 이방성 12wt% PPTA/SA dopes로부터 ribbons와 tubular film을 만들기 위해 dry-jet wet 가공법을 썼다. Ribbons은 dope를 slit die를 통해 조그만 air gap을 통해 수용액 응고조 속에 넣음으로써 얻어진다. 남아있는 산을 중성화하기 위해 알칼리 용액으로 처리하고, 처리후 ribbon을 air dry 한다. Tubular film은 사용하는 die가 annular die란 것 외에는 ribbon의 경우와 같다. 순 압출 tubular film의 machine direction(MD)과 transverse direction(TD)의 인장강도는 각각 25MPa와 1MPa이다. 10분 동안 400°C에서 열처리한 필름의 MD와 TD의 인장강도는 각각 50MPa와 8MPa이다. 평균 인장탄성율은 500MPa이다.

Flood와 공동연구자들은 PPTA/SA 용액으로부터 이축 배향 필름을 가공함에 있어 실질적인 개선을 했다. 이 공정에서 70°C로 유지된 reservoir에 17wt% PPTA/SA spinning dope를 넣고 가열된 annular die 통해 70°C의 oil coated conical mandrel 위로 압출한다. 용액은 부피 속도 85ml/min로 압출된다. 방사된 섬유의 인장강도는 응고 조건에 따라 다른데, MD가 66MPa에서 220MPa, TD가 90MPa에서 320MPa이다. 그런데 필름을 300°C에서 annealing 한 경우에는 MD가 380MPa, TD가 370MPa이 된다.

Morgan²⁷은 이방성 aromatic polyhydrazide 용액의 dry-jet spinning에 관해 보고했다. 황산(SA)이나 fluoro-sulfonic acid/sulfuric acid(FSA/SA) 혼합물로 된 이방성 20wt% poly(oxalic-chloroterephthalic hydrazide) (POTH) 용액을 1°C의 coagulation bath 중에 방사했다. 방사된 POTH/FSA/SA 용액의 인장강도와 인장탄성율은 각각 1.4GPa와 44GPa였다.

Panar와 Wilcox²⁸는 유기산이나 염소화 유기 용매에 용해된 몇몇 cellulose 유도체의 이방성 용액으로부터 비교적 고강도 섬유를 만드는 wet spinning과 dry-jet wet spinning 방법을 제시했다.

Allen과 그의 공동연구자들²⁹은 aromatic poly(hetero cyclic), poly(bisbenzothiazole) (PBT)의 액정 용액의 dry-jet wet spinning을 기술했다. Me-

thane sulfonic acid(MSA)나 polyphosphoric acid (PPA)의 10wt% PBT 용액은 multifilament spinnerette를 통해 압출되어, narrow air gap을 통해 최종적으로 MSA/water나 water만으로 된 cold coagulation bath으로 압출된다. Coagulation된 후에 섬유는 wash bath를 통해 감겨 take-up roll에 감긴다. PBT/MSA 용액에서 얻은 방사 섬유는 인장강도가 0.4GPa~1.5GPa이고 인장탄성율은 45~154GPa 값을 가진다. PBT/PPA 용액으로부터 얻은 방사 섬유는 인장강도 0.5GPa~2.3GPa, 인장탄성율 50~76 GPa이다. 200~400°C에서 짧은 열처리 후에는 인장 강도 1.5~3.2GPa, 인장탄성율 128~320GPa가 된다.

이상으로부터 액정 고분자의 용액 가공에 대해 몇 가지 중요한 것을 알게 되었다. 첫째는 액정 상태로 있게 spinning dope의 온도와 농도를 선택하는 것이 중요하다. 둘째로 elongational flow를 할 수 있게 die와 coagulation bath 사이에 air gap이 필요함을 알 수 있다. 이 elongational flow는 chain orientation과 기계적 강도를 높이기 위해서다. 셋째로, 가해진 stress의 형태에 따라 얻어지는 structure가 달라진다. 유동하는 동안 액정 필름에 이축 응력이 가해지면 이축으로 배향된 구조를 만든다. 넷째로 응고조는 용매를 추출하고 섬유를 감아 올리는 동안 고화시키기 위해 필요하다. 이때 만약 강산의 용매가 사용된다면 필름이나 섬유에 가수분해가 일어나지 않게 중화를 시키기 위해 다단계를 거쳐야 된다. 마지막으로 건조 후에 얻어진 제품을 장력하에서 가열하는 것은 chain order와 기계적 강도를 개선하기 위해서이다.

용융 가공

열방성 고분자의 용융 가공은 1974년에 보고 되었다. Kuhfuss와 Jackson^{30,32}은 60mol% *p*-acetoxybenzoic acid와 poly(ethylene terephthalate) (POB/PET 60/40)의 copolyester를 270°C에서 conventional melt spinning한 결과를 보고했다. 얻어진 섬유는 brittle하고 인장강도는 0.4GPa, 인장탄성율 25 GPa이었다.

1982년에 Acierno와 그의 공동 연구자³³는 225°C와 285°C 범위의 용융 온도에서 POB/PET 60/40을 압출 용융 방사했다. 2mm의 orifice diameter와 방사 속도 0.1m/min, 감는 속도는 10m/min~300m/min이었다. 225°C에서 방사된 섬유는 더 높은 온도에서 행한 것보다 더욱 높은 인장탄성율을 나타내었다. 225°C에서 인장탄성율은 감는 속도가 10m/min인 경우 10GPa에서 300m/min에서는 30GPa까지 증가하였다. 감는 속도가 300m/min로 일정한 경우 인장탄성율은 온도를 증가시킴에 따라 감소한다. 즉 225°C에서 30GPa이고 285°C인 경우에는 3GPa이다. 인장강도는 감는 속도가 10m/min인 경우에 40MPa에서, 50m/min인 경우에는 220MPa까지 증가한다. Kleinschuster³⁴는 339°C에서 열방성 폴리에스테르인 poly(chloro-1,4-phenylene-4,4'-dioxybenzoate)를 용융 방사했다. 방사 섬유 자체는 인장강도와 인장탄성율이 각각 0.4GPa와 19GPa를 나타내었다. 25~315°C 범위의 여섯 단계의 열처리 과정을 거쳐 섬유의 인장강도와 인장탄성율은 각각 1.7GPa와 37GPa까지 증가하였다.

Cottis와 공동연구자들³⁵은 50mol% *p*-hydroxybenzoic acid(PHB), 25mol% *p*-*p'*-bisphenol(BP), 17mol%, 19mol%의 terephthalic acid(TA)와 6~8mol% isophthalic acid(IA)를 포함하는 copolyester의 용융 방사에 대해 기술했다. PHB/BP/TA/IA 공중합체는 320°C에서 용융 방사되었고, 인장강도 1.0 GPa~1.2GPa와 34~41GPa의 인장탄성율을 가진 섬유가 얻어진다.

Demartino³⁶는 60mol% PHB, 20mol% TA와 15mol%~20mol%의 2,6-dihydroxynaphthalene(2,6 DHN)으로 된 여러가지의 열방성 에스테르 공중합체의 용융 방사에 대해 기술했는데 이들 폴리머는 300°C~360°C에서 0.18mm 직경의 orifice를 통해 공기 중으로 용융 압출 방사되었고 감는 속도는 52m/min이었다. 60/20/20 PHB/TA/2,6 DHN 공중합체의 인장강도와 탄성율은 각각 0.8GPa와 62GPa를 나타내었다.

Zachriades와 Logan³⁷은 295~330°C에서 POB/

PET 80/20을 용융 연신하여 섬유를 만들었다. 300℃에서 용융 연신된 섬유의 인장강도는 115MPa, 인장탄성율은 5GPa이었고, 330℃에서 용융 방사한 섬유의 인장강도와 탄성율은 각각 225MPa와 40GPa이었다. 328℃ 이하에서 얻은 섬유는 녹지 않고 변형되지 않는 POB rich domains의 배열 때문에 낮은 기계적 특성을 나타내게 되고, 328℃ 이상에서는 domain이 전단하에서 파괴되거나 신장 유동하여 균일한 섬유 구조를 가지게 된다. 이 구조는 인장강도를 두배로 그리고 인장탄성율을 4~8배 증가시키게 된다.

Ide와 Ophir³⁸는 60mol% *p*-acetoxybenzoic acid (PAB), 20mol% 2,6 naphthalene diacetate(ND), 20mol% TA의 copolyester를 340℃에서 연신비를 1.1~50까지로 하여 용융 방사시켜 인장강도는 0.1 GPa에서 연신비를 11까지 했을 때는 0.7GPa까지 얻었다. 인장강도는 압출 속도나 전단 속도를 증가시켜도 영향을 받지 않았지만 인장 탄성율은 전단 속도와 더불어 감소하여 5GPa로부터 낮은 연신비에서 3.5GPa까지 감소하였으나, 5GPa로부터 고연신비에서는 50GPa까지 증가하였다.

열방성 폴리에스테르의 사출 성형에 관해서는 1976년 이후로 보고되고 있다. Jackson과 Kuhfuss³⁹는 60~80mol% POB와 40mol% PET를 함유하는 copolyester, 30mol% POB와 30mol% hydroquinone terephthalate(HQT)의 조성을 가진 몇몇 POB/PET의 사출 성형에 관해 보고했다. 사출 용융 온도는 polyester의 조성에 따라 다르지만 260℃~340℃ 정도다. POB/PET copolyester는 인장강도와 굽힘강도가 180MPa~300MPa 범위이고, 굽힘탄성율은 12~18GPa 범위이다. PET/POB/HQT copolyester의 인장강도와 굽힘강도는 100MPa 정도이고, 굽힘탄성율은 10GPa이다

Calundann⁴⁰은 60mol% PAB, 20mol% 2,6 naphthalene dicarboxylic acid(NOА)와 20mol% HQ으로 합성된 copolyester의 사출 성형에 대해 기술했다. 이 60/20/20 PAB/NDA/HQ copolyester는 325℃에서 사출 성형되었으며 인장강도 188MPa, 인장

탄성율 6.8GPa을 나타내었다.

용융 가공 방법의 개선: 열방성 액정 고분자의 용융 가공의 일반적인 양상은 가공 온도와 속도가 결정 형태, 배향과 기계적 강도를 결정함에 있어 중요한 역할을 한다는 것이다. DSC측정이 중요한 온도 범위를 정하는 데 있어 유용하게 쓰인다. POB/PET 60/40 경우에 있어 225℃에서 흡열이 일어나는데 이것은 POB rich phase의 용융 흡열로 생각되며, 이 온도 전후에 있어서의 가공에 큰 영향을 준다. 그리고 Ide와 Ophir는 배향을 증가시키는데는 압출 속도보다 연신비가 훨씬 큰 영향을 준다고 하였는데 다른 사람들⁴¹은 반대의 결과를 보고하였다. 액정 고분자의 용액 가공과 용융 가공은 비슷한 과정이라 하는 견지에 기초를 두고 있다. 용액 가공에서는 고화된 고분자로 함에 있어 고배향을 시키기 위해 dry-jet나 air gap이 필요하게 된다.²⁵ Dry-jet는 액정 용액을 신장 유동하게 하여 용고조에서 고화되기 전에 배향을 크게 높이게 된다. 만약 gap이 너무 작으면 배향을 일으킬 충분한 시간이 없게 된다. Air gap과 유사한 용융 가공으로서는 die출구에 isothermal gap을 사용하는 방법이 있다. 이들의 유사성을 시험하기 위하여 Fig. 7의 장치가 이용되는데, 이 경우 보통의 용융 방사와 같이 압출 속도, die의 L/D, 감는 속도

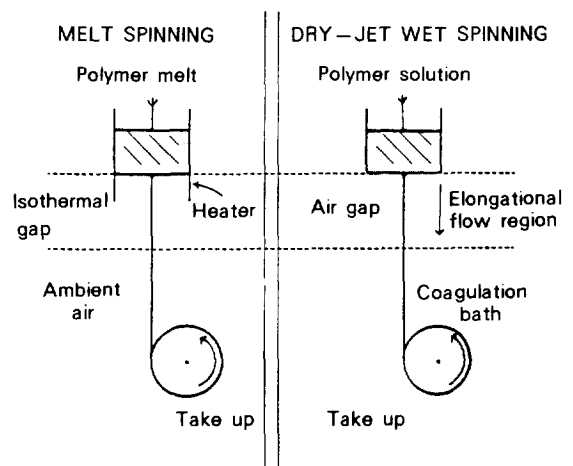


Fig. 7. The analogy of dry-jet wet spinning to isothermal gap melt spinning.

등은 같으나 isothermal gap을 두는 것이 다르다.

다음은 등은 용융 방식과 비등온 용융 방식에 대해서 살펴보기로 한다. 각각에 대한 섬유 배향은 Fig. 8~10에서 보는 바와 같다. 각 Fig는 POB/PET 60/40의 열방성 copolyester를 모델로 하였다. 용융 과정은 압출 속도, 연신 속도, 압출 온도, die 출구 온도는 등은이나 비등온 출구 영역으로 특정지어 진다. 비등온 출구 영역은 임의의 혹은 실온 출구 온도로 하여 압출 필라멘트에 큰 열변화를 준다. 이것은 용액이 응고조로 직접 압출되는 유방성 고분자의 재래식의 습식 방식과 유사하다. 등은 출구 조건은 die 출구 온도를 압출 용융 온도와 같이 하여 압출 필라멘트에 최소의 열변화를 주게된다. 이 조건은 die와 응고조 사이에 dry-jet 습식 방식 과정과 유사하다. 이 gap은 응고하기 전에 압출물을 신장 유도하게 한다. Onogi등⁴²은 필라멘트를 배향시킴에 있어 die에서 전단 유동보다 gap에서의 신장 유동이 더욱 효과적이라 하였다. Fig. 8,9은 orientation factor와 압출 속도의 관계를 나타낸 것인데 압출 속도를 증가시키에 따라 배향이 감소함을 알 수 있다. 이것은 최대의 배향이 전단 속도가 낮은 곳에서 일어남을 말해준다. 즉 압출 속도를 빨리하면 copoly-

ester의 배향을 나쁘게 한다. 등은 조건에서의 배향 정도는 비등온 조건 하에서 얻어진 것보다 더욱 낮았다. Fig. 10,11은 배향에 미치는 연신비(draw-down ratio)의 효과에 대한 것인데, 배향은 압출 속도와 더불어 점점 증가하는 것으로 보이니 등은이나

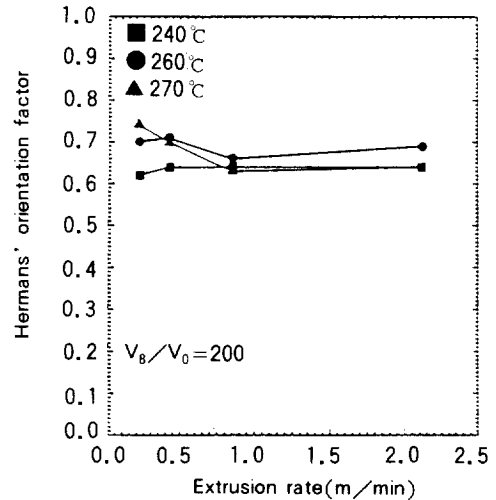


Fig. 9. Plot of Hermans' orientation factor versus extrusion rate for nonisothermal melt spun POB/PET 60/40 fibers.

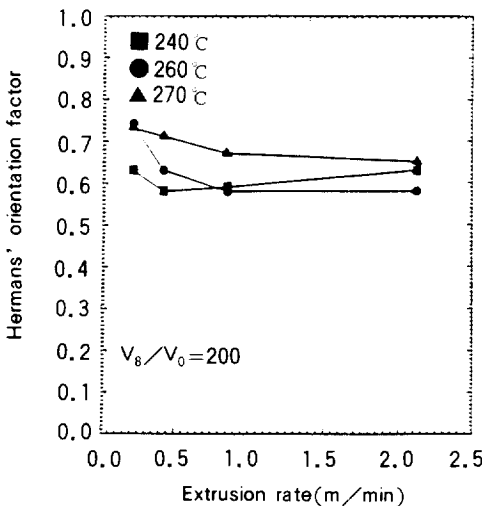


Fig. 8. Plot of Hermans' orientation factor versus extrusion rate for isothermal melt spun POB/PET 60/40 fibers.

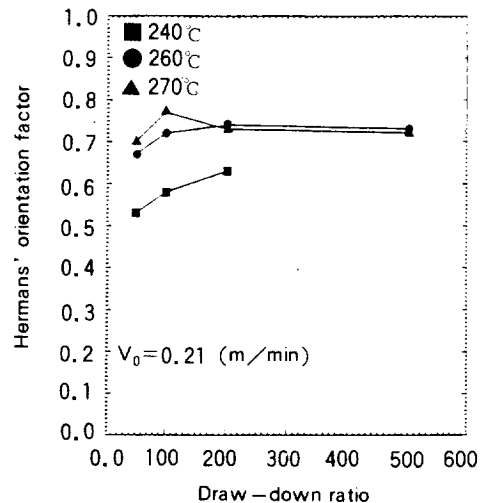


Fig. 10. Plot of Hermans' orientation factor versus drawdown ratio for isothermal melt spun POB/PET 60/40 fibers.

비등은 방사 조건에 있어 연신비 200에서는 그 이상 증가하지 않는다. Fig. 12는 배향 인자의 압출 온도에 대한 영향을 보여주는 것인데, 배향을 증가시키기 위하여 압출 인자의 연신비 등이 중요한 조건임을 보여주고 있다. 압출 온도에 대해서 보면 240~270

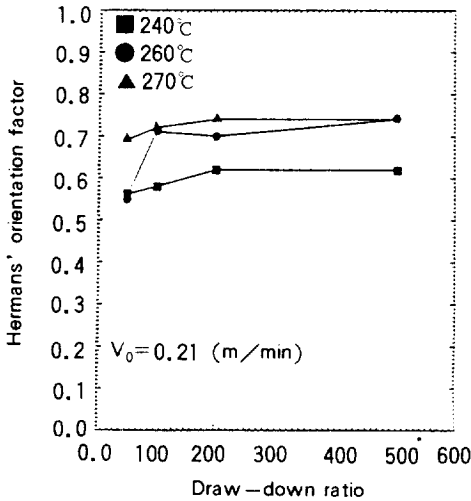


Fig. 11. Plot of Hermans' orientation factor versus drawdown ratio for nonisothermal melt spun POB/PET 60/40 fibers.

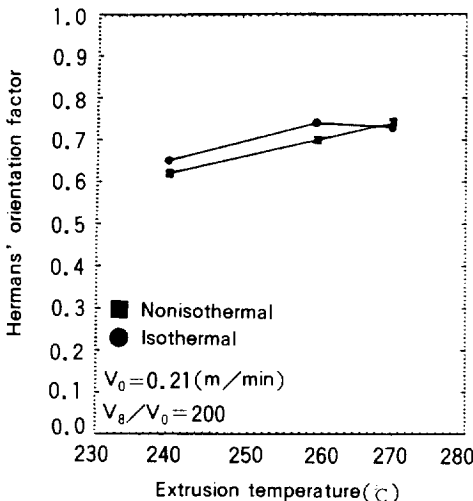


Fig. 12. Plot of Hermans' orientation factor versus extrusion temperature for isothermal and nonisothermal melt spun POB/PET 60/40 fibers.

°C 범위에 걸쳐 배향 인자는 0.62에서 0.74까지 증가함을 알 수 있고, 배향을 증가시키기에 있어 압출 온도가 가장 효과적인 과정임을 알 수 있다. 255°C에서 용융 전이가 일어나고 이 온도에서는 배향을 증가시키게 되고 POB rich phase의 고분자쇄가 효과적으로 배향 과정에 들어가게 된다. 255°C 이하에서는 고분자쇄가 강직한 POB rich domains 속에 끼어있게 되고 고분자쇄 각각의 배향 대신에 rigid domains의 물리적인 배열에 의해 배향하게 된다.

지금까지 결과로 부터 배향은 압출 온도에 의해서 가장 크게 영향을 받으며, die에서의 낮은 전단 속도에 의해 배향이 많이 증가되고, die 외부에서는 신장 유동에 의해 크게 증가함을 알 수 있다. 등온 방사의 경우에 비등은 방사 조건과 비교해 볼 때 결정의 배향을 증가시키지는 않는 것으로 나타났다. 그리고 배향은 높은 연신비에서 있어 압출 속도와 더불어 감소했다.

기계적 특성: 용융 방사 섬유는 기계적 특성을 보면, 등온과 비등은 조건에서 용융 방사된 섬유의 인장강도는 Fig. 13에서 보는 바와 같이 비록 섬유의 배향은 거의 같은 정도임에도 불구하고 매우 다르다. 270°C에서 등온 용융 방사 섬유는 0.74의 배향 인자를

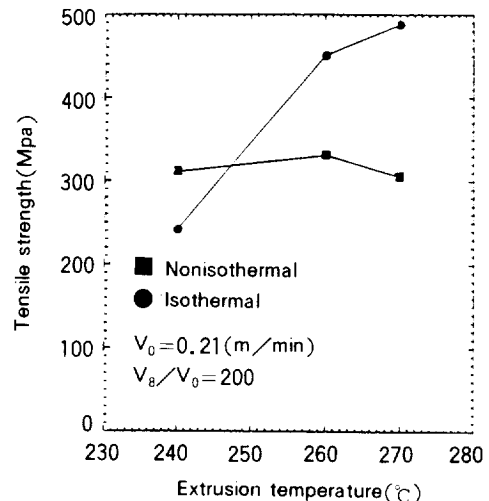


Fig. 13. Plot of tensile strength versus extrusion temperature for nonisothermal and isothermal melt spun POB/PET 60/40 fibers.

가지는데 이것의 인장강도는 305MPa이다. 270°C의 비등은 용융 방사 섬유는 배향 인자가 약간 낮은 0.73이지만 인장강도는 60%나 더 큰 488MPa를 가진다. 이러한 결과가 Fig. 14와 같이 인장탄성율의 경우에도 나타난다. 결정의 배향 정도와 인장 특성 사이에 특정한 관계가 없는 것은 섬유의 기계적 특성이 결정의 배향 인자가 증가하지 않아도 향상된다는 것을 의미한다. 이것은 결정의 배향 정도가 섬유에 있어서 전배향을 설명하지 못함을 나타낸다.

열방성 고분자의 가공에 대한 종합 결과 : 열방성 고분자의 분자 배향을 높이고, 기계적 특성을 개선하는데는 3가지 인자의 가공 조건에 의해 지배된다. 이들 인자는 분자 배열, 열적 거동과 레올로직 거동이다.

분자 배열은 분자 배향과 기계적 특성에 영향을 준다. 열방성 고분자에 있어 분자 배열은 크게 배열된 구조의 강직성과 가장 낮은 가공 온도의 요구에 대한 필요도의 균형에 의해 결정된다. 그래서 고분자 수쇄에 불규칙적인 것을 도입시키기도 한다. 분자 불규칙성은 semiflexible spacer type 반복 단위를 도입시키거나 입체적으로 불규칙적인 반정도의 방향

축을 도입시킨다. POB/PET 60/40에서 ethylene terephthalate comonomer는 POB 단위 사이에서 semiflexible spacer로 작용하게 된다. Semiflexible spacer의 존재는 POB의 결정을 저해하는 결과로 나타나고 비결정 영역을 증가시키는 결과가 된다. 이 이질적인 고체 상태는 고결정 배향을 저해하고 결과적으로 기계적 특성을 떨어뜨리게 된다.

액정 폴리머의 열적 거동은 상그림에서 이방성 혹은 액정 영역의 경계를 결정지운다. 열적거동은 1) 고체 상태로 가는 전이 과정을 정의하고, 2) 결정 성장 속도를 결정지우고, 3) 용융 상태에서 변형 속도에 영향을 줌으로써 배향과 구조에 영향을 끼친다. 용융 가공에서 가장 중요한 열적 파라메타는 압출 용융 온도와 die 출구 온도이다. 압출 온도는 분자 배향과 기계적 특성을 증가시키는데 가장 효과적인 인자이다. 용융 방사에 있어 die 출구 온도의 효과는 습식 방사에서 air gap 효과와 유사하다.

레올로직 거동은 변형하는 동안 물질의 응답을 결정함으로써 분자 배향과 기계적 특성에 영향을 준다. 액정 고분자의 유동 특성은 일반 고분자의 것보다 훨씬 복잡하다. 일반 고분자는 두가지의 유동 영역, 즉 하나는 낮은 전단 응력하에서 전단 속도에 의존하지 않는 평원 영역이고 다른 하나는 중간 정도 내지 높은 전단 속도에서의 shear thinning region이다. 액정 고분자는 실험적으로 세가지의 다른 영역이 있음이 관찰되었다.^{43~46} Onogi와 Asada^{44, 46}는 이들 3가지 영역에 대해 모델로 제시하여 설명하였다. 이 모델을 Fig. 15에 나타내었다. 낮은 전단 영역(Region I)에서 유동 거동은 domain이나 국부적으로 배열된 거대 분자의 응집체의 존재에 의해 지배된다고 믿고 있다. 전단 변형에 대해 domains의 저항이 "domain flow"나 "yield" stress 파라메타에 의해 나타낼 수 있다. 중간 전단 속도(Region II)에서 유동 거동은 전단 속도에 의존하지 않는다. 이들 전단 속도에서의 유동은 분리된 domain이 없고 균일한 유동 배열을 가진다. 이 조건에서 큰 배향이 일어나는 것으로 예상된다. 60°C에서 진한 농도의 PPTA/SA의 유동 거동은 고배향을 하는 quasi-Newtonian

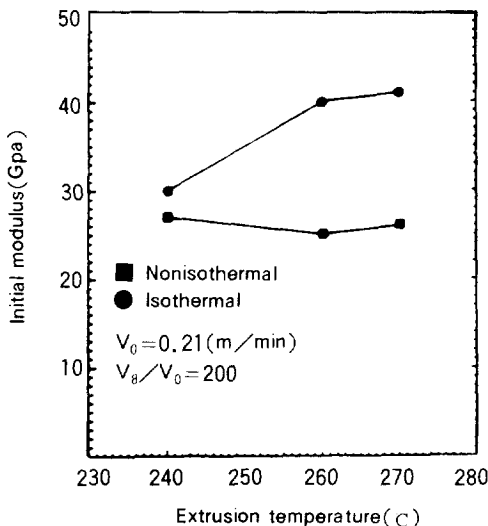


Fig. 14. Plot of initial modulus versus extrusion temperature for nonisothermal and isothermal melt spun POB/PET 60/40 fibers.

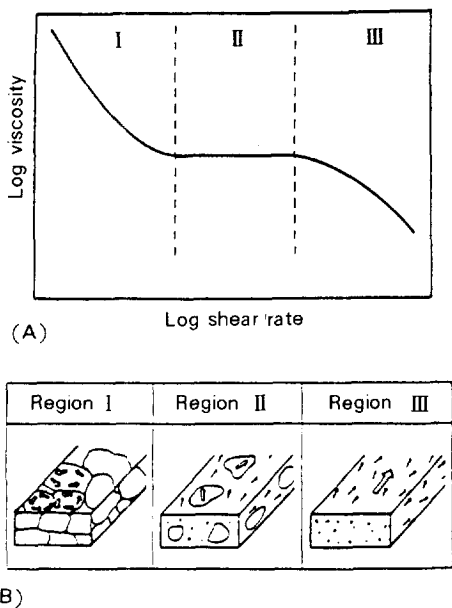


Fig. 15. Onogi-Asada model representing the flow behavior (A) and the structural changes (B) in polymer liquid crystals.

이나 Region II를 대표하는 것으로 보인다. 높은 전단 속도(Region III)에서 액정 고분자의 유동 거동은 shear thinning으로 Region III의 유동 유도 배향은 Region II 조건 하에서의 것보다 두가지 인자 때문에 더욱 낮은 것으로 예상된다. 하나의 인자는 고전단 속도에서 전단 응력의 포화 때문이다. 이 포화점은 주어진 전단 속도의 증가에 대해 응력과 배향은 그의 값에 있어 더 이상 증가를 나타내지 않을 것이라는 것이다. 두번째 인자는 고전단 속도에서 형성되는 줄무늬 존재나 혹은 유동 배향에 있어 국부적인 파괴에서 생기는 줄무늬의 파괴에 의한 것이다.

유용한 공업적 응용을 위해 열방성 고분자 액정으로 부터의 가공 생산품은 조심스러운 가공 조작의 설계를 요구한다. 고분자쇄의 배열을 요구하는 정도로 하기 위해 분자 구조, 열적, 레올로직 거동이 중요함을 이해해야 되고, 이것 없이는 최적의 생산품을 얻을 수 없다.

자체 강화 고분자/액정 고분자 블렌드의 가공과 특성

지금까지는 순수 액정 고분자의 용액 가공과 용융 가공에 대해 기술하였는데 여기서부터는 자체 강화 고분자/액정 고분자 블렌드의 가공과 그의 특성에 대해 기술하기로 한다.

고분자에 탄소 섬유 보강제의 첨가는 기계적 특성을 개선하기 위하여 보편적이고 중요한 기술이다. 보통 유리 섬유, 그라파이트 또는 폴리아라미드 섬유가 사용된다. 그러나 고분자 용융물에 이들 섬유의 첨가는 가공을 보다 어렵게 하는 실질적인 점도 증가를 가져온다. 더욱이 목적으로 하는 특성을 만들기 위한 강화 섬유의 균일한 분산이 어렵고 때로는 불가능하다. 용융물의 가공중 일어나는 섬유 파괴는 기계적 특성의 감소를 가져온다.

섬유 강화 고분자의 가공 문제를 푸는 하나의 가능한 방법은 재료가 고체 상태로 냉각될 때 강제된 보강제상이 되는 균일 용융으로써 상승된 온도에서 가공될 수 있는 성분을 개발하는 것이다.

Rigid rod 분자 복합체의 가공에 있어 과거 15년 동안 rigid rod "p-configured" aromatic heterocyclic polymer가 구조 재료로서의 응용에 큰 관심을 끌었다. 더욱이 이들 rigid rod aromatic heterocyclic polymer와 flexible(or semiflexible) aromatic heterocyclic polymer와의 블렌드나 복합체를 구성함에 있어 보강제로 사용하려는 노력이 취해져 왔다. 이것은 섬유 보강 복합체와 특성이 유사하며 분자 차원에서 복합체를 형성한다는 것이다. 예로서 rigid poly(*p*-phenylene benzobisthiazole) (PPBT)와 semiflexible poly-2,5-benzimidazole(ABPBI)이 최초로 블렌드로 사용되었다.

이들은 가공함에 있어 여러가지의 가공 기술, 즉 vacuum casting, precipitation, 필름의 후처리(mechanical stretching, solvent stretching), 열처리, 용액 가공 등이 있는데, 이용되는 용액 가공에 대해 검토해보기로 한다.

용액 가공에 있어 중요한 인자는 농도와 온도이고, 그외에 분자량, entanglement를 이루는 분자량, 막대형 고분자 쇄의 강직성도 가공에 영향을 주게 된다.

분자 복합체의 용액 가공 : 분자 복합체는 i) rigid rod 분자가 flexible polymer matrix에 잘 분산 되어야 하고, ii) rigid rod molecule이어야 하고, iii) flexible polymer는 composite matrix로써 역할을 해야 하고, iv) 가공할 때 일어날 수 있는 전단이 상분리를 유도해서는 안된다는 조건을 갖추어야 된다. 분자 복합체가 되기 위해서는 액정 고분자 용액의 경우, 용액이 이방성을 나타내어야 되고 그러기 위해서는 농도가 임계 농도 이상이 되어야 된다는 것이다.

Fig. 16은 Ide와 Ophir^{47, 48}가 유동 유도 배향의 개략도를 나타낸 것이다. 등방성 용액에서 막대같은 분자는 비록 전단 유동이라 하더라도 유동 방향으로 쉽게 배향할 수 있으나 국부적으로 배향하는 domain이 형성되는 비등방성 용액이나 용융물은 domain이 안정하다면 분자를 배향시키지 못한다. 그러나 신장 유동에서는 domain이 펼쳐치고 유동 방향을 따라 분자가 배열하게 된다. 사출 성형된 액정 고분자의 형태는 이들 설명과 잘 일치하고 있으며, 보통 사출 성형품의 표면 영역은 유동 전면의 효과에 의해서 생기는 벽 부근의 신장 유동과 차가운 금형 표면 부근의 용융물의 급격한 냉각 때문에 크게 배향한다. 전단 유동에 있는 중심 부근은 거의 혹은 전혀 배향하지 않는다.

이상적인 용액 형태는 rigid rod 분자가 entangled flexible coil network에 분자적으로 잘 분산되어야 된다.

강직한 막대 모양의 분자의 분자량을 증가시키면 완전한 섬유나 필름으로 가공할 수 있고 flexible coil

matrix는 entanglement가 일어나는 분자량 이상으로 커야 된다. Fig. 17에서와 같이 점도를 측정함으로써 분자량에 따른 보강제/매트릭스의 최적 조성을 구할 수 있다. Fig. 17은 환원 점도(η/ϕ)와 무게 조성비 (보강제/매트릭스)에 관한 것으로서 여기서 η 는 점도이고 ϕ 는 용액 농도이다. Fig에서 보는 바와 같이 고분자량의 강직한 막대 모양의 고분자에 대해서 분자 복합체를 이루는 조성 범위는 70/30과 30/70 사이이고 분자량이 30,000으로 줄어들면 조성비는 70/30~50/50 범위이고, 분자량이 24,500이면 50/50이 분자 복합체를 이루는 최적 조성이 된다.

액정 고분자/열가소성 고분자 복합체의 용융 가공 : 최근에 개발된 self-reinforced polymer composite는 thermoplastic flexible chain polymer에 용융 가공이 가능한 열방성 액정 고분자인 폴리에스테르로 되어 있고 이 열방성 액정 고분자는 용융 가공시 길고 연속적인, 그리고 일축으로 배향된 섬유로 된다. 이 self-reinforced polymer composite는 고강도

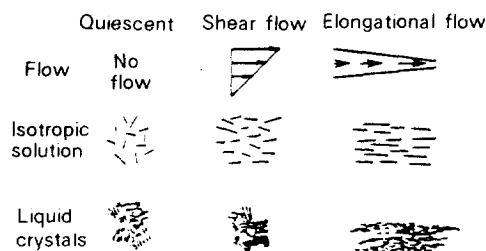


Fig. 16. Schematic representation of flow induced orientation.

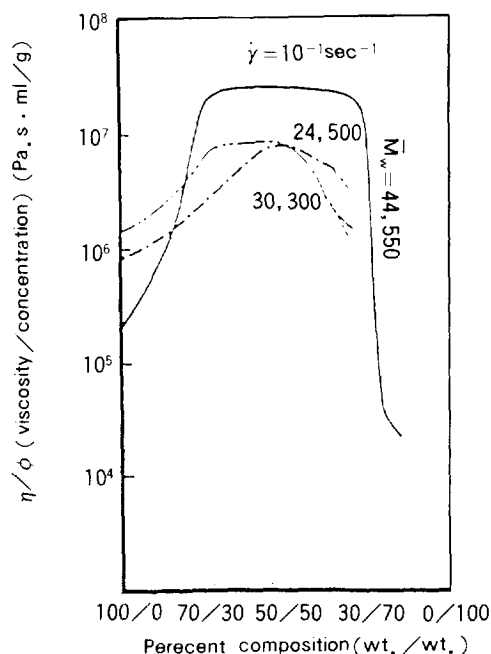


Fig. 17. Normalized steady state shear versus composition showing region of high entanglement for various molecular weights of rigid rod reinforcement.

를 내면서 경량이고 고강도인 고분자 복합체로서, 이것은 또한 또한 강화 플라스틱보다 값싸게 생산하도록 하는데 큰 목적이 있다 하겠다. 이때 주로 사용되는 기저 고분자는 비결정성이거나 결정성의 열가소성 고분자가 사용된다.

Flexible chain polymer로는 비결정이나 반결정 열가소성 고분자로서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리스티렌, 폴리아마이드(나일론), 폴리에틸렌테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르, 폴리에테르이미드, 폴리카보네이트 등이 사용된다. 그리고 가교 또는 열가소성 탄성체, 열경화성 수지와 반응성 혹은 가교할 수 있는 고분자도 매트릭스 고분자로 사용될 수 있다.

용융 가공 액정 고분자나 이방성 용융 고분자는 용융 상태에서 이방성(즉 결정성)을 나타내는 것이고 이들 고분자가 열방성 고분자이다.

더욱이 액정 고분자는 매트릭스 고분자와 비상용성이어야 한다는 것이다. 그리고 액정 고분자는 매트릭스 고분자의 유리전이온도에 영향을 주지 말아야 한다.

또한 액정 고분자의 가공 온도 범위가 매트릭스 고분자의 가공 온도 범위와 일치하여야 한다. 그래서 액정 고분자의 용융 가공 온도의 융점 이상의 온도에서 가공 가능하고 액정 고분자의 융점이 매트릭스 고분자의 가공 온도 범위 내에 있어야 된다. 매트릭스 고분자의 최소 가공 온도는 유리전이온도 이상에서 가능하다.

열방성 액정 고분자는 비교적 새로운 종류의 고분자로서 용융 가공성과 뛰어난 기계적 특성이 있다는 것이다. 액정 고분자는 융점 이상에서 변형할 때 크게 배향된 결정 구조를 형성하고 rigid rod 분자 배열 때문에 섬유 강화 복합체와 유사하다.^{49, 50} 그러나 유동 방향으로 분자 배향이 너무 크게 일어나므로 유동에 대해 횡축 방향의 극한 특성은 보통 약하다.⁵¹ 최근 이러한 결점을 보완하기 위해 flexible chain 고분자와 열방성 액정 고분자를 블렌드한 예도 있다.^{52, 53} Isayev 등⁵⁴은 폴리카보네이트와 hydroxybenzoic acid(HBA)와 hydroxynaphtic acid(HNA)

의 방향족 에스테르 공중합체인 열방성 액정 고분자를 사용하여 블렌드 조성을 폴리카보네이트에 대해 2.5~50%로 하여 압출, 사출, 압축 성형 등을 하였다. 이들은 여기서 이 계층의 액정 고분자가 flexible polymer matrix 중에 잘 분포되어 있는 고강도 고탄성 섬유로 구성되어 있음을 알았다. 열가소성 플라스틱 중에 조그만 양의 액정 고분자를 넣음으로써 그들의 점도^{52, 53, 55, 56}를 감소시키고 결과적으로 가공하는 동안 에너지를 절감하게 된다. 섬유 형성에 따른 가공의 용이함은 자동차나 우주 산업에 새로운 기회를 주게 된다. 섬유 복합체의 가공에 있어 여러 가지의 가공 단계보다 적은 단계로서 가공할 수 있다는 것도 매우 큰 이익이라 할 수 있다.

최근 Isayev 등⁵⁷은 매트릭스로서 폴리에테르이미드와 전방향족 에스테르 공중합체 Vectra A950이란 액정 고분자와의 블렌드에 대해 레올로지적, 기계적 특성에 대해 조사하였다. Fig. 18에 순수 고분자 성분과 여러가지 조성의 폴리에테르이미드(PEI)와 열방성 액정 고분자(LCP)를 twin screw extruder를 사용하여 블렌드 할 때 이들의 레올로지적 거동을 나타내었다. 여기서 보면 블렌드의 점도는 PEI보다 훨씬 낮음을 알 수 있고, 이는 PEI에 LCP의 첨가가 특히 고전단 속도에서 가공을 매우 쉽게 할 수 있음

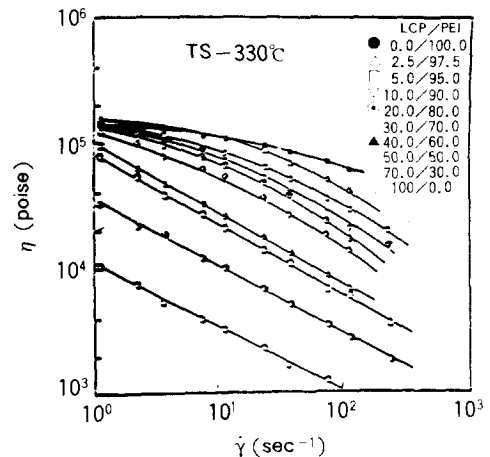


Fig. 18. Apparent viscosity, η , as a function of shear rate, $\dot{\gamma}$, at 310°C for PEI, LCP and their TS blends prepared at 330°C.

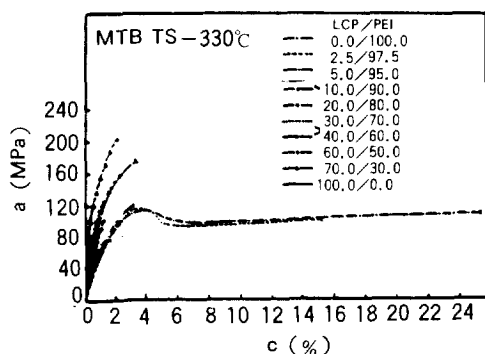


Fig. 19. Stress-strain curves for injection molded MTBs for PEI, LCP and their TS blends.

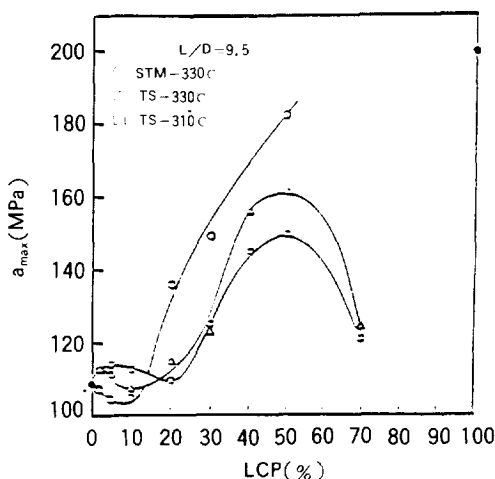


Fig. 20. Tensile strength of extrudates of STM and TS blends obtained using a die with $L/D=9.6$, as a function of the LCP concentration.

을 나타내고 있다. 이들 블렌드의 압축과 사출 성형 시료의 기계적 특성을 Fig. 29, 20에 나타내었다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 self-reinforced polymer composite는 섬유 강화 복합체와 유사한 현상을 나타냄을 알 수 있다.

결론

고분자 가공에 있어 레올로지적 성질에 미치는 제반 인자들에 대해 설명하였다.

그리고 액정 고분자 및 액정 고분자의 블렌드에 대한 용액 가공과 용융 가공에 관하여 기술하였는데 액정 고분자의 용액 가공에 있어서는 용액의 임계 농도가 액정을 이루는 중요한 인자가 되고, 방사 용액의 온도, die와 용고조 사이에 고분자쇄 배향을 위해 신장 유동을 할 수 있게 air gap을 두는 것이 효과적임을 알 수 있었다. 열방성 고분자의 용융 가공에 있어서는 분자 배향을 높이고 기계적 특성을 개선하기 위해서는 3가지 인자의 가공 조건에 의해 지배되는데, 즉, 분자 배열과 열적 거동과 레올로지적 거동이다. 분자 배열은 분자 배향과 기계적 특성에 영향을 주므로 고분자가 크게 배열된 구조의 강직성 이어야 하고, 열적 거동으로서 용융 가공에서 가장 중요한 열적 파라메타로는 압출 용융 온도이고 die 출구 온도이다. 레올로지적 거동에 있어서는 일반 고분자는 유동 영역이 두가지이나 액정 고분자의 경우에는 3가지의 유동 영역이 관찰되고, 중간 정도의 전단 속도로 가공하는 것이 좋다고 판단된다.

Self-reinforced polymer/thermotropic liquid crystalline polymer composite의 경우 용액 가공과 용융 가공에 대하여 다루었는데 용액 가공의 경우에는 역시 액정을 이루는 임계 농도가 중요하다. 용융 가공에 있어서는 열가소성 고분자와 열방성 고분자의 용융 온도가 서로 같아야 되고, 열방성 액정 고분자의 조성이 가공과 물성에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. T. G. Fox and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2384(1948).
2. T. G. Fox and P. J. Flory, *J. Phys. Chem.* **58**(1954), 50.
3. R. L. Ballmann and R. H. M. Simon, *J. Poly. Sci.*, **A2**, 3357(1964).
4. V. R. Allen and T. G. Fox, *J. Chem. Phys.*, **41**, 337 (1964).
5. T. Masuda, K. Kitagawa, and S. Onogi, *Polymer J.*

- 1, 418(1970).
6. R. A. Mendelson, *Polym. Eng. Sci.*, **9**, 350(1969).
7. J. Miltz and A. Ram, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 273(1973).
8. L. A. Utracki and J. E. L. Roovers, *Macromolecules*, **6**, 373(1973).
9. V. C. Long, G. C. Berry, and L. M. Hobbs, *Polymer*, **5**, 517(1964).
10. G. Kraus and J. T. Gruber, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 105 (1965).
11. W. L. Peticolas, *Rubber Chem. Tech. Rev.*, **36**, 1422 (1963).
12. F. N. Cogswell, *Appl. Polym. Symp.*, **27**, 1(1975).
13. W. W. Graessley, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **12**, 2047(1974).
14. M. S. Jacovic, D. Pollock, and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 517(1979).
15. D. E. Hanson, *Polym. Eng. Sci.*, **9**, 405(1969).
16. F. Bueche and S. Harding, *J. Polym. Sci.*, **32**, 177 (1958).
17. F. Bueche, "Physical Properties of Polymer", Interscience, New York(1962).
18. B. Maxwell and A. Jung, *Modern Plastics*, **35**, 174 (1957).
19. S. Y. Choi, *J. Polym. Sci.*, **A2**, **6**, 2043(1968).
20. U. H. Karl, *Angew. Macromol. Chem.*, **79**, 11(1979).
21. D. G. H. Ballard, U. S. Patent No. 3,089,749(1963).
22. S. L. Kwolek, U. S. Patent No. 3,671,542(1972).
23. T. I. Bair and P. W. Morgan, U. S. Patent No. 3,673,143(1972).
24. H. Bakades, U. S. Patent No. 3,767,756(1973).
25. H. Blades, U. S. Patent No. 3,869,492(1975).
26. H. Aoki, Y. Onogi, J. L. White, and J. F. Fellers, *Polym. Eng. Sci.* **20**, 221(1980).
27. P. W. Morgan, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **65**, 1 (1978).
28. M. Panar and B. D. Wilcox, Offenlegungsschrift (German Patent Discloser) No. 2,705,382(1977).
29. S. R. Allen, A. G. Fillippov, R. J. Farris, E. L. Thomas, C. P. Wong, G. C. Berry, and E. C. Chenevey, *Macromolecules*, **14**, 1135(1981).
30. W. J. Jackson and H. F. Kuthfuss, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **14**, 2043(1976).
31. H. F. Kuhfuss and W. J. Jackson, U. S. Patent No. 3,778,410(1973).
32. H. F. Kahfuss and W. J. Jackson, U. S. Patent No. 3,804,805(1974).
33. D. Acierno, F. P. La mantia, G. Polizzotti, A. Ciferri, and B. Valente, *Macromolecules*, **15**, 1455(1982).
34. J. J. Kleinschuster, U. S. Patent No., 3,991,014(1976).
35. S. G. Cottis, J. Economy, and L. C. Wohrer, U. S. Patent No. 3,975,487(1976).
36. R. N. demartino, *J. Appl. Polym. Sci.* **28**, 1805(1983).
37. A. E. Zachariades and J. A. Logan, *Polym. Eng. Sci.* **23**, 797(1983).
38. Y. Ide and Z. Ophir, *Polym. Eng. Sci.* **23**, 261(1983).
39. W. J. Jackson, *Br. Polym. J.* **12**, 154(1980).
40. G. W. Calundann, U. S. Patent No. 4,067,852(1978).
41. H. Sugiyama, D. N. Lewis, J. L. White, and J. F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 2329(1985).
42. Y. Onogi, J. L. White, and J. F. Fellers, *J. Non-newt. Fluid Mech.* **7**, 121(1980).
43. T. Asada, H. Maramatsu, R. Watanabe, and S. Onogi, *Macromolecules*, **13**, 867(1980).
44. T. Asada, and S. Onogi, *Polym. Eng. Rev.* **3**, 323 (1983).
45. S. Onogi, T. Asasda in "Rheology, Vol. 1 : Principles", ed. by G. Sdystiys, G. Marrucci, and L. Nicolais, Plenum Press, New York, NY(1980).
46. K. F. Wissbrun, *J. Soc. Rheol.* **25**, 619(1981).
47. Y. Ide and Z. Ophir, *Polym. Eng. Sci.* **23**, 792(1983).

48. Y. Ide and Z. Ophir, *Proc. An. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng.* 33(1982).
49. D. J. Blundell, *Polym.* **23**, 359(1982).
50. Y. Ide and Z. Ophir, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 261(1983).
51. Y. Ide and Z. Ophir, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 792(1983).
52. A. I. Isayev and M. J. Modic, *SPE Technical Papers*, **32**, 573(1986).
53. A. I. Isayev and M. J. Modic, U. S. Patent(Pending).
54. A. I. Isayev and M. Modic, *Polym. Comp.*, **8**, 158(1987).
55. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410(1987).
56. F. N. Cogswell, B. P. Griffin, J. B. Rose, U. S. Patent 4,386,174.
57. A. I. Isayev and M. Modic, U. S. Patent 4,728,698(1988).