

열방성 액정고분자를 이용한 복합재료

장 진 해 · 조 병 옥*

1. 서 론

블렌딩은 고분자의 성질을 다양화 할 수 있는 뛰어난 방법이다. 소위 "폴리블렌드"라 일컬어지는 것들의 대부분은 잘 섞이지 않지만, 매트릭스 고분자에 충전제(filler)들의 분산방법, 분산되는 충전제의 크기, 모양 뿐 아니라, 각 고분자 성분의 특성과 각 상 사이의 인력 등을 변화시키면 섞임성을 어느 정도 조절할 수 있다.^{1~5}

일찌기 고분자의 기계적 성질을 증가시키기 위해 elastomer나 광물질 또는 유리섬유 같은 다양한 강화섬유들이 충전제로 사용되었다. 그러나 이러한 충전제들의 사용은 용융상태에서 점성도를 높이고 에너지의 소모를 증가시켜 가공을 어렵게 하였고, 강화섬유들의 균일한 분산을 불가능하게 하여 실제 목적이었던 최종산물의 기계적 성질의 증가를 불가능하게 하였을 뿐 아니라, 용융시 가공온도가 높아져서 열분해 반응 등의 예상치 못한 화학반응 등을 수반하였다. 이런 여러가지 이유때문에 이미 오래전부터 용융가공을 혁신시킬 수 있는 새로운 형태의 충전제를 찾게 되었다.

열방성 액정 고분자(thermotropic liquid crystalline polymer, TLCP)는 강직한 막대 모양을 가지고 있기 때문에 용융상태에서 elongational flow나 약간의 전단흐름(shear flow)을 가한다면, 쉽게 일정한 방향으로 배향이 가능하여 높은 비등방성을 가진다.^{6~8} 이런 성질은 금속이나 강화섬유 고분자들에서 볼 수 있는 놀라운 기계적 성질을 보여준다.

열가소성(thermoplastic) 고분자와 TLCP를 블렌딩하면:

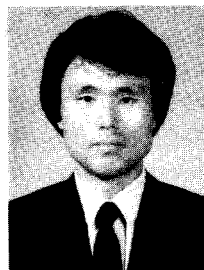
① 점성도를 감소시켜 가공성을 높여준다, 즉 점성도의 감소는 가공온도를 낮추어 용융가공이 어려운 블렌드 매트릭스를 가공가능케 해준다.

② In situ 섬유상 복합재료의 구조를 형성할 수 있으므로 높은 기계적 성질을 가질 수 있다. 이런 이유로 "자체강화(self-reinforcing)" 효과를 가진다.⁸

이밖에도 가공상 문제가 있는 내열성이나 다기능성 고분자에 "processing aid" 역할을 하며, 압출시 swell을 감소시키는 특징도 가진다. 또한 경우에 따라서는 가공후 특별한 열처리 과정을 거칠 필요가 없다.^{9~12}

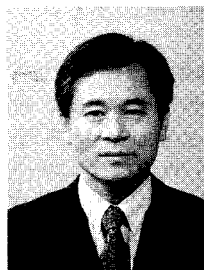
표 1에 열가소성 고분자와 블렌딩하는 여러가지 상업용 TLCP들의 간단한 조성과 약어를 실었다.

TLCP를 이용하여 블렌딩하는 매트릭스 고분자들은 유



장진해

1974~ 고려대학교 농화학(농학사)
1978
1980~ 고려대학교 화학과(이학석사)
1982
1985~ 고려대학교 화학과(이학박사)
1989
1990~ Univ. of Massachusetts 고분자
1991 공학과 방문교수
1983~ 금오공과대학교 고분자공학과 부
현재 교수



조병옥

1967~ 조선대학교 화학공학과(공학사)
1971
1974~ 고려대학교 화학과(이학석사)
1976
1985~ 단국대학교 화학과(이학박사)
1988
1980~ Univ. of Massachusetts 화공과
1981 방문교수
1988~ Univ. of Massachusetts 고분자
1990 공학과 방문교수
1975~ 조선대학교 화학공학과 교수
현재

Composites of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers

금오 공과대학교 고분자공학과, * 조선대학교 화학공학과(Jin-Hae Chang and Byung-Wook Jo*, Dept. of Polymer Sci. & Eng., Kum-Oh National Univ. of Tech., Gumi City 730-701, Korea. *Dept. of Chem. Eng., Cho-Sun University, Kwangju 501-759, Korea)

표 1. Thermotropic Liquid Crystalline Polymers

Sample code	Commercial name	Supplier	Composition
PET/xPHB		Eastman-Kodak	ET/HBA
VA	Vectra A	Hoechst-Celanese	HBA/HNA
VB	Vectra B	Hoechst-Celanese	HNA/TA/AP
-	Vectra RD500	Hoechst-Celanese	HNA/TA/HBA/HQ
K161		Bayer	HBA/IA/TA/HQ/BP
SBH		Eniricerche	SA/HBA/BP
PES	Ultrax 4002	BASF	BP/TA/IA/HQ
G	Granlar	Granmont	TA/PhHQ/StHQ

ET=ethyleneterephthalate.

HQ=hydroquinone.

HBA=4-hydroxybenzoic acid.

IA=isophthalic acid.

HNA=6-hydroxy-2-naphthoic acid.

BP=4,4'-dihydroxybiphenyl.

TA=terephthalic acid.

PhHQ=phenyl hydroquinone.

SA=sebacic acid.

StHQ=styryl hydroquinone.

AP=aminophenol.

연격자를 포함하는 Polycarbonate(PC),^{9,13,14} Polyamide (Nylon 계통),^{15,16} Poly(ethylene terephthalate)(PET)¹⁷와 Poly(butylene terephthalate)(PBT)¹⁸ 그리고 Poly styrene(PS)¹⁰ 등이다. 또한 Polysulfone(PSF),¹⁹ Poly(ether sulfone)(PES)¹²와 Poly(etheretherketone)²⁰과 같은 엔지니어링 플라스틱도 있다. 용융상태에서 섞은 대부분의 블렌드들은 TLCP가 매트릭스 고분자와 잘 섞이지 않음에도 불구하고 대개 섬유상 구조를 가지며 기계적으로 강화 효과를 보였으며 용융점성도 역시 감소함을 확인하였다. 그러나 보다 나은 강화효과를 위해서는 LCP domain들이 원하는 배향을 가지도록 적당한 가공조건이 필요하며 LCP와 매트릭스 고분자 사이에 좋은 interfacial adhesion이 있어야 할 것이다.

2. 블렌드의 섞임성

Zhuang 등²¹은 DSC를 사용하여 Tg를 측정함으로써 여러가지 열가소성 고분자의 섞임성을 연구하였다. PS를 40 PET/60PHB 공중합체와 블렌드하면 조성에 무관하게 두 개의 Tg가 나타나지만, PC의 경우는 TLCP농도 증가에 따라 Tg의 감소는 물론, TLCP의 농도가 50%까지는 한 개의 Tg를 나타내었다. 그러나 LCP가 90%일 때는 두 개의 Tg가 관찰되었다. 또 PET를 매트릭스 고분자로 하였을 때는 TLCP의 전조성에 걸쳐 오직 한 개의 Tg와 Tm을 관찰하였고, TLCP 농도 증가에 따라 Tg와 Tm은 역시 감소하는 경향을 관찰하였다. 이 연구결과로부터 PC와 PET는 LCP와 부분적으로, 또는 제한적이기는 하지만 섞임성이 양호하였지만 PS는 전혀 섞임성이 없음을 알게 되었다.

Nobile 등²²도 PC와 40PET/60PHB의 블렌드에서 위와 마찬가지로 LCP 농도의 증가에 따라 Tg가 감소함을 확인

하였다. 그들은 이런현상을 LCP가 가지는 plasticizing effect로 풀이하였다. Plasticizing effect의 증가는 LCP가 많은 부분에서 확실하게 증가하는데, 이는 LCP 농도 증가에 따라 PC의 Tg(160°C부근)에서 낮은 온도쪽으로 이동하는 것을 보아 알 수 있다(그림 1 참조). 이와 유사한 결과는 Pracella 등에 의해서도 보고된 바 있다.²³ 그러나 DMTA를 이용하여 두상 사이의 부분적인 인력이 증명되었음에도 불구하고 매우 낮은 LCP 농도에서는 PC 매트릭스와 전혀 다른 상이 존재함을 현미경을 통해 알 수 있었다.

Weiss와 Huh 등¹⁰은 PS와 유연격자를 포함하는 LCP의 섞임성을 조사하였는데, 각 조성에 대해 서로 무관하게 2개의 Tg를 나타내었으며 블렌드의 clearing point에서의 엔탈피 변화값으로부터 LCP와 PS의 섞임성은 겨우 1%에 지나지 않음을 발표하였다.

TLCP를 이용한 열가소성 고분자 블렌드는 거의 대부분이 섞임성에 문제가 있음을 이미 서론에서 지적하였다. 그러나 부분적으로 완벽한 인력을 가지도록 설계된 블럭 공중합체나 마구잡이 공중합체 등이 가진 화학반응성을 이용하면 물리적성질이 큰 새로운 공중합체를 만들수 있게 된다. 이와같은 방법중의 한가지가 trans-esterification 반응을 이용하는 것이다. Trans-esterification은 녹음온도 이상에서 블렌딩된 두성분 사이에서 일어나는데 대개의 경우 에스테르 결합을 가지는 두 고분자 사이에서 가능한 에스테르 교환반응은 250~280°C에서 10~100분 정도^{24,25} 혹은 270~300°C에서 3~10분 정도면 일어나는데,²⁶ 우선 블럭 공중합체를 형성하고 나중에 마구잡이 서열 공중합체로 진행되는 듯 하다. Trans-esterification 반응은 블렌드의 열적성질 뿐 아니라 고유 점성도에 까지 영향을 미치며, 두성분의 섞임성을 확실히 증가시켜 준다.^{21,27~29}

Zhou 등³⁰은 PET와 PHB, 비스페놀-A 그리고 테레프탈산(TPA)의 코폴리에스테르 LCP와 블렌드에서 trans-

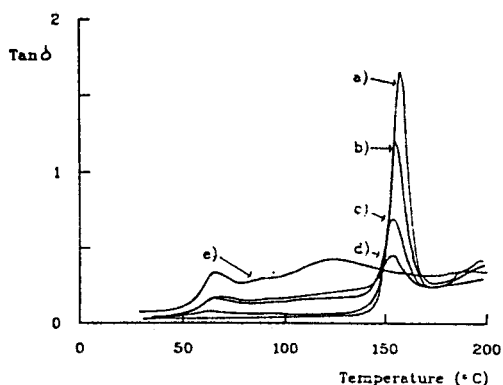


그림 1. DMTA curves of : (a) PC, (b) PC-20LCP, (c) PC-50LCP, (d) PC-70LCP, (e) LCP.

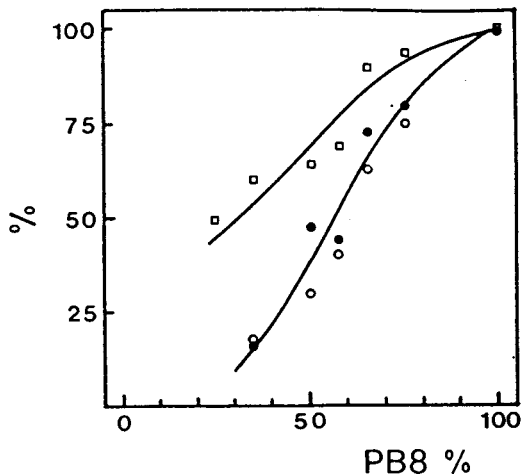


그림 2. Percent amount of PB8 present as a separate mesophase in PBT-PB8 blends as measured from the DSC cooling trace(20deg min⁻¹) (●) and from the heating traces(20deg min⁻¹) after cooling from 290°C at 2 (□) and 20 (○) deg min⁻¹.

esterification 후에 한가지 상을 확인하였고, Paci 등²⁷도 PBT와 액정고분자 Poly(biphenyl-4,4'-xylene sebacate) (PB8)를 이용한 블렌드 결과를 발표하였다. 그들은 DSC를 이용하여 두가지 결과를 얻었는데, 우선 280°C 이상의 등방성 상태에서 두 고분자가 서로 섞일수 있었으며, 상분리는 290°C로 부터 냉각되는 속도에 의존함을 밝혔다(그림 2 참조).

열처리에 의한 화학반응은 Tg 값에 영향을 주는데, 조성이 각각 다른 두가지 LCP 블렌드를 충전제로 하여 PET와 블렌딩하면, ³¹ 2차 가열시 나타나는 Tg가 1차 가열때보다 약 12°C 정도 증가한다. 이에 대한 확실한 설명은 없으나 열처리에 의한 trans-esterification으로 생각된다. 또 Porter 등에 의하면 PET와 LCP의 블렌드에서, 280°C에서 10분 경과시 Tg는 서서히 증가하여 600분 후에 안정된 Tg값을 보고한 바도 있다.²⁵ 그러나 이와는 달리 용융 상태에서 급냉시키면 하나의 Tg가 두 고분자 사이의 중간 온도 구간에서 나타나기도 한다.^{23,32} 이런 현상들은 블렌드를 구성하는 두 고분자의 섞임성 증가를 나타낸다.

3. 압 출

3.1 레올로지

일반적으로 TLCP는 일반 고분자에 비해 보다 낮은 용융 점성도를 가진다. 이는 용융상태에서 shear force에 의해 LCP domain들이 흐름방향으로 쉽게 배향되기 때문이다. 이렇게 배향된 LCP들은 용융된 매트릭스 고분자에 윤활제 역할을 하여 결국 블렌드의 용융점성도를 낮춰준다. 이런

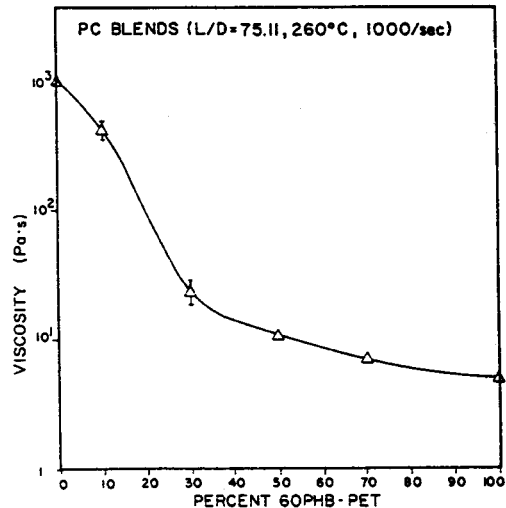


그림 3. Viscosity of PC blends at 1000s⁻¹ as a function of LCP composition.

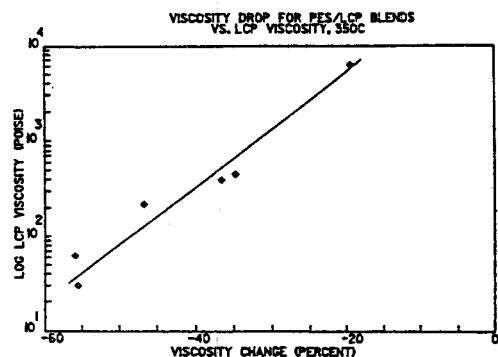


그림 4. Viscosity drop for PES-30LCP blends vs. LCP viscosity at 350°C.

성질을 가지는 TLCP는 결국 용융상태 블렌드에서 “processing aid” 역할을 하여 가공온도를 낮출 수 있음은 물론 높은온도에서 일어날 수 있는 분해반응을 최소화 할 수 있으며, 또 여러가지 첨가제의 사용도 가능케 해 준다.^{12,33}

3.1.1 LCP 농도효과

LCP를 PC와 Nylon 66에 각각 블렌딩하면, LCP를 첨가한 경우는 점성도가 현저히 감소하였으며³⁴(그림 3 참조), 이는 Siegman 등의 연구결과와도 일치하였다.¹⁵ TLCP로 40PET/60PHB를 PC와 블렌딩한 Acierno 등도 LCP첨가시 점성도의 감소를 보고하였다.³⁵

PES를 매트릭스 고분자로 사용하였을때, 일정한 LCP 농도에서 종류가 다른 여러가지 LCP들의 점성도 변화가 블렌드 전체의 점성도 변화에 미치는 영향도 조사되었다. 이 결과로 부터 LCP 점성도 변화가 블렌드의 점성도 변화

에 대해 직선적임을 보고하였다¹²(그림 4 참조). 그밖에 LCP 첨가로 인한 여러가지 고분자 매트릭스의 점성도 감소는 압출기의 torque와 용융압력, 그리고 사출압력 등에도 많은 영향을 주어서, 보다 온화한 조건에서 가공을 용이하게 해준다. 표 2에서 보면, LCP를 사용하였을때는 torque와 압출시 용융압력조건이 LCP가 없는 순수 고분자보다 낮으나 온도는 거의 영향을 주지 못하는 듯하다.

Kohli 등¹⁴은 Vectra RD500을 PC와 블렌드하였을 때 일정 전단 속도에서 모든 조성에 대해 LCP 농도 증가시에 역시 점성도가 일정하게 감소함을 관찰하였고, 특히 LCP를 5% 첨가시 68%의 점성도 감소를 관찰하였다. 낮은 농도의 LCP 경우는 블렌드의 흐름 곡선이 PC흐름곡선과 비슷하며 newtonian-flow를 하지만 LCP 농도가 서서히 증가하여 40~50% 이상이 되면 흐름곡선은 반대로 순수 LCP와 비슷하게 되며, 낮은 전단속도에서는 shear thinning이 되어 non-newtonian flow를 보여준다(그림 5 참조).

표 2. Effect of LCP on Processing Parameters

Material	Brabender extruder torque (meter-gram)	Extruder melt pressure (MPa)	Injection pressure (MPa)	Temp. (°C)
PES	7000-9000	5.5	110	350
PES/LCP polyester	2500-3500	2.1	55	350
Nylon	7000-9000	7.6	55	300
Nylon/LCP polyester	300-400	6.9	55	300
Ardel	1100	4.5		300
Ardel/LCP polyester	500	<.7		300
Aclon	6500	8.6		300
Aclon/LCP polyester	1500	<.7		300

Aclon=trademark of allied corp. for poly(chlorotrifluoroethylene).

Ardel=trademark of union carbide corp. for polyacrylate.

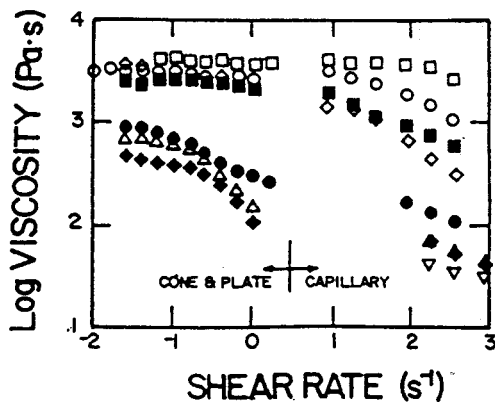


그림 5. Melt viscosity vs. shear rate at 270°C for PC-LCP blends : (□) PC, (○) 95 percent PC/5 LCP, (■) 90 percent PC/10 LCP, (◇) 80 PC/20 LCP, (●) 60 PC/40 LCP, (△) 40 PC/60 LCP, (◆) 20 PC/80 LCP, (▽) LCP.

조). 이와 같은 현상은 SEM을 이용한 몰포로지도로도 확인할 수 있었다. LCP가 40%와 60% 농도 사이에서 상전환 현상이 생기는데, LCP농도가 40% 이하일때는 1~10μm 직경의 구형 LCP domain과 PC의 구역으로 구별할 수 있었으나 LCP 농도가 60% 이상이 되면 전체 블렌드의 모양은 LCP와 비슷하였고, 섬유상의 형태로 보여주었다. 이상태에서는 PC와 LCP의 상을 구별할 수 없었다(그림 6 참조). 이는 Isayev 등⁸의 연구에서도 증명되었다. 또한 일정한 전단속도에서 LCP가 1% 농도까지는 점성도의 감소가 크지 않았으나, LCP가 30% 이상이 될때는 급격한 점성도의 감소가 관찰되었다.

이미 살펴보았듯이 대부분의 연구에서 LCP가 첨가되면 블렌드의 점성도가 낮아짐을 관찰하였다. 그러나 같은 LCP로 40PET/60PHB를 이용하여 PS, PC와 PET에 각각 블렌딩하였을때, PC와 PET는 앞서 말한대로 LCP 농도 증가에 따라 점성도가 서서히 감소하였으나, PS경우는 LCP 농도가 90%에 이르기까지는 서서히 감소하여 최저값을 보이다가 그 이상의 농도가 되면 급격히 증가함을 관찰하였다²¹(그림 7 참조). 또한 LCP농도의 증가에 따른 점성도의 감소되는 정도도 PC나 PET를 매트릭스 고분자로 사용했을때 보다 PS를 사용했을때가 보다 낮았다. 이는

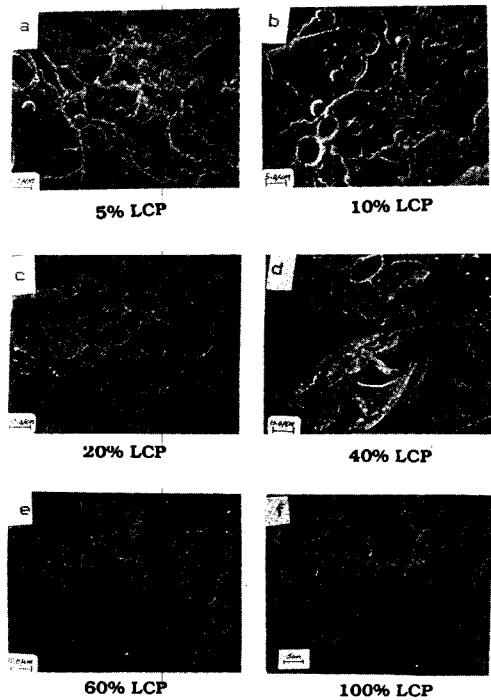


그림 6. Effect of composition on the morphology of PC-LCP blends : (a) 5% LCP, (b) 10%, (c) 20%, (d) 40%, (e) 60%, (f) 100%. All specimens were sheared with a cone and plate rheometer at 1s⁻¹.

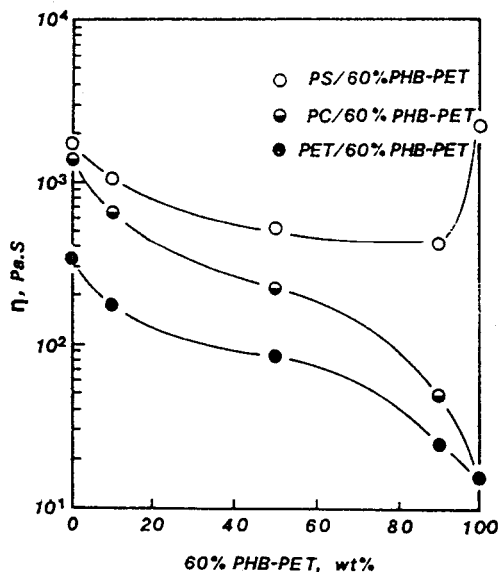


그림 7. Shear viscosity vs. composition for PS-40PET/60PHB, PC-40PET/60 PHB, and PET-40PET/60PHB blends at a shear stress of 2500Pa.

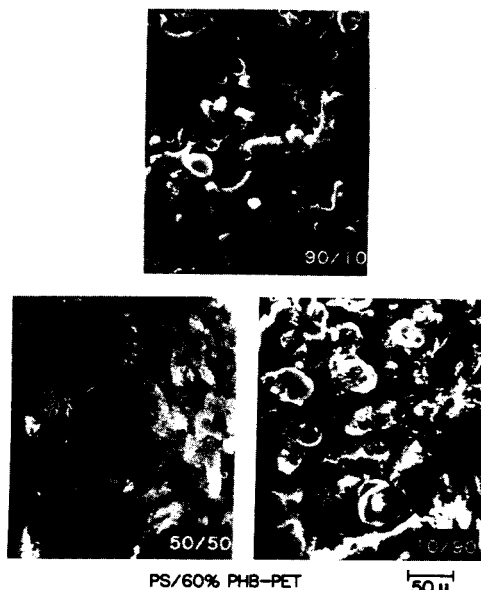


그림 8. SEM photomicrographs of fracture surfaces of PS-40PET/60 PHB blend extrudates.

PS가 전 조성에 걸쳐 PC나 PET에 비해 섞임성이 나빠 분산이 용이하지 못한 것으로 생각되며 이를 SEM으로도 확인할 수 있었다(그림 8 참조).

TLCP로써 Vectra A를 사용한 여러가지 블렌드 연구가

보고되고 있는데,^{9, 12, 15, 19, 20, 36} 비정질 폴리아미드를 사용한 경우 모든 용융물들은 non-newtonian flow를 나타내었으며, 블렌드의 점성도는 모든 조성에서 순수 폴리아미드보다 훨씬 낮았다. 특히 LCP가 5%일때 최저값의 점성도를 보여 주었다.¹⁵ 이런 결과는 Poly(ether amide)(PEA)³⁷와 PES³⁸ 등을 고분자 매트릭스로 사용하였을 경우에도 확인되었다. 그러나 이와는 반대로 Nylon 12와 블렌딩한 경우에는 LCP가 10 무게%일때 최소값의 점성도를 보였으나 20 무게%일때는 그 반대로 최대값을 나타냈다.³² 이 결과로 미루어볼때, 10 무게%의 LCP 이하에서는 LCP가 Nylon 12 매트릭스 고분자에 잘 분산되어 윤활제 작용을 하여 점성도를 낮추지만, LCP가 20%가 되면 LCP와 매트릭스 고분자가 interlocking 형태를 취하여 점성도가 갑자기 증가하게 된다. 이는 이미 앞절에서 언급된 섞임성으로도 설명이 가능할 것이다.

3.1.2 온도효과

40PET/60PHB를 styrene-butadiene 공중합체와 블렌딩한 Lorenzo 등³⁹에 의하면 반응기 온도는 용융흐름지수(MFI)와 complex 점성도(η^*)에 큰 영향을 주는데, 블렌드를 LCP 용융온도 이하에서 압출시키면 η^* 는 LCP농도에 무관하지만, LCP 용융온도 이상에서는 MFI와 η^* 는 모두 LCP 농도 10%에서 최소값을 나타낸다. 이와 비슷하게 온도와 LCP농도에 따른 점성도의 변화가 Nylon 6-Vectra B의 경우에서도 연구되었는데,¹⁷ 260°C~280°C에서 압출할때 블렌드 점성도의 최소값은 LCP가 10~20%일 때이었으나, 290°C에서는 LCP 농도가 5~10%일 때이었다. 이는 보다 높은 온도에서는 LCP domain들의 배향이 용이한 안정된 비등방성 상태를 유지하여, 낮은 농도에서도 큰

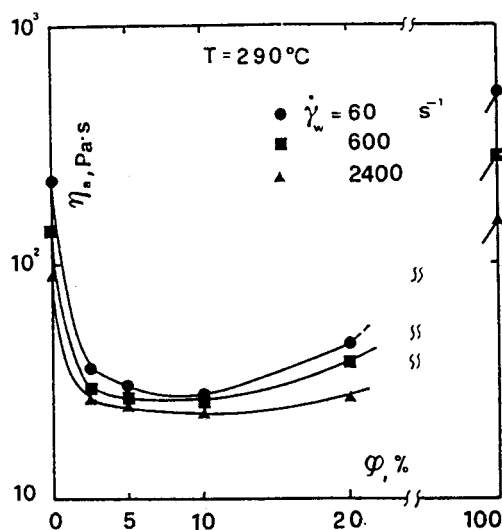


그림 9. Viscosity vs. LCP content at fixed shear rates. T=290°C.

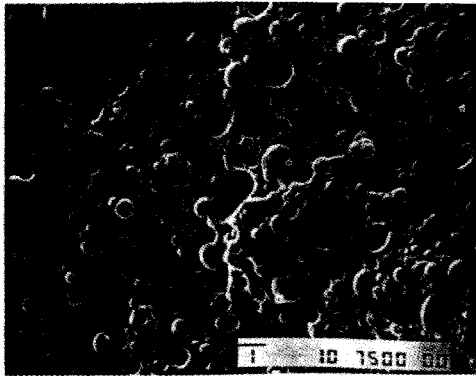


그림 10. Micrograph of sample with LCP=20% extruded through the capillary with L/D=40.

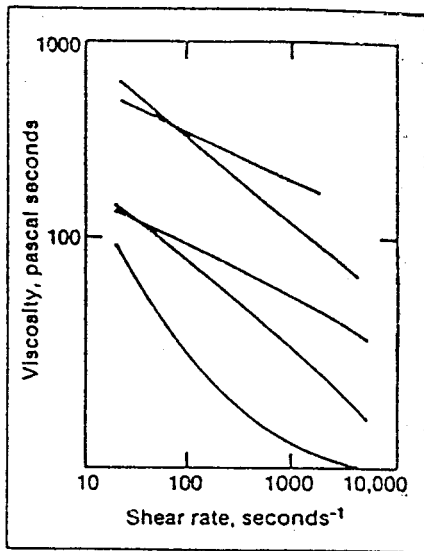


그림 11. The LCP-Nylon blends act like shear-thinning fluids.

점성도의 변화를 주는 것으로 풀이된다(그림 9 참조). 대개 LCP를 포함하는 블렌드의 점성도 감소는 용융상태에서 윤회작용을 하는 LCP가 신장된 섬유상을 유지하여 일어난다. 그러나 본 경우에는 압출된 부분을 SEM으로 확인한 결과 LCP상이 전혀 신장된 모습을 보이지 못했음에도 불구하고 블렌드들의 점성도는 매트릭스 고분자 보다 더 낮아짐을 관찰하였다(그림 10 참조).

3.1.3 전단속도 효과

여러 논문^{21, 22, 34, 35}으로부터, TLCP를 포함하는 블렌드에는 전단속도가 증가함에 따라 전단 점성도가 감소하는 shear thinning 특성(그림 11 참조)이 있음이 확인되었고 LCP 농도 증가에 따라 점성도가 점차 감소되며, 또 낮은 LCP농도에서는 die swell의 감소도 확인하였다.

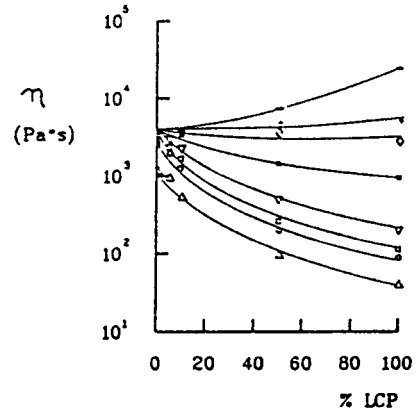


그림 12. Viscosity vs. LCP percentage at $T=240^{\circ}\text{C}$ at different shear rates : (—) $\dot{\gamma}=10^2 \text{ s}^{-1}$, (+) $\dot{\gamma}=1.7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, ($\diamond$) $\dot{\gamma}=3.1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, (*) $\dot{\gamma}=1 \text{ s}^{-1}$, (∇) $\dot{\gamma}=12 \text{ s}^{-1}$, ($\square$) $\dot{\gamma}=57 \text{ s}^{-1}$, ($\circ$) $\dot{\gamma}=130 \text{ s}^{-1}$, ($\triangle$) $\dot{\gamma}=700 \text{ s}^{-1}$.

Nobile 등²²에 의하면 40PET/60PHB를 PC와 블렌딩하였을때 일정온도와 전단 속도 아래에서 LCP를 5% 첨가시 점성도가 30% 감소되고, 10%의 LCP농도때는 거의 50%의 점성도 감소를 관찰할 수 있었다. 이는 PC의 흐름성질이 LCP 농도에 따라 큰 영향을 받음을 알 수가 있다. 그러나 전단속도를 변화시키면 좀더 복잡해지는데, 즉 240°C 에서 전단속도를 높이면 LCP 농도 증가에 따라 η^* 가 감소하지만 낮은 전단속도인 $0.3/\text{s}$ 이하에서는 오히려 LCP 증가에 따라 η^* 증가함을 보고하였다(그림 12 참조). 그러나 조금 높은 260°C 에서는 전단속도에 무관하게 LCP 농도의 증가에 따라 점성도가 감소함을 보고하였다. Weiss 등¹⁰도 낮은 온도에서 PS를 매트릭스 고분자로 사용하였을때 블렌드의 점성도는 낮은 전단속도와 진동수에서 오히려 순수 PS보다 steady shear와 dynamic 점성도의 증가를 관찰하였다. 이런 낮은 전단속도에서는 LCP가 매트릭스 고분자 속에서 아직 배향되지 못한 droplet 모양을 그대로 유지하게 하며, 이로인해 상분리가 일어난 LCP domain들이 tumbling이나, rotation 등에 의한 에너지 분산을 크게 하여 결국 점성도가 증가한다고 생각된다. 그러나 역시 높은 전단 속도에서는 Nobile 등과 마찬가지로 LCP 증가에 따른 점성도의 감소를 확인하였다. 여기에서 지적하고 싶은 것은 낮은 전단속도 조건의 값들은 주로 cone and plate 레오메타를 이용해서 얻는데 이 경우의 블렌드는 오직 전단흐름만을 받는다. 이런 조건에서의 LCP domain의 배향은 단지 두 유동체 사이에서 일어날 수 있는 단순 전단흐름에만 의존하므로 점성도 감소에 별로 영향을 미치지 못한다. 그러나 모세관 타입의 경우는 높은 전단속도에서 모세관 입구에 생기는 extensional flow에 의해 LCP domain들이 흐름 방향으로 배향을 하게 되어 점성도 감소에 큰 효과를 주게 된다. 이런 차이는 그림 5와 13에서 확인할 수 있다.

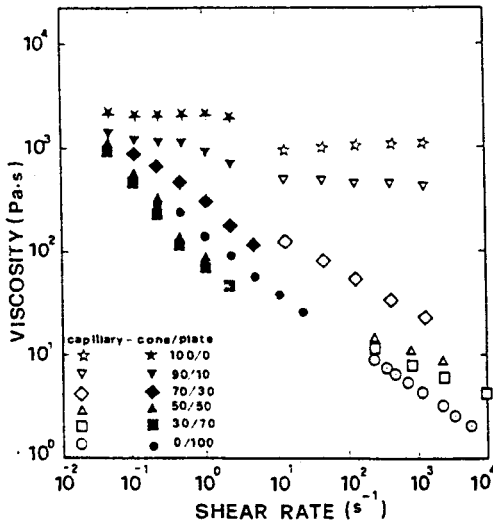


그림 13. Viscosity vs. shear rate for PC-40PET/60PHB blends.

3.2 기계적 성질

열가소성 고분자를 매트릭스로 사용할 경우 TLCP는 “processing aid” 외에도 매트릭스 고분자에 강화 효과를 가지게 하여 블렌드의 기계적 성질을 증가시키는 결과를 가져온다. 이런 결과는 여러 연구에 의해 증명되었는데 우선 Kiss 등¹²은 각각 조성이 다른 Vectra A를 PES와 블렌딩하여 기계적 성질의 변화를 발표하였다. 모든 조성에서 인장강도(TS)와 모듈러스(MD)는 큰 증가를 보였다(표 3 참조). 또 Isayev 등⁸도 그의 연구에서 PC와 블렌딩한 Vectra A 농도에 따라 전체적인 기계적 성질의 증가를 보고하고 있다. 또 블렌딩하지 않은 순수 고분자들은 전단속도에 무관하였으나 블렌딩한 물질은 전단속도에 따라 기계적 성질이 크게 변화하는 것을 관찰하였다(표 3 참조). 견고한 코폴리에스테르, 아미드와 PC의 블렌드에서도 역시 LCP 양이 증가함에 따라 탄성 MD와 TS는 증가하였으며, 가공성도 현저히 향상되었다.⁴⁰

대체로 섞임성이 좋은 고분자의 블렌드들은 두 고분자 사이에서 생기는 특별한 인력으로 해서 블렌딩될 때 부피의 감소나, 자유 부피의 손실 등으로 rule of mixture식

$$M = V_1 M_1 + V_2 M_2$$

M : 블렌드의 MD 또는 TS

V_1 & V_2 : 각 고분자의 부피분율

M_1 & M_2 : 각 고분자의 MD 또는 TS

에서 예측하는 값보다 더 높은 MD 나 TS값을 가지게 된다. 그러나 이와는 달리 부분적으로 섞이거나, 잘 섞이지는 않지만 상용성이 약간 있는 블렌드의 경우는 적당한 상의 분산이나 섞임조건 아래에서 가끔씩 rule of mixture 식에 거의 맞는 기계적 성질을 나타내기도 한다. 이런 결과는

표 3. Extruded Strands of PES and 70PES/30LCP Blends

Material	Shear rate (1/s)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Tensile modulus (GPa)
PES	30	64.3	74.7	2.52
PES	240	68.9	96.6	2.60
PES	1150	71.0	129	2.41
PES/LCP polyester A	30	115.8	5.9	4.16
PES/LCP polyester A	240	126.9	6.5	4.23
PES/LCP polyester A	1150	153.7	5.8	4.74
PES/LCP polyester B	120	164.1	3.6	5.79
PES/LCP polyester B	450	126.2	4.1	5.17
PES/LCP polyesteramide	900	96.5	3.12	4.48
PES/LCP polyesteramide	45	144.1	1.4	7.17
PES/LCP polyesteramide	450	139.9	1.9	11.8

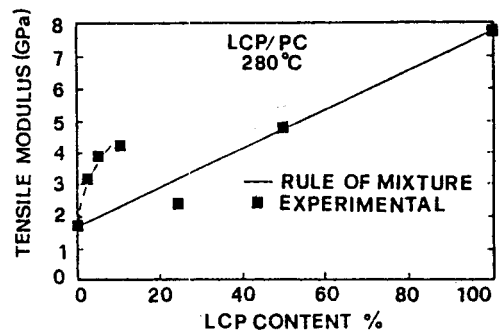


그림 14. Elastic modulus vs. LCP content for PC-Vectra A blends.

Malik 등⁹에 의해 확인되었다. 그림 14는 280°C에서 LCP 농도에 따른 블렌드의 인장 MD 변화값을 나타내었다. LCP 농도가 10%까지는 순수 PC에 비해서 100~300% 이상의 기계적 성질을 나타내지만 그이상의 LCP농도에서는 더이상의 증가되지 못하고 rule of mixture로 예측한 값에 거의 일치하게 된다. 이는 LCP가 자체강화 물질로 작용하는 일정한 농도 한계점이 있음을 보여주며, 이런 현상으로 두 고분자가 부분적인 섞임성이 있음도 알게 되었다. 이와 비슷하게 Ultrax 4002와 PSF의 공중합체를 매트릭스로 하고 Ultrax 4002와 블렌딩 하였을때,⁴¹ 파단시신장(EB)은 LCP가 60~80%일 때 최저값을 나타내었다. 그러나 MD와 TS는 3% 때 급격히 증가하였다가 LCP가 20~30%일 때 약간의 감소가 있은후 80% 이상에서 최고치를 나타내었다(그림 15 참조). 이는 LCP가 높은 농도에서도 동침현상이 없고, 매트릭스에 대해서 보다 균일한 LCP의 분산이 가능하기 때문으로 생각된다. 반대로 섞임성이 좋지않은 고분자 블렌드들은 나쁜 adhesion 때문에 각각의 상을 형성하며 섞임으로 예측할 수 있는 값보다 오히려 낮은 기계적 성질을 보여주었다. Zhuang 등²¹은 40 PET/60PHB를 이용하여 PC, PS 그리고 PET 등과 블렌딩을 하였는데 모든 블렌드들의 인장모듈러스는 LCP양에

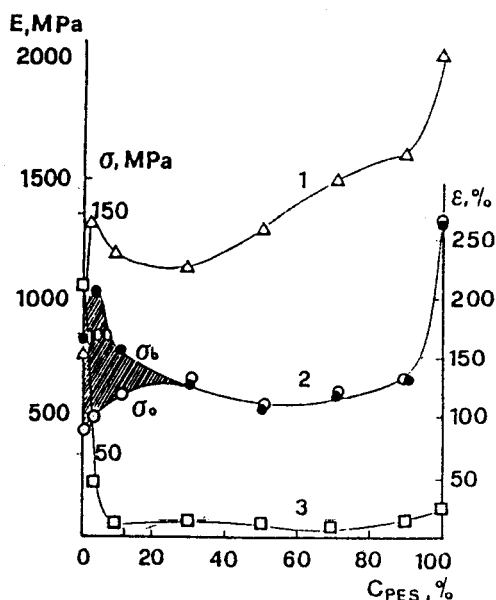


그림 15. Elastic modulus (1), tenacity (2) and elongation at break (3) of blends of PSPH/PES vs. PES content.

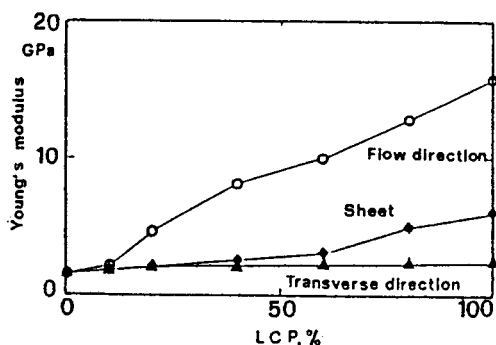


그림 16. Elastic modulus vs. LCP content for PC-Vectra B blends.

따라 증가하였으나 반대로 PS는 오히려 매우 낮아짐을 관찰하였다. 이는 PS가 LCP와 섞이지 못하며 고루 분산되지 못함으로 생각되며, Weiss 등¹⁰의 연구에서도 이를 지적하고 있다. 그러나 EB는 LCP농도 증가에 따라 모든 조성에 서 감소하였다.

Vectra B와 PC의 블렌드를 흐름방향과 그의 transverse 방향으로 얻은 시료 및 등방성을 갖는 상태에서 압출성형 시킨 시료에 대해 기계적 성질이 보고 되었다.⁴⁰ 흐름방향에서 얻은 시료는 LCP양에 따라 MD와 TS가 모두 증가하지만 transverse 방향에서 얻은 시료의 경우는 LCP의 양이 증가하면 MD는 약간 증가하지만 TS는 오히려 감소한다 (그림 16과 17 참조). 이는 Vectra B 입자들이 가공도중 흐름 방향으로 길어지고 신장되어 강화효과를 가지지만 transverse 방향으로로는 오히려 기계적 작용을 줄이는 요인

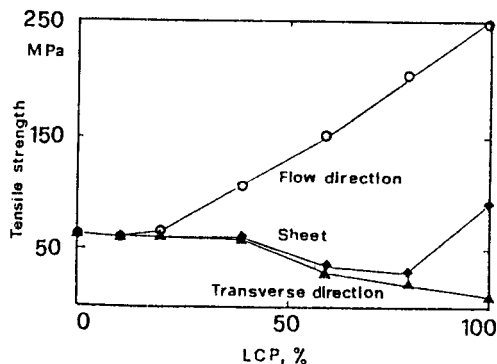


그림 17. Tensile strength vs. LCP content for PC-Vectra B blends.

으로 작용하게 되는 듯 하다. 또 흐름방향으로 압출된 시료의 LCP 조성 변화에 따른 모듈러스는 rule of mixture에 거의 맞는 직선상의 값을 나타내지만 매우 낮은 LCP 조성에서는 예외로 나타났다. 또한 LCP가 20% 이하에서는 TS나 MD가 거의 일정하여 변화하지 않는 것으로 나타났다. 이 사실로부터 블렌드들의 기계적 성질은 LCP농도에 의존함을 알 수 있었으며, LCP가 좋은 배향이나 분산을 가져서 높은 강화효과를 가지기 위해서는 LCP의 농도가 약 10내지 20% 이상임을 알 수 있었다.

유연격자를 포함하는 반 강직한 액정 코폴리에스테르와 PC의 블렌드에서⁴² 메틸렌기를 포함한 LCP 농도를 증가하면 torque와 흐름 속도가 상당히 감소하였지만, 이것을 흐름 방향과 transverse 방향으로 절단한 시료에서는 탄성 MD는 큰 변화가 없었고, TS나 EB도 약간 감소하였을 뿐 큰 차이가 없었다. 이는 전단흐름에서 메틸렌 유연격자가 배향을 잘하지 못하는 데서 기인하는 듯 하다. 그러나 이와는 달리 PC와 Vectra B의 경우는 LCP 증가에 따라 EB가 큰 차이를 나타내는데 이는 Vectra B가 어느정도 배향이 가능하며 또 다른 이유는, 반 강직한 액정 코폴리에스테르의 주사슬에 있는 유연격자들이 서로 약간의 상용성을 증가시켜 주기 때문으로 생각한다. 이런 결과는 유연격자를 포함하는 LCP와 폴리프로필렌의 블렌드에서도 확인할 수 있었다.⁴³

4. 방사와 물포로지

모세관 레오메타 속에서 방사되는 동안, TLCP는 모세관 입구에서 생기는 extensional force에 의해 elongational flow를 하여, 방사되는 방향으로 효과적인 배향을 하게 된다. 이런 LCP의 특성은 미세점유상의 액정 고분자 물질을 만들거나 높은 기계적인 성질을 나타내게 된다.

4.1 Draw Ratio(DR)와 LCP 농도에 따른 기계적 성질
Kohli 등¹⁴은 PC와 Vectra RD500 블렌드에서 DR 증가

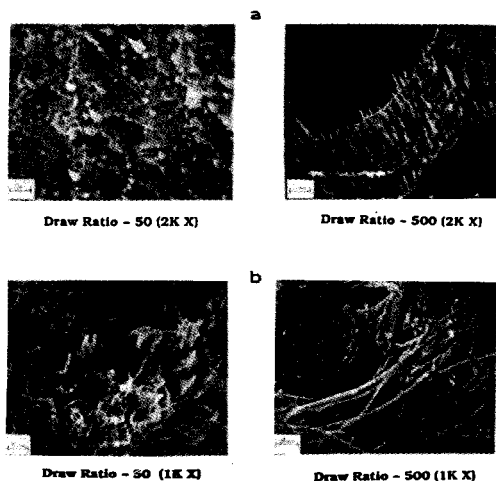


그림 18. Effect of drawing on the morphology of (a) 90PC-10LCP blend and (b) 40PC-60LCP blend.

에 따라 MD의 증가를 보고하였으며, LCP 농도가 10%일 때 보다 60%일 때 더 나은 MD 값을 보고하였다. 이런 결과는 DR 증가에 따라 높은 농도의 LCP가 분산된 구형 상태에서 미세 섬유상으로 바뀌기 때문이다(그림 18 참조).

Nobile 등²²은 같은 매트릭스를 이용하여 LCP(40PET/60PHB)가 10% 농도일때, 220°C와 260°C에서 폴리블렌드를 방사하였다. 260°C에서는 인장 MD의 증가가 없었지만 방사온도가 낮은 220°C에서는 순수 PC보다 약 50%의 인장 MD의 증가가 있었음을 발표하였고, LCP가 강화효과를 보여주는 섬유상 형태를 SEM으로 확인하였다. 또 높은 온도(260°C)에서 방사할때는 LCP와 PC의 점성도가 너무 낮아져서 LCP drop들이 알맞게 신장되지 못하여 좋은 강화효과를 주지 못한다고 하였다. 그러나 같은 온도에서 50% LCP 농도를 사용한 경우에는 10% 사용때와는 달리 같은 260°C에서도 LCP domain들이 충분히 신장된 섬유형태를 관찰하였으며, MD값도 순수 PC에 비해 약 3배 이상 증가하였음을 보고하였다. 이렇게 높은 LCP농도에서도 인장 MD가 큰 증가를 하는 이유는 많은 LCP들이 뭉쳐져 다발 형태의 섬유상을 형성하기 때문으로 생각된다(그림 19).

유연격자를 가지는 주사슬 LCP와 PS를 블렌딩하여 방사할때 높은 DR에서는 LCP농도가 기계적인 성질과 비례한다.¹⁰ 유연격자를 가진 LCP가 낮은 기계적 성질을 나타내에도 불구하고 MD와 TS가 증가하는 것은 역시 LCP가 미세한 섬유상을 형성하기 때문으로 생각된다.

Crevecœur 등³⁶은 PS와 Vectra A의 블렌드와 PS와 Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether(PPE)의 공중합체(PS/PPE)와 Vectra B의 블렌드에 대해 DR과 LCP 농도 증가에 따른 기계적 성질을 조사하였다. 우선 PS와 Vectra

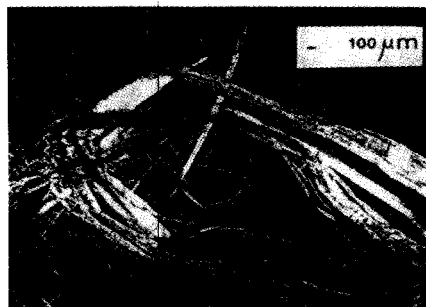


그림 19. Optical micrograph of PC-50LCP fiber drawn at T=260°C.

A에서는 각각 10%와 25%의 LCP 농도에서 MD가 어느 정도 증가한 후 더 이상 증가하지 못하였다. 이는 TLCP의 신장이나 배향정도가 최고치에 도달하였음을 뜻하는데, 이때는 더 이상의 DR 증가로도 기계적 성질의 증가효과는 볼 수 없었다. Chung 등⁴⁴은 Herman의 orientation factor (f)와 Vectra A의 인장 MD의 관계를 이용하여 PS와 Vectra A의 블렌드에서 Vectra A가 $f \approx 0.93$ 의 높은 배향성을 확인하였다. 또한 70PPE/30PS와 Vectra B 블렌드에서는 LCP 증가에 따라 탄성 MD가 현저하게 증가되지만 DR에는 약간의 영향만 받음을 알았다. 이는 LCP 입자들의 배향이 연신과정에서 보다는 주로 spinneret에서 생기는 convergent flow 때문으로 생각되는데 이런 섬유에서 관찰되는 LCP섬유상은 주로 매우 높은 aspect ratio와 좋은 interfacial adhesion을 가지며 rule of mixture에도 잘맞는 기계적 특성을 지닌다.

Nylon 6와 Vectra B의 블렌딩⁴⁵에서 TLCP의 양을 증가시키거나 DR을 증가시키면 탄성 MD가 큰 값을 보이는데, DR을 1~100까지 증가시킬때 Vectra B를 20% 포함하는 블렌드의 모듈러스는 순수한 Nylon 6보다 3배 이상 증가한다. 이는 낮은 DR에서는 LCP가 droplet-like 구조로 존재하지만, DR이 40이상 일때는 섬유상으로 변하기 때문이다. 이와같이 LCP의 형태 변화로 인한 모듈러스의 증가는 PC-Vectra RD500에서도 확인되었다.¹⁴ 여기에서도 LCP가 droplet 구조가 되면 기계적 성질에 거의 영향을 주지 않으나 연신된 LCP가 섬유상이 되면 MD가 증가한다. 예로 LCP가 20%일때 DR을 최대로 하면 모듈러스는 약 3배 증가한다. 또 Duta 등⁴⁶도 HNA, HBA, 히드로퀴논(HQ)과 TA 등을 이용한 LCP와 PC의 블렌드에서 DR을 1에서 1000까지 변화시키기에 따라 MD가 직선적으로 변화함을 보고하였다(그림 20). 결국 블렌드의 모듈러스는 DR에 따라 크게 의존하기 때문에 최대 모듈러스 값을 얻기 위해서는 최대의 DR을 필요로 하게 된다. 그러나 최대값의 모듈러스를 얻기위해 유지되는 연신 tension, 연신온도나 DR, 그리고 충전제로 사용되는 LCP농도 등은 서로 상반되는 관계가 발표되기도 했다.

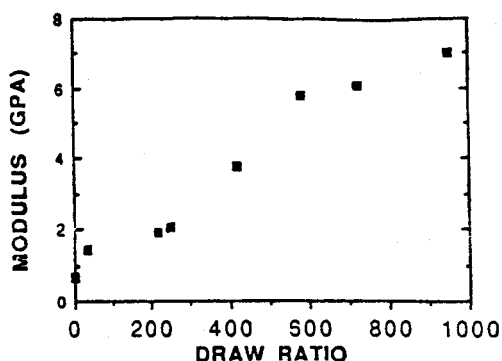


그림 20. Effect of draw ratio(DR) on the tensile moduli of 80PC-20LCP blend.

Poly(phenylene sulfide)(PPS)와 여러가지 LC 공중합체의 블렌드에서 Ramanathan 등⁴⁷은 블렌드에 포함된 LCP domain이 가지는 섬유상 혹은 droplet 등의 모양들은 LCP농도에만 의존하며 DR에는 무관함을 발표하였다. 이와 비슷하게 Acierno 등³⁵도 Ultem 1000과 TLCP의 블렌드에서 LCP 양의 증가는 비록 방사되는 과정에서 약간의 문제를 일으키기는 하지만, 결과적으로 MD값을 증가시키는데 큰 영향을 주었으나 DR은 별 효과가 없음을 지적하였다. 그밖에 여러연구자들에 의해서 LCP 농도가 기계적 성질에 미치는 영향이 보고되었다.^{8, 9, 15, 21, 22, 48~50}

이상의 연구결과들을 보면 블렌드의 기계적 성질을 증가시키기 위해서는 적당한 가공온도와 DR 조건하에서 LCP 입자들을 섬유상으로 유지시켜야 한다. 이상태에서는 점성도가 낮아지므로 가공에도 유리함은 물론이다. 참고로 LCP 입자들이 섬유상을 유지하기 위해서는 이미 설명한대로 DR과 LCP의 농도, 방사온도에 의해서도 영향을 받지만 매트릭스 고분자의 점성도 보다는 충전제로 사용되는 LCP의 점성도가 낮아야 되며, 두상의 고체화(solidification) 현상도 비슷해야 할 것이다.

4.2 Interfacial Adhesion

대부분의 열가소성 고분자와 TLCP는 잘 섞이지 못하지만 두가지 상, 즉 매트릭스와 TLCP 사이의 adhesion이 증가하면 기계적 성질에 큰 변화를 주게 된다. 그들 사이의 interfacial adhesion을 높이기 위해서는 특히 긴 유연격자를 주사슬에 포함하는 LCP를 사용하는 방법이 고려되었다. 예로써, terephthaloyl chloride와 4,4'-dihydroxy-1,10-diphenoxy decane 등을 이용한 TLCP를 PC와 블렌딩하면 부분적 섞임이 가능하여 좋은 adhesion을 보여 주었다.⁵¹ 낮은 DR에서 인장 MD와 최종강도는 조성에 따라 직선적으로 증가하였으며 높은 DR에서는 급격히 증가함을 알았다. 이는 SEM을 통해서도 확인이 가능하였는데, DR이 증가하면 LCP domain들은 막대모양으로 변하였으며, LCP 함량과 DR이 증가함에 따라 섬유의 직경은 감소하여

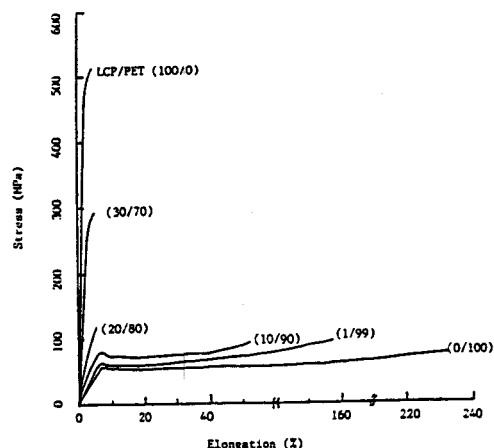


그림 21. Stress-strain curves of blend fibers(draw ratio 8).

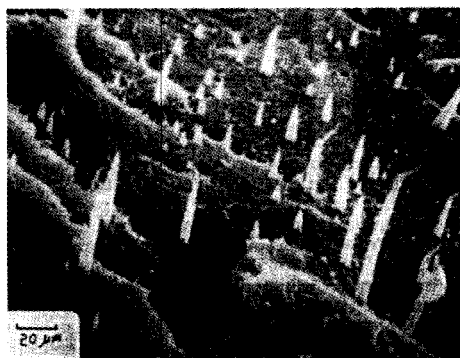


그림 22. Microphotographs of extruded samples of a blend containing 4.53% LCP.

큰값의 aspect ratio(L/D)를 가지게 되었다. 이런 현상은 LCP와 매트릭스 PC 사이에 좋은 adhesion이 있게하여 LCP droplet를 섬유상 형태로 쉽게 변하게 한다. 또 유연격자를 가지는 TLCP를 PET와 블렌딩하여 DR=8일때 LCP 조성에 따른 각 섬유의 용력-변형곡선을 그림 21에 나타내었다.⁵² LCP가 20% 이상에서 항복점이 없어지면서 강도와 MD가 크게 증가 되었다. 이런 증가는 두 고분자 사이의 강한 interfacial adhesion과 LCP가 형성하는 섬유상 구조에 기인한다.

La Mantia 등^{40, 42}은 PC 매트릭스 고분자에 강직한 구조의 LCP와 반강직한 구조의 LCP를 각각 사용하였을 경우 나타나는 기계적 성질과 방사능력을 조사하였는데, 반강직 구조의 LCP를 사용하였을때는 강직한 LCP인 Vectra B를 사용하였을때 보다 방사능력이나 인장강도가 모두 우수함을 보고하였다. 이는 유연격자를 포함하는 TLCP가 강직한 Vectra B 보다 PC에 대해서 더 큰 adhesion을 가지기 때문으로 풀이된다. 또 Weiss 등¹⁰도 PS와 유연격자인 4,

4'-dihydroxy- α , α' -dimethylbenzalanine을 이용한 폴리알킬을 LCP로 사용하여 10% LCP 농도일때 순수 PS 보다 약 40% 이상의 인장 MD증가를 관찰하였다. 그러나 DSC 결과에 의하면 PS와 LCP는 잘 섞이지 않았으며, 또한 SEM의 결과로도, LCP가 PS상에 뿔어져 나온 형태를 가지고 있어서(그림 22 참조) adhesion은 거의 없음에도 불구하고 기계적 성질이 증가했음은 단지 LCP가 미세한 섬유상을 가지기 때문으로 생각된다. 이는 Kiss에 의해서도 확인되었다.¹² 그는 PES와 Poly(chlorotrifluoroethylene) (Aclon)을 LCP와 블렌딩하여 interfacial adhesion의 정도를 발표하였다. 그림 23에서 매트릭스 고분자로 부터 LCP가 뿔어나온 형태를 볼 수 있는데, 이는 interfacial adhesion이 매우 나쁨을 뜻한다. 그러나 Aclon의 경우는 비록 LCP가 매트릭스 고분자와 잘 섞이지는 않지만 마치 PVC와 Polycaprolacton의 관계에서 처럼 Aclon의 염소와 탄소 결합이 LCP의 카르보닐 결합과 친화력을 가지게 되어 LCP와 매트릭스의 adhesion이 매우 좋음을 알 수 있었다(그림 24).

4.3 물포로지

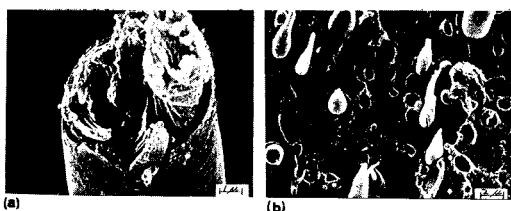


그림 23. Fracture surface of extruded strand of PES-30LCP polyester : (a) $\times 11,000$, showing structure of LCP domain ; (b) $\times 5,000$, showing poor adhesion to matrix.

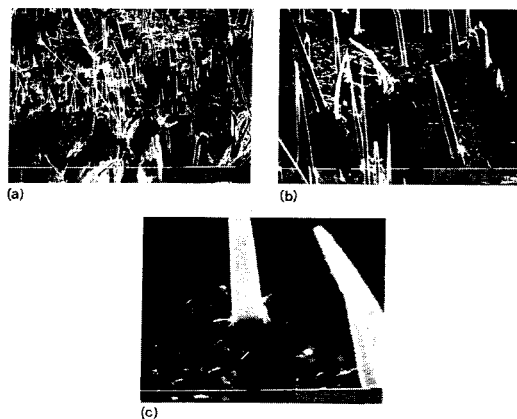


그림 24. Fracture surface of extruded strand of Aclon fluoropolymer-30LCP polyester, showing excellent adhesion to matrix : (a) $\times 200$; (b) $\times 1,000$; (c) $\times 5,000$.

매트릭스에 분산되는 LCP상의 크기나 모양 또는 분산되는 정도 등은 블렌드를 이루는 각 고분자의 조성이나 온도, DR 또는 매트릭스 고분자가 가지는 유연학적 성질에 따라 달라질 수 있다.

40PET/60PHB와 PC 블렌드를 이용하여 capillary rheometer의 L/D와 전단속도를 모두 같은 조건에서 방사하였을 때²² LCP의 농도가 5%와 10%일때는 약 $1\mu\text{m}$ 직경의 spheroidal droplet들이 관찰되었지만 50%일 때는 비록 균일하지는 않았지만 적어도 spheroidal droplet은 생기지 않았고(그림 25 참조), 일부분에서는 마치 연신된 LCP 섬유상과 비슷한 구조가 관찰되었다. LCP농도가 낮을때는(10% 이하) 작은 방울모양의 LCP가 모세관을 통과할때 압력을 받아서 신장되지만 die의 출구에서 생기는 탄성으로 해서 다시 원래의 모양으로 다시 돌아가게 된다.



그림 25. SEM of PC-50LCP extruded with $L/D=40$, $\gamma=120\text{s}^{-1}$ at $T=260^\circ\text{C}$; different views and different magnifications(a. b. and c.).

이런 결과는 결국 블렌드의 점성도 감소를 작게한다. 그러나 LCP농도가 50%일때는 뭉쳐진 액정들이 모세관 속에서 섬유상 구조를 가지도록 신장되며, die를 통과한 후에도 원래 상태로 돌아가기가 쉽지 않으므로 결국 높은 LCP 농도는 블렌드의 점성도 감소를 크게하는 원인으로 작용한다. 그러나 이와 반대로 LCP를 Vectra A로 사용하였을때는⁹ LCP의 농도가 2.5%에서 10%로 증가할수록 매트릭스 고분자에서 발견되는 LCP는 높은 분산도를 가졌고, 두 고분자 사이의 결합이나 adhesion도 높았음을 알 수 있었다. 또 순수 LCP가 가진 직경 5 μ m의 섬유모양도 그대로 유지함을 알 수 있었지만, LCP가 25% 일때는 오히려 두 고분자 사이에 나쁜 wetting과 고르지 못한 분산, 그리고 직경 50~70 μ m의 빈구멍들이 관찰되었다. 아울러 나쁜 wetting과 분산도로 인해 기계적인 성질이 감소하였음도 확인하였다.

Kohli 등¹⁴은 90% PC와 10% Vectra RD 500의 블렌드에서 미세섬유상 형성에 미치는 DR효과를 연구하였다. 낮은 DR=50에서 LCP는 약간 신장되지만 DR=500으로 증가하면 연신 방향으로 배향된 잘 발달된 미세섬유상의 LCP를 관찰하였다. 또한 LCP가 10% 보다는 60%농도일 때가 더 발달된 LCP 구조를 관찰하였다(그림 18 참조).

Dutta 등⁴⁶도 Vectra RD500을 PC와 블렌딩하여 DR을 1~1000까지 증가시켰을때 분산된 LCP domain들의 배향과 섬유상 형태를 크게 증가시키는 물론 MD도 증가함을 알 수 있었다. 또 Domain속의 LCP사슬들이 흐름방향으로 잘 배향함도 확인하였다. 결국 매트릭스 고분자 속의 LCP domain들의 배향에 따른 여러가지 형태는 기계적 성질과 밀접한 관계가 있음을 확인하였다.

섬유의 형태는 모세관 속의 전단속도에 의해서도 변화되는데, 80%PC-20% Vectra RD 500을 단순히 전단속도만 변화시킬 때는 블렌드 속에 포함된 LCP에 미치는 변형이나 배향효과가 그리 크지 못하다. 또 전단속도를 높인다고 해도 domain의 크기만 작아질 뿐이다. 그러나 전단속도를 모세관 aspect ratio(L/D)와 관련지으면 큰 변화를 볼 수 있다.¹⁴ Capillary rheometer 입구에서는 LCP가 섬유상으로 신장되지만, 모세관 속에서는 고분자가 가지는 탄성때문에 섬유상의 LCP는 다시 구형상태로 돌아가려고 한다. 따라서 높은값의 L/D와 낮은 전단속도에서는 LCP domain들이 구형을 유지하게 되지만, 반대로 모세관 입구에서 생기는 converging flow를 이용하여 LCP가 섬유상을 유지하도록 전단속도를 빠르게 하고, 모세관속에서는 원래의 구형으로 변화하지 못하도록 L/D를 가능한 작게 한다면 효과적인 LCP의 미세섬유상을 얻을 수 있을 것이다. 이와 같은 차이는 그림 26으로부터 알 수 있다. 그러나 이런 설명은 위에서 이미 언급한 Nobile 등의 연구결과(PC-40 PET/60PHB)와는 상반되는 것이다.

Skin-core형태는 TLCP를 이용한 대부분의 복합재료에

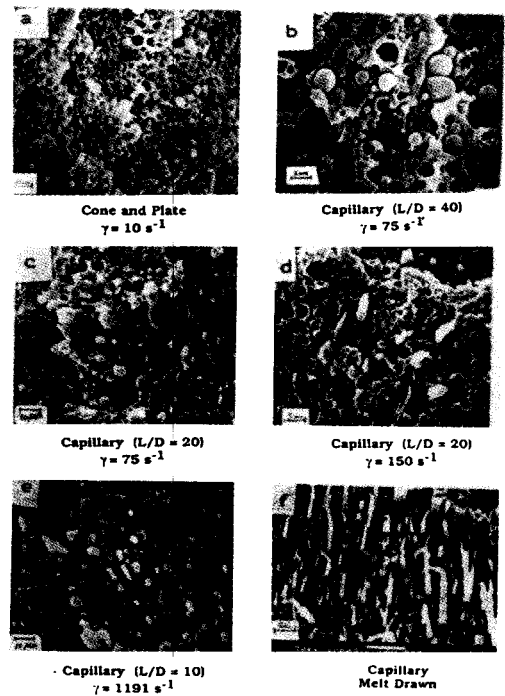


그림 26. Effect of deformation history on the morphology of an 80 PC-20LCP blend : (a) sheared in a cone and plate rheometer at 10 s⁻¹, (b) extruded in a capillary viscometer(L/D=40) at 75s⁻¹, (c) capillary(L/D=20) at 75s⁻¹, (d) capillary(L/D=20) at 150s⁻¹, (e) capillary(L/D=10) at 1191s⁻¹, (f) melt drawn from capillary exit.

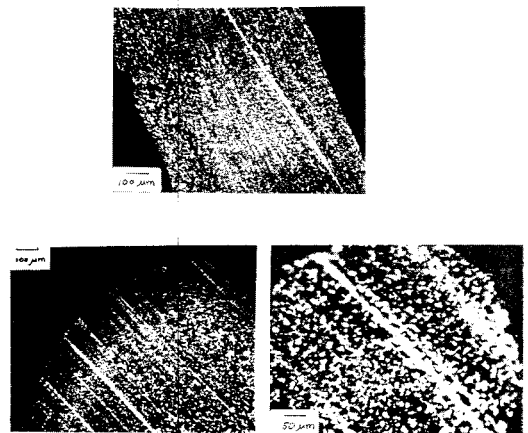


그림 27. Microphotographs of extruded samples of a blend containing 4.53% LCP : (a) extruded at 1963s⁻¹, cut parallel to the flow direction ; (b) extruded at 1963s⁻¹, cut perpendicular to the flow direction ; (c) extruded at 7.5s⁻¹, cut perpendicular to the flow direction.

서는 흔히 관찰이 되며, 압출물이나 사출된 물질의 성질을 조사하는데 대단히 중요하다. 대체로 압출이나 사출시

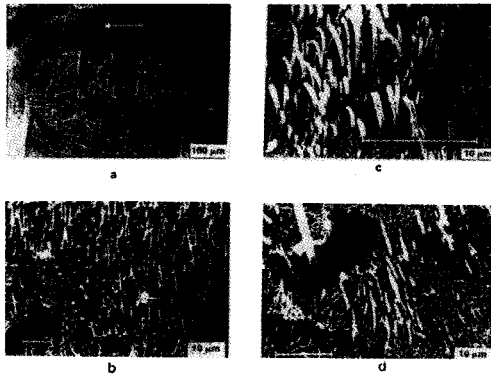


그림 28. Scanning electron micrographs of as spun fibers. a) 10% Vectra A 950-90% PS, DR=18.6; b) 5% Vectra B 950-95% PPE/PS(70/30), DR=18.6; c) 10% Vectra B 950-90% PPE/PS(70/30), DR=38.2; d) 25% Vectra B 950-75% PPE/PS(70/30), DR=19.3.

skin부분의 LCP는 Core 부분보다 더 높은 배향성을 가진다. Baird 등³⁴은 Nylon66에 LCP로 Vectra A, 40PET/60 PHB 그리고 20PET/80PHB 등을 블렌드하여 skin-core 형태를 조사하였다. 역시 모든 조성의 블렌드에서 LCP 섬유상은 core 보다는 skin 부분에서 관찰되었다. 그러나 이는 전단속도에 따라 변하기도 하는데 Weiss 등¹⁰은 4,4'-dihydroxy- α , α' -dimethylbenzalanine 구조를 이용한 LCP를 PC에 블렌드하면 낮은 전단속도에서는 LCP섬유상이 PS 매트릭스에 고루 퍼져 있으나(그림 27(c) 참조), 높은 압출속도에서는 Baird의 연구와는 반대로 skin 보다 core 부분에 더 많은 LCP의 미세섬유상을 발견할 수 있었다(그림 27(a)와 (b) 참조). 이는 압출시 전단속도의 증가로 해서 LCP가 모세관의 바깥부분에서 관 내부중심으로 밀려들어 오는 가능성이 커짐으로 설명된다. 이는 Chung 등^{32, 44}에 의해서도 확인된 바 있다. 그러나 Crevecoeur 등³⁶에 의해 연구된 PS-Vectra A와 70PPE/30PS-Vectra B의 블렌드에서는 압출속도보다 높은 DR에서 모두 수백이상의 aspect ratio를 가지는 연속된 매우 긴 섬유상 형태가 관찰되었으며 TLCP가 skin과 core 영역에 무관하게 균일한 분포를 나타내었다(그림 28).

5. 결 론

지금까지 열방성 액정고분자(TLCP)와 열가소성 고분자를 블렌드하였을때 일어나는 가공상의 여러 문제점을 설명하였다.

대개의 TLCP는 매트릭스 고분자와 잘 섞이지 않았지만, 매트릭스 고분자의 선택, TLCP의 농도 등을 고려하거나 interfacial adhesion을 증가시키면 섞임성을 크게 할 수

있었다. 또 열처리 조건을 조절하면 같은 효과를 얻을 수 있는데, 이를 위해 trans-esterification 등의 화학반응을 이용할 수도 있다.

TLCP는 용융상태에서 높은 비등방성을 가질 수 있기 때문에 블렌드들의 용융점성도를 낮추어 processing aid로 작용할 뿐 아니라 높은 온도에서 가능한 분해반응을 최소화시켜 준다. 물론 이런 현상은 TLCP의 농도나 압출온도, 압출시 전단속도 변화 및 흐름형태의 변화에 따라 크게 달라질 수 있다. 온도의 경우, TLCP domain들의 배향이 용이한 안정된 비등방성 상태로 유지할 수 있는 용융상태에서는 점성도가 크게 감소하게 되며, 높은 전단 속도에서도 LCP의 농도 증가에 따른 점성도의 감소를 관찰할 수 있다. 이런 현상은 블렌드의 기계적 성질과 연관지어 설명할 수 있다. 대개 섞임성이 좋은 폴리블렌드들은 rule of mixture 식에서 예측한 값보다 더 높은 인장강도와 모듈러스 값을 보인다. 이런 결과는 draw ratio와 LCP농도의 증가에 따른 결과와 대체로 잘 일치하였다.

LCP가 좋은 배향이나 분산도를 가져 높은 강화 효과를 나타내기 위해서는 대략 LCP의 농도가 10내지 20% 이상임을 알 수 있었으나 예외의 경우도 확인할 수 있었다.

Skin-core 형태는 TLCP를 이용한 폴리블렌드에서 흔히 관찰되는데, 거의 모든 조성의 블렌드에서 LCP섬유상은 core보다는 skin 부분에서 보다 많이 볼 수 있었다. 이는 압출이나 방사시 모세관 속에서 받는 전단속도 차이 및 열전달이 쉽기 때문으로 풀이된다.

감사의 글 : 본 원고를 수정해 주시고 조언해 주신 고려대학교 화학과의 진정일 교수님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blend", Academic Press, New York (1978).
2. C. D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic Press, New York (1981).
3. K. G. Blizard and D. G. Baird, *Proc. Ann. Soc. Plast. Eng.*, **44**, 311 (1986).
4. M. Tagayanagi and T. Ogata, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B17**(4), 591 (1987).
5. W. -F. Hwang, D. R. Wiff, C. L. Benner, T. E. Helminiak, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B22**, 231 (1983).
6. S. Kenig, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 887 (1987).
7. S. Kenig, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1136 (1989).
8. A. I. Isayev and M. Modic, *Polym. Compos.*, **8**, 158 (1987).
9. T. M. Malik, P. J. Carreau, and N. Chapleau, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 600 (1989).
10. R. A. Weiss, W. Huh, and L. Nicolais, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 684 (1987).
11. D. G. Baird and T. Sun, "Liquid Crystalline Polymers", ACS Symp. Ser. 435, R. A. Weiss and C. K. Ober, Eds., Washing-

- ton ; pp.416-438, 1990.
12. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410 (1987).
 13. D. Beera, A. Siegman, and S. Kenig, *J. Mater. Lett.*, **7**, 1071 (1988).
 14. A. Kohli, N. Chung, and R. A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 573 (1989).
 15. A. Siegman, A. Dagan, and S. Kenig, *Polymer*, **26**, 1325 (1985).
 16. B. Y. Shin and I. J. Chung, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 22 (1990).
 17. F. P. La Mantia, A. Valenza, M. Paci, and P. L. Magagnini, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 7 (1990).
 18. M. Kimura and R. S. Porter, *J. Polym. sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1697 (1984).
 19. A. Golovoy, M. Kozlowski, and M. Narkis, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 854 (1992).
 20. A. Mehta and A. I. Isayev, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 963 (1991).
 21. P. Zhuang, T. Kyu, and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1095 (1988).
 22. M. R. Nobile, E. Amendala, L. Nicolais, D. Acierno, and C. Carfana, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 244 (1989).
 23. M. Pracella, D. Dainelli, G. Galli, and E. Chiellini, *Macromol. Chem.*, **187**, 2387 (1986).
 24. M. Kimura, G. Salee, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 367 (1983).
 25. M. Kimura, G. Salee, and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1629 (1984).
 26. L. M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4081 (1985).
 27. M. Paci, C. Barone, and P. Magagnini, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1595 (1987).
 28. R. S. porter, J. M. Jorna, M. Kimura, C. R. Desper, and E. R. George, *Polym. Ed.*, **25**, 1595 (1987).
 29. R. Kosfeld, M. Hess, and K. Friedrich, *Mater. Chem. Phys.*, **18**, 93 (1987).
 30. Z. Zhou, X. Wu, and M. Yu, th Europhys. Conf. Macromol. Phys., **11C**, 82 (1987).
 31. A. M. Sukhadia, D. Done, and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 519 (1990).
 32. T. Chung, *Plast. Eng.*, **43**, 39 (1987).
 33. F.N. Cogswell, B. P. Griffin, and J. B. Rose, *U. S. Patent*, 4,386, 174 (1983), 4,433,083 (1984), 4,438,236 (1984).
 34. K. G. Blizard and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653 (1987).
 35. D. Acierno, E. Amendala, C. Carfagna, L. Nicolais, and R. Nobile, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **15**, 533 (1987).
 36. G. Crevecœur and G. Groeninckx, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 532 (1990).
 37. S. Swamingthan and A. I. Isayev, *Proc. ACS Div. of Polym. Mater.*, **57**, 330 (1987).
 38. S. G. James, A. M. Donald, and W. A. Macdonald, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **153**, 491 (1987).
 39. L. Lorenzo, S. K. Ahujia, and H. Chang, *Proc. SPE ANTEC*, pp.488-490, 1987.
 40. A. Valenza, F. P. La Montia, M. Paci, and P. L. Magagnini, *Int. Polym. Proc.*, **6**(3), 247 (1991).
 41. V. G. Kulichikin, O. V. Vasil'eva, I. A. Litvinov, E. M. Antipov, I. L. Parsamyan, and N. A. Plate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 363 (1991).
 42. F. P. La Mantia, P. L. Magagnini, and U. Pedretti, *Polym. Networks and Blends*, **2**(1), 13 (1992).
 43. Y. Yongcheng, F. P. La Mantia, A. Valenza, V. Citta, U. Pedretti, and A. Roggero, *Eur. Polym. J.*, **27**, 723 (1991).
 44. Y. S. Chung, *J. Polym. Sci.*, **B26**, 1549 (1988).
 45. F. P. La Mantia and A. Valenza, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **38**, 183 (1990).
 46. D. Dutta, H. Fruitwala, A. Kohli, and R. A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1005 (1990).
 47. R. Ramanathan, K. Blizard, and D. Baird, *SPE ANTEC Tech. Papers*, **34**, 1123 (1988).
 48. J. -H. Chang, B. -W. Jo, and J.-I. Jin, unpublished work.
 49. J. -H. Chang S. -M. Lee, and B. -W. Jo, unpublished work.
 50. C. U. Ko and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci.*, **37**, 3063 (1989).
 51. B. Y. Shin and I. J. Chung, *Polymer J.*, **21**, 851 (1989).
 52. B. Y. Shin and I. J. Chung, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 13 (1990).