

액정고분자의 유변학과 가공기술

황 승 상 · 김 병 철

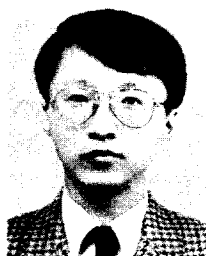
머 리 말

액정(liquid crystal)이란 액체와 결정의 특성을 동시에 나타내는 물질을 나타낸다.¹ 즉 분자의 위치 질서(positional order)와 배향질서(orientational order)를 가지는 결정과는 달리 배향질서를 가지고 있으며, 액체와 같은 유동성을 나타내고 있다. 이러한 이유에서 액정은 “메조페이즈(mesophase)” 또는 “mesomorphic 상태”라는 말로도 표현된다.^{2,3} 쉽게 배향하여 액정을 형성할 수 있는 분자들은 일반적으로 기하학적 이방성을 가지는 막대상이나 판상의 구조를 나타내는데,³ 개략적인 그림을 Fig. 1에 표시하였다.

고분자계의 액정현상은 담배 모자이크 바이러스에서 최초로 발견되었다.⁴ Flory⁵는 막대형 분자쇄의 엔트로피 효과를 고려한 고분자 액정이론이 확립하였으며, Maier와 Saupe^{6,7}는 분자쇄 간의 상호작용을 고려한 이론을 제안하였다.^{6,7} 최초로 합성된 액정고분자는 Kwolek⁸에 의해 발명된 poly(p-phenylene-terephthalamide)(PPD-T)로서 Dupont사에 의해 고강도/고탄성을 섬유인 Kevlar[®] 제조용으로 사용하고 있다. 현재까지 액정고분자의 합성에 이용되는 메조젠(mesogen)의 도입 방법에 따른 분자구조 특성과 종류를 Table 1에 수록하였다. 액정고분자의 독특한 성질의 하나는 유동중에 배향이 쉽게 이루어

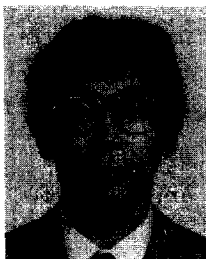
지며 배향 완화 시간이 길기 때문에 그 배향이 고체 상태에서도 유지되도록 할 수 있다는 점이다.^{9~11} 최근에는 이러한 액정고분자의 유변학적 특성을 새로운 가공공정에 적용하여 등방성 고분자로부터는 얻기 어려운 고강도/고탄성을 플라스틱제품을 제조하고 있다.^{12~16}

본 총설은 액정고분자의 기하학적 이방성에서 비롯되는 독특한 유변학적 특성과 이를 근거로한 가공 기술에 대하여 논의하기로 한다.



황 승 상

1979 서울공대 섬유공학과 (공학사)
1990 서울공대 섬유공학과 (공학박사)
1982~ 한국과학기술연구원
현재 고분자공정연구실
선임연구원



김 병 철

1978 서울대 섬유공학과 (공학사)
1985 서울대 섬유공학과 (공학박사)
1989 미국 University of Akron
방문과학자
1981~ 한국과학기술연구원
현재 섬유고분자연구실
선임연구원

Rheology and Fabrication of Liquid Crystalline Polymers

한국과학기술연구원 고분자공정연구실(Seung Sang Hwang, Polymer Processing Lab., Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea); 한국과학기술연구원 섬유고분자연구실(Byoung Chul Kim, Fiber Science Lab., Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

액정고분자의 유변학

액정고분자의 유변학적 특성

액정고분자의 흐름곡선(flow curve) 특성: 액정 고분자의 흐름곡선은 낮은 전단속도의 영역에서 뉴

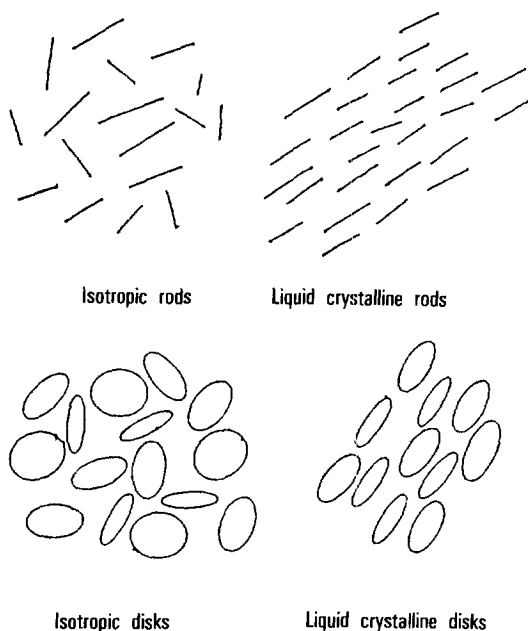


Fig. 1. Nematic mesophases.

톤흐름구간(Newtonian flow region) 대신 의소성 (shear thinning)을 나타낸다는 점이 등방성 고분자와 다르다.¹⁷ Onogi와 Asada¹⁸ 등은 전단속도의 증가에 따라 관찰되는 의소성흐름구간, 뉴톤흐름구간 및 제2차 의소성흐름구간을 각각 I, II, III 영역으로 구분하여 각 현상을 도식화하여 해석한 바 있다(Fig. 2 참조). 영역 I의 거동은 무기물등 고충전(highly-filled) 등방성 고분자계에서 나타나는 일반적인 현상인 데, 이것은 구성 입자간의 어떤 상호작용에 의해 형성된 의사망상구조(pseudo-network structure)에서 기인되는 것으로 해석되고 있다.^{19~21} 액정분자계에서는 액정 domain이 입자로서 작용한다고 볼 수 있으며,²² Onogi와 Asada¹⁸의 해석도 동일한 맥락이다. 다만, 충전된 무기물과는 달리 액정 domain은 외력에 의해 변형될 수 있는 입자라는 점이 다르며 이것은 무기물 고충전계에서는 관찰하기 어려운 뉴톤흐름구간의 원인이 된다.

의사망상구조의 형성으로 액정고분자계는 항복응력(yield stress)을 나타내게 되는 데,²³ 이것의 원인에 대해서는 여러가지의 해석이 가능하며 액정고분자의 종류에 따라 다르게 나타난다.² 대체로 세가지의 해석으로 대별될 수 있는 데, 첫째는 저분자액정계를 확대 적용한 것으로 고분자쇄가 homeotropic

Table 1. Structural Characteristics of Liquid Crystalline Polymers

Structure Characteristics	Mesophase Texture	Example	References
Rigid Backbone	Nematic	Aramid	8, 42-45, 57, 59
		Aromatic polyester	10, 31, 42, 43, 45
		Polypeptide	75, 76
	Cholesteric	Polyester	67-69, 89
		Cellulose	27, 42, 70, 72-74
		Polypeptide	74
	Smectic	Polyester	98
		Polyalkyl isocyanate	16, 60, 62, 63, 71
		Substituted polysiloxane	16, 18
Flexible Backbone with Rigid Side Group			
Disk type		Mesophase pitch	84
Blockcopolymer		Poly(styrene-b-butadiene)	82
		Poly(styrene-b-ethyleneoxide)	

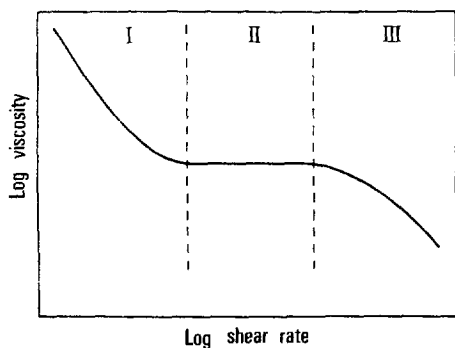


Fig. 2. Schematic representation of bulk structure of polymer liquid crystals in three flow regions.¹⁸

배향(전단응력 방향의 수직으로 배향)을 하기 때문이라는 해석이다.^{24,25} Kulichikhin 등은²⁶ poly-p-benzamide에 적용하여 항복응력을 0.4 dyn/cm^2 로 보고하였다. 그러나 이 해석은 약간의 농도증가에 의해서도 관찰되는 급격한 항복응력의 증가를 해석할 수 없으며, 저분자액정과 달리 poly-p-benzamide의 축비(aspect ratio)가 월등히 크기 때문에 homeotropic 배향을 한다는 점에서는 많은 논란이 있다.²⁷ 둘째는 항복응력은 'plastic flow of piled

domains'에 기인한다고 보는 해석이다.²⁸ 이것은 Onogi와 Asada의 해석과 유사한 것으로 액정고분자계를 일종의 충전계로 보는 관점이다. 셋째는 상분리 및 분산상의 회합 현상에 기인한다고 보는 해석이다.²⁹ 따라서 항복응력의 원인으로는 열이력,^{30,31} 전단이력,³⁰ 결정화,³² 용해도 저하,³³ 이성체의 회합³⁴ 등이 될 수 있다. 현상적 측면에서, 둘째와 셋째의 해석은 액정고분자계를 구성하는 액정 domain을 변형이 가능한 충전입자로 본다면 동일한 개념으로 볼 수 있다.

점도특성: 액정고분자의 점도특성은 메조젠의 농도에 따라 등방성고분자와는 다른 특성을 나타낸다. 이것은 분자쇄의 기하학적 이방성에 따른 엔트로피 효과가 우세하기 때문인데,⁵ 메조젠의 농도 증가에 따라 등방성상(isotropic phase)→이중상(biphase)→이방성상(anisotropic phase)→이방성고체상(anisotropic solid phase)로 변하면서 각기 다른 점도특성을 보인다³⁴(Fig. 3). 메조젠이 불규칙하게 배열된 등방성상에서는 메조젠의 농도증가에 따라 점도가 증가한다. 임계농도를 지나면 액정 domain들이 평행하게 배열된 이방성상으로 되며 점도는 메조젠의 농도증가에 따라 감소하게 된다.³⁵ 임계농도의 존재는 Flory⁵에 의하여 예견된 바 있으며, 메조젠의 축비가 증가함에 따라 임계농도는 감소하게 된다.²⁷ 메조젠이 계속 증가하여 포화농도가 되면 새로 형성되는 액정 domain은 평행배열을 방해하여 점도는 급격히 증가한다. 이때는 일종의 액정 domain gel이 형성되며 고체와 같은 특성을 나타내기 때문에 이방성 gel 또는 이방성고체라고 표현한다.^{36,37}

이중상은 액정고분자계에서 나타나는 독특한 현상이다. 단일물질로 구성된 저분자액정은 동일한 분자량으로 인하여 메조젠의 축비가 동일하고 따라서 온도 또는 농도의 변화에 따라 급격한 점도의 변화가 관찰된다.³⁸ 반면 액정고분자는 어느정도 분자량분포를 갖기 때문에 메조젠(고분자쇄)의 축비 분포가 존재하고 따라서 이방성을 형성하는 농도 또는 온도의 범위가 넓어진다.³⁹ 이러한 범위에서 관찰되는 현상이 이중성상으로 등방성과 이방성이 공존하게

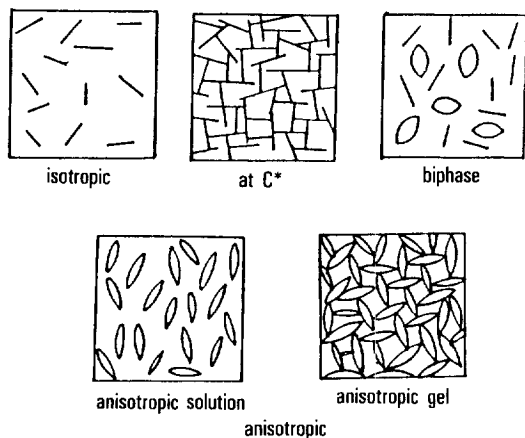
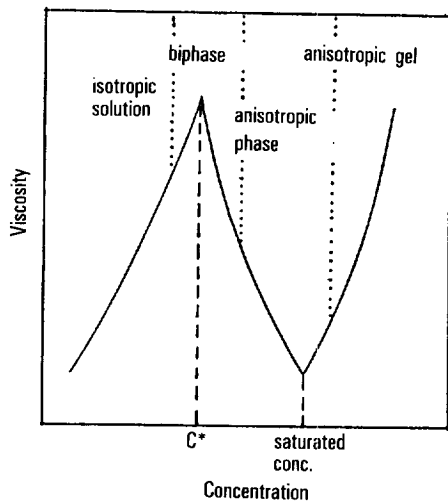


Fig. 3. Schematic representation of liquid crystalline states.⁴⁰

된다. Fig. 3에 이러한 상변화와 점도의 관계를 도식적으로 나타내었다.⁴⁰

탄성특성 : 고분자의 탄성도를 나타내는 측정인자로는 법선응력차(normal stress difference), 금형팽창(die swell), 입구압력강하(entrance pressure drop) 및 출구압력(exit pressure) 등이 있다.⁴¹ 액정고분자계의 법선응력차는 이방성 영역에서 월등히 크게 나타나며, 전단속도 의존성도 크다.²⁷ 이것은 각각 액정 domain 사이의 상호작용에 의한 탄성도의 증대와 전단응력에 의한 액정 domain의 쉬운 변형을 반영한 것이다.⁴² 입구압력강하도 일반 유연쇄 고분

자 보다 액정고분자계에서 높게 관찰되고 있다.⁴³ 압출금형 내의 전단응력에 대해 쉽게 배향함을 의미한다.

입구압력강하가 큼에도 불구하고 출구압력과 금형팽창이 등방성 고분자에 비하여 매우 낮으며, 금형팽창의 경우 1 이하를 나타내기도 한다.⁴³ 이것은 탄성도는 크지만 탄성의 회복은 매우 작다는 것을 의미하는 데, 액정고분자의 긴 분자쇄 완화시간에서 비롯된다. 즉, 쉽게 배향하여 long range order를 가지지만 평형상태(액정 domain 내의 short range order는 존재하지만 액정 domain 끼리는 불규칙한 상태)로의 회복은 매우 늦기 때문이다.

회복전단변형(recoverable shear strain)은 평형상태에서의 탄성도를 나타내는 인자인데, 등방성고분자에 비해 이방성 액정고분자는 큰 값을 나타낸다.⁴⁴ 또한 제1법선응력차가 점도와 같은 농도 및 온도의존성을 나타내는 반면, 회복전단변형은 농도의 증가 및 온도의 감소에 따라 단순증가하는 경향을 보인다.⁴⁵ 따라서 액정고분자는 큰 탄성도를 가짐에도 불구하고 긴 완화시간으로 인하여 낮은 금형팽창과 출구압력을 나타내는 것이다.

음의 제1법선응력차를 나타내는 현상도 액정고분자의 특이한 탄성 특성중의 하나이다.^{31,46,49} 이러한 현상을 Iizuka등⁴⁷은 표면장력 때문으로 보았으며, Wissbrun 등³¹은 전단이력의 영향으로 보았다. 액정 domain의 형성과 액정고분자쇄의 기하학적 이방성도 원인이 될 수 있다. Okagawa 등⁵⁰은 타원형 입자의 분산계에서 음의 제1법선응력차를 관찰하였는데, Kiss등은⁷³ 타원형의 액정 domain을 가정하여 액정고분자계를 해석하였다. Currie⁵²는 Leslie-Erickson 이론을 적용하여 메조젠이 전단방향과 특정한 각도를 가질 때, 음의 법선응력을 가질 수 있음을 계산하였다. 액정고분자에는 적용되지 않았지만 메조젠의 기하학적 이축성을 고려할 때, 전단방향과의 배향각도에 의한 원인도 고려되어야 할 것이다. Kao등⁴⁴의 연구결과에서 보듯이 탄성도의 전단속도에 대한 불연속성 영역에서 용융파열(melt fracture)이 관찰된다는 점 등이 이러한 가능성을 뒷받침한다.

완화특성 : 액정고분자의 독특한 완화특성은 항복 응력을 가진다는 사실과 연관된다.⁴² 액정고분자의 완화거동을 조사하는 방법으로는 시간에 따른 응력 완화(stress relaxation),⁵³ 탄성율의 완화,⁴² 정상전단흐름 후 동적전단흐름의 적용⁵⁴ 및 역방향의 정상전단흐름 적용⁵⁵ 등의 방법이 알려져 있다.

액정고분자의 완화는 응력완화와 배향완화(orientation relaxation)의 두단계로 이루어진다.^{42,56} 응력완화란 전단응력에 의하여 변형(또는 배열)된 액정고분자쇄의 완화를 말하며, 등방성이나 이방성상에서나 동일하게 일어난다.⁴² 따라서 이것은 고분자쇄의 구조에 영향을 받는 것으로 랜덤코일(random coil)형의 등방성고분자 보다는 막대형 액정고분자의 완화시간이 길다.⁵⁷

배향완화는 액정 domain을 회복(열역학적으로 안정한 평형상태)하는 완화를 의미하며, 이방성상에서만 관찰된다.^{42,53} 따라서 배향완화는 고차분자구조(super-molecular structure)에 상관되는 인자로서, 회복되는 액정구조의 질서도와 전체적인 액정화도(degree of liquid-crystallinity)의 영향을 받는다. 배향완화 시간은 네마틱(nematic), 스멕틱(smectic) 및 콜레스테릭(cholesteric)의 순으로 증가하며, 응력완화시간에 비하여 보통 10^3 - 10^4 배정도 크게 나타난다.⁵⁸

친액성(lyotropic) 액정고분자계의 유변학

네마틱계 : 친액성 네마틱계는 방향족아미드를 중심으로 많은 연구가 진행되었다. Papkov등⁵⁹은 poly-p-benzamide(PBA)/N,N-dimethylacetamide(DMAc)계, 그리고 Baird 등^{43~45,57}은 PPD-T/황산계의 유동특성에 대하여 연구하였다. 흐름곡선은 이방성상을 형성하는 농도 이상에서 강한 항복거동을 나타내고 있으며, 측정조건에 따라 예민한 변화를 나타낸다.^{44,60}

전단점도는 농도의 증가에 따라 단순증가하는 것이 아니라 임계농도까지는 증가하다가 포화농도까지는 감소하며 그 이후 다시 증가한다. 정상전단 흐름 대신 동적전단흐름을 이용한 동적점도도 동일한 경향을 나타내는 데, 등방성용액에서 이방성용액을 거

쳐 이방성 gel로의 변이과정에서 비롯되는 것으로 친액성 네마틱계의 일반적인 현상이다. 액정을 형성할 수 있는 임계축비는 Flory에 의하여 6.4로 제안된 바 있으며 임계농도는 임계축비에 반비례한다. 그러나 임계축비는 4까지도 보고된 예가 있으며,⁶¹ 이것은 엔트로피 효과 이외에 분자간 상호작용에 의한 엔탈피 효과의 영향때문이다. 또한 강직쇄 단위(메조젠으로 작용)를 연결하는 메틸렌 단위의 배좌나 길이에도 영향을 받는다.²² 전단응력이 가해지면 임계농도가 감소하거나,⁴⁵ 전단유도배향(shear induced orientation)에 의해 액정상이 형성되기도 한다.^{63,64} 따라서 분자구조의 이방성 및 길이, 분자간의 상호작용, 메조젠 연결 단위의 구조, 전단응력 등이 액정의 형성 및 유동특성에 영향을 미치게 된다.

Kim등²³은 온도변화에 따른 점도거동을 조사하였는데, 온도의 증가에 따라 점도가 증가하는 영역이 존재함을 보고하였다. 이것은 액정고분자의 점도 특성이 온도 증가에 따른 열역학적 부피변화 보다 액정상의 변화에 따른 엔트로피의 변화에 보다 의존함을 의미한다. Fig. 4와 5에는 온도 및 농도에 따른 상변화와 점도의 변화를 예시하였다. 그 외에 Baird 등³⁵은 rheometry에 따른 유동특성의 변화를 보고하였다.

유동특성의 해석에 있어서 분자쇄의 얽힘(entanglement) 현상은 매우 중요하다.^{66,67} 등방성고분자의 random coil형 구조에서 적용된 분자쇄의 얽힘개념은 강직한 막대형의 네마틱 액정고분자에는 적용할 수 없다. 따라서 네마틱 액정고분자에서의 얽힘은 이웃하는 분자쇄 사이의 불규칙 배향에 의한 흐름저항으로 바뀌어야 한다. 분자쇄의 얽힘이 일어나는 분자량 (임계분자량)이상에서, 용액의 점도는 분자량의 6.8승 또는 8승에 비례하여 등방성 고분자 보다 의존성이 크다.

탄성도의 농도의존성은 점도의 경우와 유사하다. Kao등⁴⁴은 강직쇄 고분자인 PPD-T의 용액은 유연쇄인 nylon 66에 비하여 탄성은 크지만 금형팽창은 작다고 보고하였는데, 이는 완화시간이 긴데서 연유한다. 제1법선응력차 계수는 PPD-T의 경우 분자

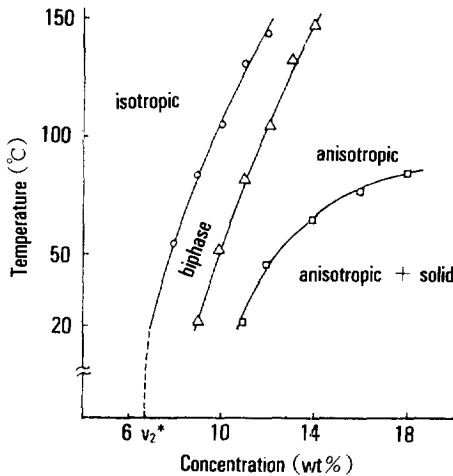


Fig. 4. Phase diagram of PPD-T-H₂SO₄ systems ($\eta_{inh}=5.07$).³⁷

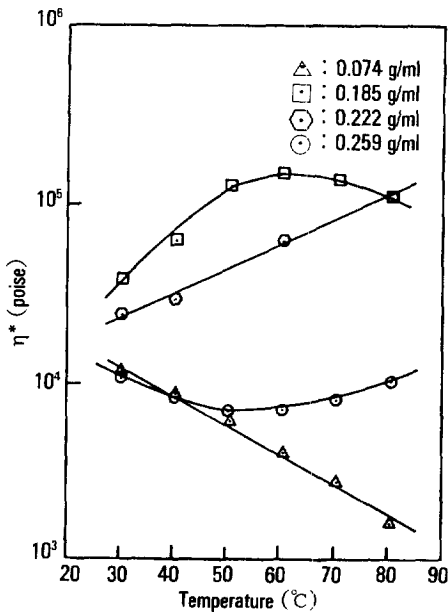


Fig. 5. Variations of complex viscosity (η^*) with temperature at four different concentrations; PPD-T in 100% H₂SO₄ ($\eta_{inh}=4.44$, $\omega=1$ rad/s)²³

량의 12.9 배에 비례하는 반면, Nylon 66는 7.6 배로 액정고분자의 분자량 의존성이 크다.

콜레스테릭계: 친액성 콜레스테릭 액정고분자계는 셀룰로오스계와 폴리펩티드계를 대상으로 많이

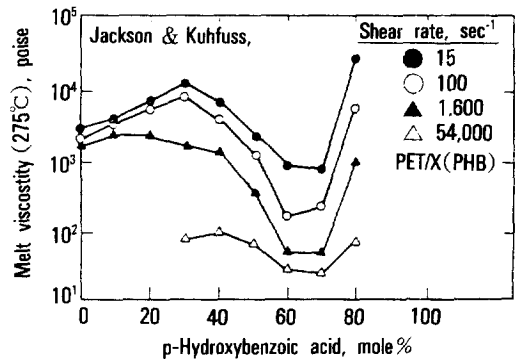


Fig. 6. Melt viscosity versus mesogenic comonomer concentration of copolymers of ethylene terephthalate and p-hydroxybenzoic acid.¹⁰

연구되었다. 네마틱의 경우와 마찬가지로 이방성상에서의 유동곡선은 Onogi와 Asada¹⁸가 제안한 세영역을 나타낸다. 그러나 전단속도의 증가에 따른 형태학(morphology)의 변화는 서로 다른 해석이 있다. Onogi와 Asada¹⁸가 제안한 폴리도메인(polydomain)에서 모노도메인(monodomain)으로의 변화를 주장하거나,⁶⁸ 콜레스테릭에서 네마틱으로의 전이를 주장하는 보고도 있다.⁶⁹

콜레스테릭 액정의 형성 방법은 네마틱의 경우와 다르다. 네마틱의 경우는 분자쇄가 강직쇄로서 그 자체로 네마틱 메조젠으로 될 수 있다. 반면, 셀룰로오스의 경우는 pyranose 단위가 메조젠으로 되며, 상대적으로 유연한 산소에 의하여 연결된다.⁷⁰ Hydroxypropyl Cellulose(HPC)의 경우, 액정형성의 임계농도는 40wt%로서 임계축비는 결정구조로부터 예측된 축비의 10배 이상을 나타낸다.²⁷ Poly(γ -benzyl-L-glutamate)(PBLG)와 같은 폴리펩티드는 α -helix를 형성하고 이것이 macro-rod로서 메조젠을 형성하게 된다. 따라서 전단속도가 증가하면 메조젠의 배향에 있어서의 열역학적인 엔트로피 효과 보다는 전단응력에 의한 기계적 효과가 우세해진다.⁷⁴ Hwang 등⁴²은 액정형성에 따른 분자구조적 변화를 예측하고 이의 유동특성을 분석하였다. Modified Cole-Cole plot은 분자구조적 변화를 예측할 수 있는 한 방법인데, 상의 변화에 따라 각기 다른 곡선을

나타내고 있다(Fig. 7).

점도의 농도 의존성은 네마틱의 경우와 유사하며, 액정형성의 임계농도가 네마틱에 비하여 훨씬 높다.²⁷ 또한 이방성영역에서 농도의 증가에 따라 콜레스테릭 구조가 보다 조밀해지며, 포화농도 이상의 농도에서는 등방성 gel을 형성하게 된다.⁴² 또한 폴리펩티드등의 racemic 혼합물은 광학적으로 불활성화 되기 때문에 네마틱 액정상을 형성한다.^{75,76} 탄성도의 경우, 동적탄성율은 점도와 같은 농도의존성을 보이지만, 제1법선응력차는 특정 전단속도영역에서 음의 값을 나타내기도 한다.^{72,73}

Nabard 등^{76~79}에 의해 셀룰로오스 유도체의 유변학적 특성에 관한 여러가지 연구가 수행되었다.

친열성(thermotropic) 액정고분자계의 유변학

네마틱계 : 친열성 네마틱 액정고분자는 방향족폴리에스테르를 중심으로 많은 연구가 수행되었는데, 대표적인 예가 p-hydroxybenzoic acid(PHB)로 개질한 PET이다.^{10,31,45} 흐름곡선은 낮은 전단속도 영역에서 항복거동을 나타내고 있으며, 온도의 증가에 따라 등방성상을 형성하면서 초기 뉴턴흐름 구간이 나타난다.⁴³ 또한 동일 온도에서 메조젠의 농도가 증가하면 액정상을 형성하면서 항복거동을 나타낸다.¹⁰

동일한 온도에서 메조젠 농도의 증가는 친액성액정계와 유사한 점도변화를 나타낸다(Fig. 6).¹⁰ 친액성 네마틱계와 다른 점은 용매 대신 등방성고분자(Fig. 6의 경우, PET)가 메조젠(PHB 단위)의 분산매로 작용한다는 점이다. 이중성상의 점도는 온도의 증가에 따라 증가하거나,⁸³ 점도의 온도의존성이 거의 없다.⁴² 이것은 메조젠의 축비에 따른 영향인데, 축비가 크면 PPD-T/황산계에서처럼 엔트로피효과가 우세하여 온도의 증가에 따라 점도가 증가하며, 작은 축비에서는 엔트로피효과와 온도증가에 따른 점도의 감소가 상쇄되어 의존성이 없게 된다.

탄성거동은 친액성 네마틱계와 유사하다. 입구압력강하는 크지만 금형팽창은 1 이하의 값을 가진다.⁴³ 이것은 막대형 분자의 배향에 소비되는 에너지는 큰

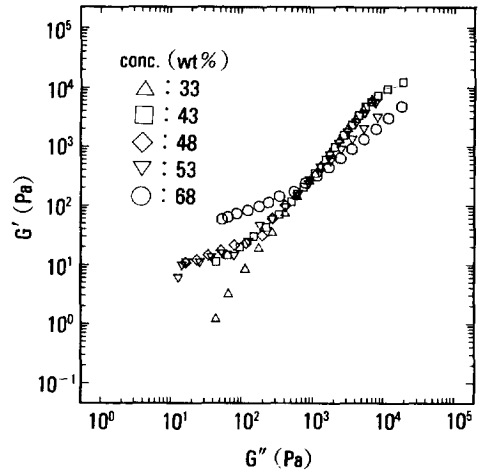


Fig. 7. Storage modulus vs. loss modulus for aqueous HPC solution as a function of concentration at 30°C (33 wt% : Isotropic, 43, 48, 53wt% : Anisotropic, 68wt% : Anisotropic gel).⁵⁸

반면, 완화시간은 길기 때문이다.^{31,43,69} 제1법선응력차가 음의 값을 가진다는 보고가 있으며,^{45,61} Bickel 등⁸⁶은 상반된 결과를 보고하였는데, 매우 큰 제1법선응력차를 나타내었다. Wissbrun³¹은 전단의 형태에 따른 탄성도를 비교하였다. 점도가 유사한 조건에서 동적탄성율은 제1법선응력차의 20배 이상의 값을 나타내었다. 이러한 차이는 열방성 액정고분자의 유동특성이 전단응력이나,⁶⁹ 온도이력에 민감한데서 연유한다.^{31,87} 그외에 shear thickening 효과,³¹ 유동유도결정화(flow-induced crystallization) 현상^{88,89} 등이 보고되었다.

콜레스테릭계 : 친열성 콜레스테릭 액정은 chiral 단위가 도입된 폴리에스테르^{67~69,89}나 셀룰로오스 유도체^{27,72~74}에서 확인되고 있으나, 유변학에 대한 연구는 미미한 상태이다. HPC는 비교적 많이 연구가 되었으나 액정의 형성구간이 좁으며, 열분해가 일어나기 때문에 체계적인 연구가 이루어지지 않았다.^{93,94} Acetoxypolypropylcellulose(APC)는 무정형에서 액정으로 전이하는 데, 비교적 넓은 온도 범위에서 콜레스테릭 액정을 형성한다.⁹⁶

흐름곡선은 액정영역에서 뚜렷한 항복거동을 나타

낸다.^{42,97} 항복응력은 네마틱 액정에 비하여 작다.⁴² 이것은 네마틱의 메조젠이 분자쇄 자체로 형성되어 보다 조밀한 액정 domain을 형성하는 반면 콜레스테릭의 메조젠은 분자쇄가 α -helix를 형성하여 macro-rod 형태로 액정을 형성하기 때문에 액정 domain이 조밀하지 않은 데서 기인한다. 액정상에서의 분자쇄의 구조변화는 modified Cole-Cole plot에 의해 예측할 수 있다.^{42,97}

점도의 온도의존성은 액정상에서는 크지만 이중성 상에서는 작아진다.⁴² 탄성거동은 네마틱과 유사하며, ethyl cellulose 및 cellulose acetate butylate는 매우 낮은 금형팽창을 나타낸다고 보고된 바 있다.⁹⁴

스멕틱계 : 스멕틱 액정의 유동특성에 관한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 스멕틱액정은 메조젠을 연결하는 메틸렌 단위가 특정길이 이상이어야 하고 메틸렌 단위도 규칙적인 배향이 가능하여야 한다.^{90~92} 액정상에서 흐름곡선은 항복거동을 나타내며, 항복응력은 네마틱이나 콜레스테릭에 비하여 매우 높다.^{42,58} 온도의 증가에 따라 이방성상이 형성되면 점탄성 거동의 온도 의존성은 매우 약해지며, 완화시간은 네마틱 보다 크게 나타난다.⁴²

스멕틱 액정고분자는 특이한 응력완화 거동을 보인다. 정상전단흐름 후의 응력완화 거동이나 역방향의 전단흐름을 가한후의 완화거동은 동일한 크기의 잔류응력을 보인다(Fig. 8). 불완전한 응력완화는

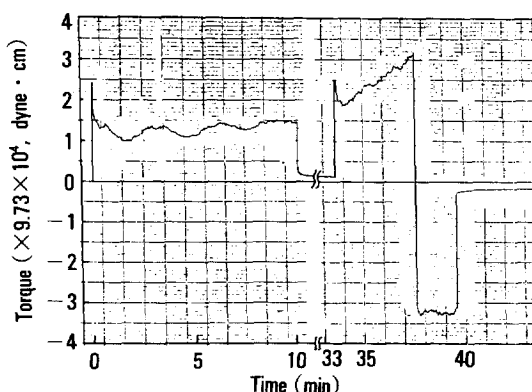


Fig. 8. Stress growth and relaxation of smectic polyester at anisotropic phase(shear rate : 0.1 sec^{-1}).⁴²

전단흐름 중 생성된 규칙적인 구조의 형성에서 비롯된다.⁸⁰ 저분자 스멕틱 액정의 경우 전단응력 방향에 대하여 평행 또는 수직의 배향이 가능한 데, 고분자의 경우는 분자량이 크기 때문에 수직으로의 배향은 매우 어렵다.³ 잔류응력이 전단방향에 의한 차이가 없는 것은 전단방향으로의 평행 배향을 의미한다.

액정고분자의 가공기술

친액성액정고분자

방사공정 : 친액성액정고분자의 액정방사는 1963년 Billard⁹⁹에 의해 최초로 시도되었다. 그는 glutamate ester용액을 방사하여 β -배좌를 갖는 배향된 polypeptide사를 제조하는 데 성공하였으나 상업적인 성공은 거두지 못하였다. 1972년에는 Kwolek⁸가 광학적으로 이방성인 방향족 polyamide dope를 발견하여 고강도 액정섬유제조의 신기원을 이룩하였다. 이듬해에는 Blade¹⁰⁰가 dry-jet습식방사기술을 개발하였고 1975년에는 이 기술을 이용하여 고강도/고탄성율섬유인 Kevlar[®]가 상업화되었다. Dry-jet 습식방사는 방사구가 응고욕에 잠겨있는 일반 습식 방사공정과 달리 방사구와 응고욕사이 0.5~2 cm의 air-gap을 뒤서 방사된 섬유가 고화되기전에 연신흐름에 의한 배향이 향상되도록 한 것이다. 1978년 Lewis¹⁰¹는 응고액이 섬유의 방사방향으로 빠른 속도로 흘러 섬유배향을 더욱 향상시킬 수 있는 수직방사관(spun tube)을 사용하거나 방사관에 경사를 주므로써 방사된 섬유의 기계적 성질을 증가시킬 수 있는 air-gage 방사기술을 개발하였다(Fig. 9).

액정방사공정에서 섬유의 최종물성에 영향을 미치는 주요인자로는 방사온도, 방사농도, air-gap, 권취장력 및 속도, 응고욕조성, 방사후의 열처리 등이 있다.

이러한 습식방사기술은 방향족 poly(hydrazide), cellulose유도체, 방향족 poly(heterocyclic), poly(bisbenzothiazole) 등에도 이용되고 있다.^{102~104}

Pulp제조공정 : 미국의 DuPont사는 평균길이가 2 mm인 Kevlar 29[®] 단섬유를 강력한 전단력으로 미

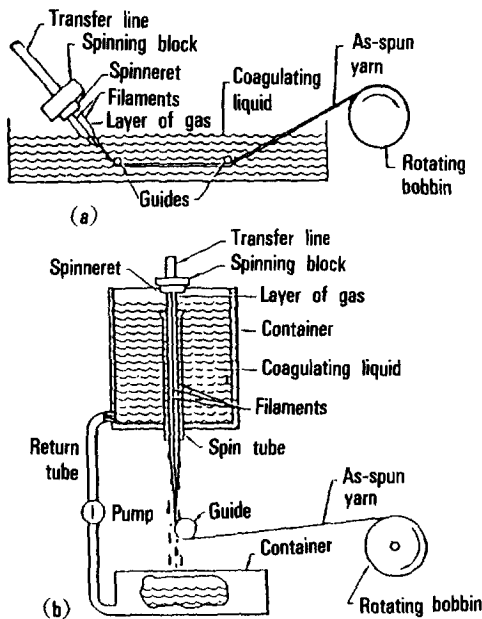


Fig. 9. Schematic representation of dry-jet wet spinning process.¹⁰¹ (a) without spin tube (b) with spin tube

세섬유화시켜 제조한 직경이 $1\mu\text{m}$ 이하인 Kevlar pulp를 1981년부터 시판하고 있다. 이 고성능pulp는 brake, clutch facing, gasket, 건축자재등에 석면대체소재로 이용되고 있다.

1984년에는 poly(p-phenyleneterephthalamide) (PPTA)의 축합중합과정에서 분자의 성장과 배향을 동시에 진행시켜 gel 결정을 형성시켜 aramid pulp를 제조하는 기술이 한국의 KAIST에 의해 개발되었다.^{105~107} KAIST의 in-situ pulping 공정은 기존 합성pulp의 필수과정인 방사와 분쇄단계를 거치지 않으므로 생산원가의 절감이 기대되고 있다.

Film제조공정 : 근래에는 액정고분자 film제조에 대한 연구도 수행되고 있다.^{95, 108, 109} Omatete등⁹⁵은 dry-jet기술을 응용하여 이방성 cellulose triacetate 용액으로부터 단축연신 및 이축연신 film을 제조하였다. Flood등¹¹⁰은 이축연신 PPD-T film의 제조시 hyperbolic mandrel을 사용하면 횡축(transverse) 방향의 강도가 향상된다고 보고하였다.

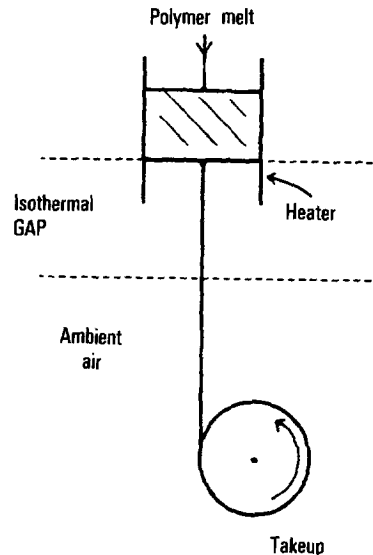


Fig. 10. Schematic diagram of isothermal gap melt spinning.¹¹⁶

친열성액정고분자

방사공정 : 1976년 Jackson과 Kuhfuss⁸²에 의해 HBA와 ethylene terephthalate 공중합체가 보고된 후 여러가지 친열성액정고분자가 합성되었다. 그러나 친열성액정고분자는 온도에 대한 유연학적성질의 변화가 심하여 친열성액정고분자에 비해 가공특성이 알려진 것이 별로 없다. 통상 친열성고분자는 분자 이완시간이 길기 때문에 금형팽창이 거의 없고 capillary내에서의 배향이 섬유화 고화과정까지 그대로 유지된다. 현재까지 여러가지 친열성액정고분자에 대한 방사실험이 수행되었으나 상업적인 성공을 거둔 예는 거의 없다.^{93, 111~115} Lewis와 Feller¹¹⁶는 dry-jet 습식방사에서 air-gap의 존재와 같은 논리로 isothermal gap을 사용하면 방사된 섬유의 물성이 향상될 수 있다고 보고 하였다(Fig. 10).

친열성인 PPD-T의 경우는 as-spun섬유를 $450\sim 550^\circ\text{C}$ 에서 수초동안 단순처리하여 강도를 증가시키거나 친열성액정고분자의 경우는 as-spun섬유를 $250\sim 350^\circ\text{C}$ 에서 수시간동안 열연신시켜 강도를 증가시킨다.^{117, 118} 열처리과정에서 PPD-T섬유는 배향각이 11° 에서 9° 로 감소하나 친열성액정고분자섬유에서

는 구조변화가 관찰되지않는 것으로 미루어 보아 물성향상이 주로 고상중합(solid-phase polycondensation)에 의한 분자량증가 때문인 것으로 추정되고 있다.¹¹⁹

성형공정 : 친열성 액정고분자는 금형팽창 (die swell)이 거의 없다. 이방상의 경우 분자이완시간이 길기 때문인 것으로 설명되고 있으나 등방상에서도 탄성거동을 거의 보이지 않는다.⁸⁴ 친열성액정고분자를 정상압출온도보다 훨씬 더 높은 온도로 가열용융시킨 후 급냉시키면 점도가 크게 감소하는 데, 이 원리는 실제 가공공정에 이용되고 있다.¹²⁰ 또한, 국지적인 배향이 형성된 이방성용액이나 용융체내에서 액정domain이 안정하면 전단력은 배향에 효과적이지 못하므로 배향성을 향상시키기위해 가공시의

전단흐름을 연신흐름으로 전환시키는 기술도 개발되고 있다.¹²¹ 예를들면, 다수의 수렴형원추(converging cone)의 설치나 trumpet 모양의 통로의 사용 등이 있다. 친열성액정고분자는 사출성형시 열팽창 계수가 매우 작아 금형수축(mold shrinkage)이 거의 없는 반면 고상중합에 의한 휘발성 부산물의 제거의 어려움이 있다.⁸²

In-situ Composite : 이방성고분자와 등방성고분자를 적절히 용융혼합하면 무기보강충진제를 사용한 복합재료의 성질을 얻을 수 있다.^{122~145} 용융혼합이 이루어지는 가공온도에서는 친열성액정고분자가 전단에 의해 쉽게 배향하여 등방성고분자에 대하여 가소제나 윤활제 역할을 하여 가공을 용이하게 하고, 가공중에 형성된 이방상 액정 domain은 성형후 냉

Table 2. Some Important Chronology of In-situ Composites

Year	Researchers	Components	References
1972	Kardos et al.	Amorphous polymer/Low Mw. organic crystals	122
1984	Cogswell et al.	General-purpose polymer/LCP	123
	Joseph et al.	PET/P(ET-HBA)	124, 125
	Kimura and Porter	PBT/P(ET-HBA)	126
1985	Siegman et al.	Amorphous nylon/P(HBA-HNA)	127
1987	Kiss	PES/LCP(polyester, polyesteramide)	128
	Blizard and Baird	Nylon 66 or PC/P(ET-HBA)	129
	Weiss et al.	PS/low Mw. LCP	130
	Acierno et al.	PC/P(ET-HBA)	131
	Chung	Nylon 12/P(HBA-HNA)	132
	James and Donald	PES/P(HBA-HNA)	133
1988	Jung and Kim	PC/P(ET-HBA), PET/P(HBA-HNA)	134
1989	Malik et al.	PC/Vectra (LCP 2130-30)	135
	Kohil et al.	PC/Vectra RD 500	136
	Nobil et al.	PC/P(ET-HBA)	137
	Ko and Wilkes	PET/LCP 2000 {P(HBA-HNA)}	138
1990	Shin and Chung	PC, PET, Nylon 66/LCP	139, 140
	Sukhadia et al.	PET/P(ET-HBA)	141
	Crevecoeur and Groeninkx	PS, PPE/Vectra A950 or Vectra B900	142
	Bassett and Yee	PS/Vectra B900	143
1991	Mantina et al.	Nylon 6 or PBT/Vectra B950	144
	Hong et al.	PAR/Vectra B950	145
	Hong et al.	PPS/Vectra B950	146

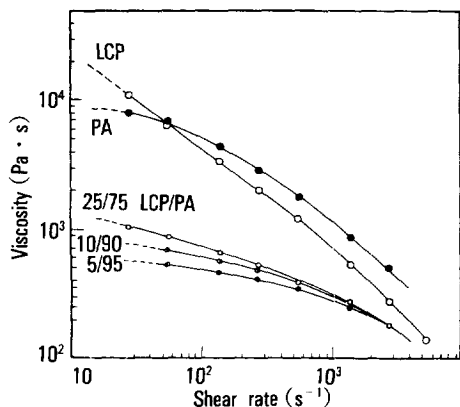


Fig. 11. Viscosity curves of LCP/polyamide blends at 260°C.¹²⁷

각시 분자이완속도가 느려 분자쇄의 재배열없이 보강상(reinforcing phase)을 형성하게 된다(Fig. 11).^{127,145} 일반적으로 in-situ composite제조시 바람직한 요건은 혼합되는 두 고분자가 상용성이 없어야 하고, 친열성액정고분자가 이방성을 나타내는 온도구간이 혼합 및 가공온도구간과 크게 다르지 않아야 한다는 것이다. 이러한 요건하에서 가공조건과 가공기기설계를 적절히 조합하여 제조되는 in-situ composite는 액정 domain이 균일하게 분산되고 액정 domain의 직경이 감소되고 축비(aspect ratio)가 증가될수록 최종물성이 향상된다.

Joseph 등^{124, 125}에 의하면 polyethylene terephthalate(PET)와 HBA(60mol%)와 ethylene terephthalate(40mol%)로 이루어진 친열성액정고분자를 blending하면 친열성액정고분자가 PET결정화의 기핵제 역할을 하여 PET/TLCP(50/50) blend를 사출성형하면 순수PET의 4배에 달하는 탄성율을 얻을 수 있다고 한다. 최근에 저자¹⁴⁶는 polyphenylenesulfide(PPS)와 Vectra B950의 blend에서 친열성액정고분자가 PPS결정화의 기핵제로 작용함을 알아냈다.

현재까지 in-situ composite에 대한 많은 연구결과가 특허나 논문 등에 보고되어 있으나 가격상의 문제점때문에 상업적인 성공은 거두지 못하고 있는 실정이다. 그러나 가공의 편의성과 물성의 우수성을

감안하면 향후 상당한 상업화가능성을 지닌 분야라 할 수 있다.

In-situ composite의 주요 연구연혁을 Table 2에 정리하였다.

맺 음 말

액정고분자의 유변학적 특성은 분자구조와 고차분자구조의 영향을 받는다. 분자구조적 인자로는 분자쇄의 강직성 및 강직쇄 단위(메조젠)의 축비를 들 수 있다. 분자쇄가 강직할수록 유변학적 특성의 분자량의존성이 커지며, 메조젠의 축비가 커질수록 엔트로피의 영향이 커지게 된다. 고차분자구조적 인자로는 액정 domain의 특성과 액정 texture를 들 수 있다. 형성된 액정 domain이 조밀하고 강인할수록 항복응력과 탄성도는 커지게 되며, 액정 texture의 질서도가 클수록 배향완화시간이 길어진다. 또한 이중성상의 형성은 액정고분자 점탄성특성의 온도 및 농도의존성을 적게 한다. 현재까지 액정고분자 유변학의 적용은 주로 주쇄형 액정고분자에 제한되어 있으며, 가해지는 외력 또한 전단 및 연신응력등 기계적인 것에 국한되어 왔으나 앞으로의 연구 방향은 최근 기능성 고분자로 각광을 받고 있는 측쇄형 액정고분자에 대한 적용과 외력으로서 전자기장과 같은 여타의 물리적인 힘을 적용한 유변학에 대한 연구가 이루어져야 할 것이다.

액정고분자의 가공기술은 주로 친액성계의 액정방사를 중심으로 개발되어 왔다. 그러나 최근에는 kink의 도입등과 같은 구조적 변형으로 용융가공이 비교적 용이한 친열성 액정고분자가 합성되면서 용융혼합, 압출, 사출등과 같은 성형공정에 대한 연구도 활발하게 수행되고 있다.¹⁴⁷ 그러나 유변학적 거동의 특이성과 복잡성 때문에 가공에 직접 적용될 수 있는 유변학적 원리들은 확립되어 있지 못한 실정이다.

참 고 문 헌

1. P. G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystal,

- Clarendon, Oxford, 1974.
2. G. W. Gray and P. A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Vol. I, Chap. 1, John and Wiley Sons Inc., London, 1974.
3. K. F. Wissbrun, *J. Rheol.*, **25**, 619 (1981).
4. J. D. Bernal and I. N. Fankuchen, *Nature (London)*, **139**, 923 (1937).
5. P. J. Flory, *Proc. Royal Soc. London, Ser.*, **A234**, 73 (1956).
6. W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **A14A**, 882 (1959).
7. W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **A15A**, 287 (1960).
8. U. S. Pat., 3,671,542 (1960).
9. A. Ciferri and B. Balenti, "Solution Spinning of Rigid and Semi-rigid Polymers", in *Ultra-High Modulus Polymers*, Ed. A. Ciferri and I. M. Ward, Applied Science Publisher, London, 1979.
10. W. J. Jackson, Jr. and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976).
11. F. E. McFarene, V. A. Nicely, and T. G. Davis, "Liquid Crystalline Polymers. II. Preparation and Properties of Polyesters Exhibiting Liquid Crystalline Melts", in *Contemporary Topics in Polymer Science*, Ed. E. M. Pearce and J. R. Schaefgen, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1977.
12. K. M. Baid and A. B. Metzner, *Tran. Soc. Rheol.*, **21**, 237 (1977).
13. W. C. Wooten Jr., F. E. McFarlane, T. F. Gray Jr., and W. J. Jackson Jr., "Preparation and Properties of Polyesters Exhibiting Liquid Crystalline melts", in *Ultra-High Modulus Polymers*, Ed. A Cifferi and I. M. Ward, Applied Science Publishers, London, 1979.
14. S. M. Aharoni and E. K. Walsh, *Macromolecules*, **12**, 271 (1980).
15. S. M. Aharoni, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **56**, 273 (1980).
16. S. M. Aharoni, *Macromolecules*, **12**, 94 (1980).
17. C. P. Wong and G. C. Berry, *Polymer*, **20**, 229 (1979).
18. S. Onogi and T. Asada, "Rheology and Rheo-optics of Polymer Liquid Crystals", in *Rheology*, Vol. I. Ed. G. Astarita, G. Marrucci, and L. Nicolais, Plenum Press, New York, 1988.
19. 김병철, 김광웅, 김공수, 김영식, *폴리머*, **11**, 158 (1987).
20. N. Casson, 'Rheology of Dispersed System', Pergamon Press, Oxford, 1959.
21. T. Matsumoto, A. Takashima, T. Masuda, and S. Onogi, *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 617 (1970).
22. 김병철, 황승상, 손태원, 윤한식, 홍성일, *한국섬유공학회지*, **24**, 16 (1987).
23. 김병철, 황승상, 김광웅, *Int. Polym. Proc.*, **2**, 28 (1987).
24. J. Fisher and A. G. Fredrickson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **8**, 267 (1969).
25. J. L. Ericksen, "The Mechanics of Nematic Liquid Crystals", in *The Mechanics of Viscoelastic Fluids*, Ed. R. S. Rivlin, (AMD Vol. 22), ASME, New York, 1977.
26. V. G. Kulichkhin, V. A. Platonov, L. P. Braverman, T. A. Belousova, V. G. Polyakav, M. V. Shablygin, A. V. Volokhina, A. Ya. Malkin, and S. P. Papkov, *Polym. Sci. U. S. S. R.*, **18**, 3031 (1976).
27. Y. Onogi, J. L. White, and J. F. Fellers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 663 (1980).
28. R. G. Horn and M. Kleman, *Ann. Phys.*, **3**, 229 (1978).
29. L. E. Nielsen, *Polymer Rheology*, Chap. 10, Marcel Dekker, New York, 1977.
30. F. N. Cogswel, *Brit. Polym. J.*, **12**, 170 (1980).
31. *ibid.*, **12**, 163 (1980).
32. C. Balbi, E. Bianchi, A. Cifferi, A. Tealdi, and W. R. Krigbaum, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 2037 (1980).

33. D. G. Baird, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2701 (1978).
34. D. L. Patel and D. B. DuPre, *Rheol. Acta.*, **18**, 662 (1979).
35. D. G. Baird, *J. Rheol.*, **24**, 465 (1980).
36. B. Jingsheng, *J. Polym. Sci.*, **26**, 1211 (1981).
37. 손태원, 박사학위논문, 서울대학교대학원 공과대학 (1984).
38. B. C. Benicewicz, J. F. Johnson, and M. T. Shaw, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **65**, 111 (1981).
R. S. Porter and J. F. Johnson, in *Rheology*, Vol. 4, Ed. F. R. Eirich, Academic Press, New York, 1967.
39. T. I. Bair, P. W. Morgan, and F. L. Killian, *Macromolecules*, **10**, 1396 (1977).
40. 황승상, 김병철, 미발표 data
41. D. W. Van Krevelen and P. J. Hoftyzer, *Properties of Polymers*, 2nd Ed., Elsevier Scientific Publishing Co., New York, p. 350, 1976.
42. 황승상, 박사학위논문, 서울대학교대학원 공과대학 (1990).
43. R. E. Jerman and D. G. Baird, *J. Rheol.*, **25**, 275 (1981).
44. C. H. Kao and D. G. Baird, *J. Polym. Sci.*, **22**, 521 (1982).
45. D. G. Baird, *J. Rheol.*, **24**, 465 (1980).
46. G. Kiss and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 361 (1980).
47. E. Iizuka, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **35**, 1792 (1973).
48. R. W. Duke and L. L. Chapoy, *Rheol. Acta.*, **15**, 548 (1976).
49. J. F. Hutton, *Rheol. Acta.*, **14**, 979 (1975).
50. A. Okagawa, R. G. Cox, and S. G. Mason, *J. Colloid. Interface Sci.*, **45**, 303 (1973).
51. G. Kiss and R. S. Porter, *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.*, **60**, 267 (1980).
52. P. K. Currie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **73**, 1 (1981).
53. D. G. Baird, "Concepts in Rheological Studies of Polymeric Liquid Crystals", in *Polymeric Liquid Crystals*, Ed. A. Blumstein, Plenum Press, New York, 1985.
54. P. Moldenaers and J. Mewis, *J. Rheol.*, **30**, 567 (1986).
55. L. L. Chapoy and R. W. Duke, *Rheol. Acta*, **18**, 537 (1979).
56. Y. Onogi, J. L. White, and J. F. Fellers, *J. Non-newtonian Fluid Mech.*, **7**, 121 (1980).
57. D. G. Baird, *J. Rheol.*, **23**, 505 (1979).
58. 김광웅, 김병철, 황승상, 홍성일, "Rheological Implications of Liquid Crystalline Order. I. Lyotropic Liquid Crystalline Polymer Systems", IU-PAC Int. Symp., June 26-28, 1989, Seoul, Korea.
59. S. P. Papkov, V. G. Kulichikhin, V. D. Kalmykova, A. Ya. Malkin, *J. Polym. Sci.*, **12**, 1753 (1974).
60. H. Aoki, Y. Onogi, J. L. White, and J. F. Fellers, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 221 (1980).
61. S. M. Aharoni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2891 (1980).
62. S. M. Aharoni, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1439 (1980).
63. S. M. Aharoni, *Polymer*, **21**, 1413 (1980).
64. G. C. Alfonso, E. Bianchi, A. Cifferi, S. Russo, F. Salaris, and B. Valenti, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **65**, 213 (1978).
65. D. G. Baird, A. Ciferri, W. R. Krigbaum, and F. Salaris, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1649 (1979).
66. F. Bueche, W. M. Cashin, and P. J. Debye, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1956 (1952).
67. W. W. Glaessley, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1942 (1967).
68. T. Asada, "Rheo-Optical Studies of Polymeric Liquid Crystalline Solutions", in *Polymer Liquid Crystals*, Ed. A. Ciferri, W. R. Krigbaum, and R. B. Meyer, Academic Press, New York, 1982.
69. K. F. Wissbrun and A. C. Griffin, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1835 (1982).
70. D. G. Gray, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym.*

- Symp.*, **37**, 179 (1983).
71. S. M. Aharoni, *Polymer Bulletin*, **5**, 95 (1981).
 72. E. Iizuka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **25**, 287 (1974).
 73. H. Muramatsu and W. R. Krigbaum, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 2303 (1987).
 74. D. G. Baird, "Rheology of Polymers with Liquid Crystalline Order", in *Liquid Crystalline Order in Polymer* Ed. A. Blumstein, Academic Press, New York, 1978.
 75. T. Asada, S. Onogi, and H. Yanase, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 355 (1984).
 76. T. Asada, H. Muramatsu, R. Watanabe, and S. Onogi, *Macromolecules*, **13**, 867 (1980).
 77. B. Ernst, P. Nabard, and J. M. Haudin, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **26**, 211 (1988).
 78. P. Navard, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **24**, 435 (1986).
 79. P. Navard and J. M. Haudin, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **24**, 189 (1986).
 80. L. L. Chapoy and R. W. Duke, *Rheol. Acta*, **18**, 537 (1979).
 81. P. K. Currie, Am. Chem. Soc., 1982 Meeting Preprints, p. 6, Kansas.
 82. A. Ghijssels and J. Raadsen, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 1359 (1980).
 83. 구정기, 박사학위논문, 서울대학교대학원 공과대학 (1989).
 84. J. B. Barr, S. Chwastiak, R. Didchenko, I. C. Lewis, and L. S. Singer, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, **29**, 161 (1976).
 85. A. D. Gotis and D. G. Baird, *J. Rheol.*, **29**, 539 (1985).
 86. A. Bickel, M. T. Shaw, and E. T. Samulski, *J. Rheol.*, **25**, 647 (1984).
 87. H. Muramatsu and W. R. Krigbaum, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 803 (1987).
 88. C. R. Gochanour and M. Weissenberg, *J. Rheol.*, **30**, 101 (1986).
 89. W. R. Krigbaum, A. Ciferri, J. Asrar, H. Toriumi, and J. Preston, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **76**, 79 (1981).
 90. A. Blumstein, K. N. Sivaramakrishnan, R. B. Blumstein, and S. B. Clough, *Polymer*, **23**, 47 (1982).
 91. J. Asrar, H. Toriumi, J. Watanabe, W. R. Krigbaum, A. Ciferri, and J. Preston, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1119 (1983).
 92. S. Vilasager and A. Blumstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **56**, 263 (1980).
 93. K. Shimamura, J. L. White, and J. F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2165 (1981).
 94. S. Suto, J. L. White, and J. F. Fellers, *Rheol. Acta*, **21**, 62 (1982).
 95. O. O. Omatete, H. Bodaghi, J. F. Fellers, and C. L. Browne, *J. Rheol.*, **30**, 629 (1986).
 96. W. P. Pawlowski and R. D. Gilbert, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 2293 (1987).
 97. 황승상, 홍성일, 김병철, "Rheological Implications of Liquid Crystalline Order (II). Thermotropic Liquid Crystalline Polymer Systems", The 4th Textile Conference, Feb., 13-15, Seoul, Korea.
 98. W. R. Krigbaum and J. Watanabe, *Polymer*, **24**, 1299 (1983).
 99. U. S. Pat. 3,089,749 (1963).
 100. U. S. Pat. 3,767,756 (1973).
 101. U. S. Pat. 4,078,034 (1978).
 102. P. W. Morgan, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **65**, 1 (1978).
 103. German Pat. Discloser No. 2,705,382 (1977).
 104. S. R. Allen, A. G. Filippov, R. J. Farris, E. L. Thomas, C. P. Wong, G. C. Berry, and E. C. Chenevey, *Macromolecules*, **14**, 1135 (1981).
 105. U. S. Pat. 4,511,628 (1984).
 106. 윤한식, *Nature*, **326**, 580 (1987).
 107. 윤한식, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **174**, 187 (1990).

108. Jap. Pat. Appl. No. 549-87 683 (1974).
109. H. Aoki, Y. Onogi, J. L. White, and J. F. Fellers, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 221 (1980).
110. J. E. Flood, J. L. White, and J. F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2965 (1982).
111. U. S. Pat. 3,804,805 (1974).
112. U. S. Pat. 3,975,487 (1976).
113. U. S. Pat. 3,991,014 (1976).
114. D. Acierno, F. P. La Mantia, G. Polizzotti, A. Ciferri, and B. Valent., *Macromolecules*, **15**, 1455 (1982).
115. R. N. Demartino, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1805 (1983).
116. D. N. Lewis and J. F. Fellers, "Processing of Polymer Liquid Crystals", in *High Modulus Polymers*, Ed. A. E. Zachariades and R. S. Porter, pp 1-36, 1988.
117. U. S. Pat. 4,357,917 (1981).
118. Brit. Pat. 1,507,207 (1974).
119. Brit. Pat. 1,508,646 (1974).
120. U. S. Pat. 4,357,917 (1981).
121. U. S. Pat. 4,332,759 (1980).
122. J. L. Kardos, W. L. McDonnell, and J. Baisoni, *J. Macrom. Sci., Phys.*, **B6**, 397 (1972).
123. U. S. Pat. 4,433,083 (1984).
124. E. G. Joseph, G. L. Wilkes, And D. G. Baird, "Preliminary Thermal and Structural Studies of Blends Based on a Thermotropic Liquid Crystalline Copolyester and PET" in *Polymer Liquid Crystals*, A. Blumstein, Plenum Press, New York, 1984.
125. E. G. Joseph, G. L. Wilkes, and D. G. Baird, *ACS Polym. Pre-Prints* **25**, 94 (1984).
126. M. Kimura and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1697 (1984).
127. A. Siegman, A. Dagan and S. Kenig, *Polymer*, **26**, 1325 (1985).
128. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 40 (1987).
129. K. G. Blizard and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653 (1987).
130. R. A. Weiss, W. Huh, and L. Nicolais, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 684 (1987).
131. D. Acierno, E. Amendola, C. Carfagna, L. Nicolais, and R. Nobile, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **153**, 553 (1987).
132. T. S. Chung, *Plast. Eng. Oct.*, pp 39 (1987).
133. S. G. James and A. M. Donald, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **153**, 501 (1987).
134. 정상훈, 김성철, *Polym. J.* **20**, 73 (1988).
135. T. M. Malik, P. J. Carreau, and N. Chapleu, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 600 (1989).
136. A. Kohil, N. Chung, and R. A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 573 (1989).
137. M. R. Nobile, E. Amendola, L. Nicolais, D. Acierno, and C. Carfagna, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 224 (1989).
138. C. U. Ko and G. L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 3063 (1989).
139. 신부영, 정인재, *Polym. J.*, **21**, 851 (1989).
140. 신부영, 정인재, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 22 (1990).
141. A. M. Sukhadia, D. Done, and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 519 (1990).
142. G. Crevecour and G. Groeninckx, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 532 (1990).
143. B. R. Bassett and A. F. Yee, *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 10 (1990).
144. F. P. L. Mantia, A. Velenza, M. Paci, and P. L. Magagnini, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 7 (1990).
145. 홍순만, 김병철, 김광웅, 정인재, *Polym. J.*, **23**, 1347 (1991).
146. 홍순만, 김병철, 김광웅, 정인재, *Polym. J.*, (in press).
147. S. K. Garg and S. Keing, "Development of Orientation during Processing of Liquid Crystalline polymers", in *High Modulus Polymers* Ed. A. E. Zachariades and R. S. Porter, 1988.