

액정성 폴리에스테르와 폴리카보네이트의 블렌드에 관한 연구

주 무 성 · 서 문 호 · 이 석 현*

아주대학교 공과대학 화학공학과, *아주대학교 공과대학 공업화학과
(1991년 7월 31일 접수)

A Study on the Blends of Liquid Crystalline Polyester-Polycarbonate

Mu Seong Ju, Moon Ho Suh, and Suck Hyun Lee*

Department of Chemical Engineering, Ajou University, Suwon 441-749, Korea

*Department of Applied Chemistry, Ajou University, Suwon 441-749, Korea

(Received July 31, 1991)

요 약 : 분자 복합체에 관한 기초연구로서 열방성 액정고분자와 열가소성 플라스틱의 혼련특성 규명을 시도하였다. 폴리카보네이트 기지재내에 막대형분자로 구성된 액정고분자를 분산시키기 위하여 시그마 블레이드형 용융혼합기와 단일 스크류식 압출기를 이용하였다. 압출시에는 유로가 균일한 다이와 수축후 확장하는 다이를 제작 사용함으로써 유동장에 따른 분산형태의 변화를 관찰하였다. 연구 결과에 의하면 시그마 블레이드형의 단순 용융혼합만으로는 액정고분자의 섬유상 분산이 얻어지지 않았으나 압출시에는 미세섬유상으로 분산되었으며, 섬유상의 직경은 전단속도, 기지재와 분산상의 상대점도 그리고 다이의 기하학적 형태에 의존하였다.

Abstract : As a fundamental research for molecular composites, the mixing characteristics of a thermotropic liquid crystalline polymer(Vectra) with a thermoplastic polymer(polycarbonate) were investigated. We employed a melt mixer with a sigma blade and a single screw extruder to disperse the rod-like molecules of LCP in the flexible polycarbonate matrix. In case of extrusion, we used the straight and converging-diverging annular dies in order to understand the effect of various flow fields on the dispersion. The results showed that the obtained morphology of the dispersed phase was dependent on the type of mixing. The morphology of the blend mixed in the sigma-blade type mixer was not fibrillar. However, the dominant shape of the LCP was cylindrical fiber when mixed by extrusion. Diameters of the fiber were affected significantly by shear rates, die geometries and viscosity ratio between the dispersed phase and the matrix.

서 론

고분자 소재는 일반적으로 새로운 단위체의 중합

이나 기존 단위체 또는 반응성 고분자등의 공중합에 의하여 만들어진다. 최근에는 재료로서 요구되는 특성이 점점 고기능 고성능화되면서 고분자 혼합물에

도 많은 관심이 집중되어 왔다. 그런데 고분자 혼합물(blends)은 고분자간의 상용성(miscibility)이 거의 없으므로 생산적인 특성을 기대하려면 고분자내에 상호작용기를 도입하거나 제3의 물질을 첨가하여 혼화성(compatibility)을 높여야 한다. 고분자 혼합물 중에서 혼화성이 있는 혼합물을 흔히 고분자 알로이라 부르기도 한다.¹

액정고분자를 포함하는 고분자 혼합물은 액정고분자의 자기보강성(self reinforcing property) 때문에 분자복합재(molecular composite)가 될 수 있다. 견고한 단위체로 구성된 액정중합체는 용액 또는 용융 상태에서 배향질서가 형성되어 있으므로 약한 외력장, 예컨대 전·자장이나 유동장, 하에서 쉽게 배향될 수 있으며, 이들이 일단 배향되면 높은 강도를 나타내게 된다. 이와 같이 분자수준에서 보강될 수 있는 복합재 소위 분자복합재는 보강효율이 높고 내열 변형성, 칫수 안정성, 내화학용제성 그밖에 가공성이 우수하여 만일 실용화 될 경우 종래의 요업 및 금속재료 그리고 공학적 물성을 갖는 많은 플라스틱을 대체할 수 있을 것으로 예상된다.

그러나 분자 복합재의 개발에는 아직도 극복해야 할 많은 문제점이 제기되어 있다. 첫째, 고분자간의 상용성의 결여로 분자수준의 혼합이 어렵고, 둘째, 유동장하에서 배향이 쉽게 일어나므로 유동장에 직각인 방향의 기계적 특성이 나쁘고, 셋째, 고분자 사슬의 유연성이 없어 가공중 유동선(stream line)이 만나는 점에서의 접착 불량과 괴관상의 문제가 따른다.^{2,3}

본 연구에서는 분자 복합재의 이러한 문제점을 염두에 두고 다양한 유동장하에서의 액정 고분자의 분산성과 배향성을 체계적으로 이해하고자 하였으며 본 논문은 액정고분자로서 전 방향족 폴리에스테르인 Vectra와 기지재로서 폴리카보네이트를 사용한 혼합물의 혼합 특성, 그리고 단일 스크류식 압출기와 유로가 수축된 후 다시 확장되는 다이를 통한 액정 고분자의 분산특성에 관한 연구내용이다.

실 험

혼합재의 구성

본 연구에서 사용한 폴리카보네이트(PC)수지는 비스페놀 A계(Lexan 101, General Electric)이고 액정고분자는 p-히드록시벤조산과 히드록시 나프토산의 공중합체(몰비 73/27)인 전 방향족 폴리에스테르 벡트라(Vectra A-950, Hoechst-Celanese)이다. 이들 고분자 및 고분자 혼합물은 수분을 제거하기 위하여 393K에서 24시간 이상 진공 건조하여 사용하였으며 혼합물의 구성은 액정고분자의 함량이 5, 10, 20, 30, 40, 50 wt%가 되도록 선정하였다.

혼합재 제조

혼합공정과 관련된 연구는 용융혼합기(Haake Buchler Rheocord)의 sigma blade를 사용하였으며 혼련비, 교반속도, 온도 등을 변화시키면서 토크 및 총 소모된 에너지를 측정하였다. 그밖에 유변학적 특성을 측정하거나 압출용도의 혼합물은 이중 스크류식 압출기(twin screw, Brabender)를 이용하여 제조하였다.

유변학적 성질의 측정

유변학적 특성은 Instron capillary rheometer를 이용하여 측정하였다. 사용한 capillary는 직경이 0.153 cm, 길이와 직경의 비가 33이었다. 점도계산에는 Rabinowitch 보정을 하였으나 Bagley⁴ 보정은 생략하였다. 모든 실험은 정상상태에 도달한 후 3회 이상 반복 측정하여 그 결과를 평균한 값을 측정치로 택하였다.

다이형태에 따른 분산도 측정

중량백분율 30%의 액정고분자가 함유된 혼합물을 단일 스크류식 압출기(Haake Buchler Rheocord)를 이용하여 압출하였으며 이때 부착된 다이의 기하학적 형태는 Fig. 1과 같다. 압출속도, 온도 등을 변화시키면서 튜브형태의 압출물을 제작한 후 광학현미경으로는 메틸렌클로리드를 이용하여 PC를 용해시킨 후 섬유상인 벡트라 직경을 측정하였으며, 주사전자현미경으로는 액체질소로 급냉한 다음 깨뜨린 시편의 파단면을 gold-palladium으로 코팅하여

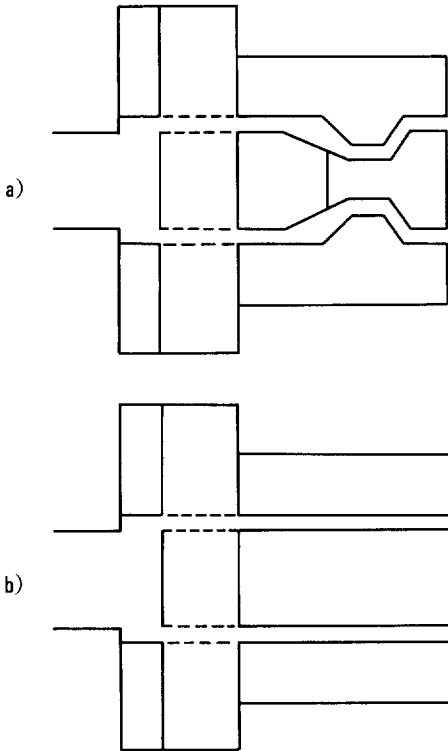


Fig. 1. Schematic diagrams of extrusion dies : (a) converging and diverging die, (b) straight die

관찰하였다.

열적 특성 측정

미분주사열량계(DSC, DuPont 990)를 이용하여 순수한 액정고분자 및 그 혼합물의 전이온도를 측정하였다. 승온 과정에서만 측정하였으며 승온속도는 20K/min, 그리고 시편의 크기는 대강 15 mg 정도이었다.

결과 및 고찰

열적 특성

순수한 벡트라, PC 그리고 이들 혼합물의 DSC 열분석 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 벡트라는 550K 부근에서 결정상-네마틱상 전이와 관계되는 흡열피크가 관찰되나 유리전이온도는 관측이 불가능하였다. 동적기계적 특성을 측정한 결과에 의하면 385K

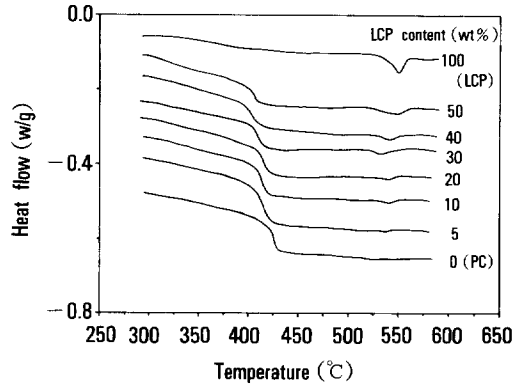


Fig. 2. DSC heating thermograms of PC, LCP and their blends : The numbers denote the wt% of LCP in the blend.

에서 넓은 이완피크가 나타나지만 저장 탄성 모듈 (G')의 감소가 수반되지 않아 유리전이 현상으로 보기 어려웠으며 앞으로 액정고분자의 유리상과 고무상간의 상전이에 관한 체계적인 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다. 순수한 PC의 유리전이온도는 430K 부근에서 관찰되며 (Fig. 2) 벡트라가 첨가되면 10~20K 정도 감소할 뿐 결정피크는 관찰되지 않았다. Malik 등은⁵ PC와 결정성물질 또는 가소제를 혼합하면 PC의 일부가 결정이 형성되는 것으로 보고하였으나 본 실험결과는 그렇지 않았다. 혼합물의 열적 거동을 보면 벡트라의 함량이 커지면 PC의 T_g 는 감소하는 경향을 보이고 벡트라의 T_m 은 중량비 30%까지는 감소한 후 다시 증가하는 것을 알 수 있다. 이 사실은 PC와 벡트라의 혼합이 완전히 섞이지 않는다면 T_g 와 T_m 의 변화가 없어야 하기 때문에 부분적인 상용성이 있음을 가리킨다.

혼합물의 화학구조를 조사한 결과 PC와 벡트라 사이에 에스테르 교환반응이 일어났음을 확인할 수 있었으며,⁶ 이러한 계면에서의 화학반응이 열적전이 온도의 이동을 초래할 정도로 일어났다는 것은 혼합이 미세하게 잘 이루어졌음을 반영하는 것이다. 뿐만 아니라 벡트라의 T_m 은 30% 혼합물에서 20K 정도 감소하므로 가공온도는 그만큼 낮아질 수 있을 것이다.

혼합 특성

PC와 벡트라의 혼합특성을 Fig. 3,4에 나타내었다. 액정고분자의 함량이 30 wt%인 시료의 혼합속도에 따른 토크의 변화를 보면(Fig. 3) 혼합속도가 50 rpm에 도달할 때까지는 토크가 증가하고 50~100 rpm 범위는 감소한 후 다시 증가한다. 혼합속도에 따라 토크가 증가하는 것이 일반적이나 본 실험 결과는 100 rpm에서 극소를 보인 것이 특이하다. 이 사실은 PC내의 액정고분자의 분산특성과 관련하여 설명하면 다음과 같다. 혼합초기에 토크가 증가하는 것은 액정고분자의 분산에 의한 점도 감소보다는 속도증가에 따른 토크상승이 주요인으로 작용하지만 어느 정도 속도가 증가하면 분산된 액정고분자의 크기가 미세하고 균일하게 되면서 혼합계의 점도 감소가 속도 증가에 의한 토크 상승을 능가하여 전체적으로 토크가 감소하게 된다. 그러나 100 rpm 이상에서는 분산도의 개선보다는 속도증가가 더 크게 작용하여 토크는 다시 증가하게 된다.

토크가 극소를 보인 혼합속도 100 rpm에서의 액정고분자 함량에 따른 혼합 토크(Fig. 4) 측정결과를

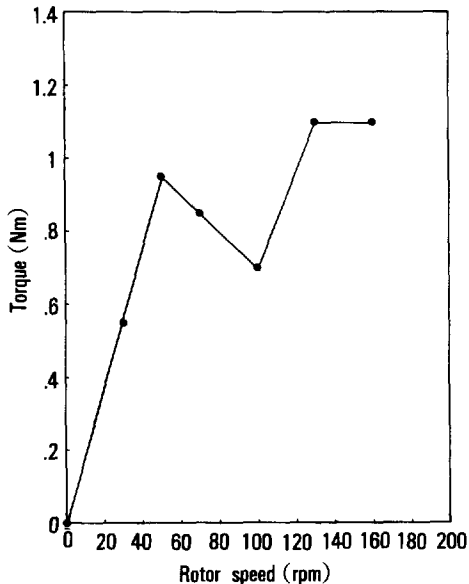


Fig. 3. Mixing torque of the blend as a function of rotor speed at 563K(LCP content=30 wt%).

보면 위의 설명을 이해할 수 있다. PC에 액정고분자가 첨가되면 토크는 급격히 감소하고, 감소정도는 563K에서는 중량비 30% 그리고 573K에서는 20%에서 가장 크다. Fig. 5는 capillary 레오미터로 측정된 용융점도인데 이 결과에서도 30 wt% 부근에서 용융점도가 극소값을 보이고 있다. 이와 같은 액정중합체의 점도 감소효과는 이미 알려진 사실로써 본

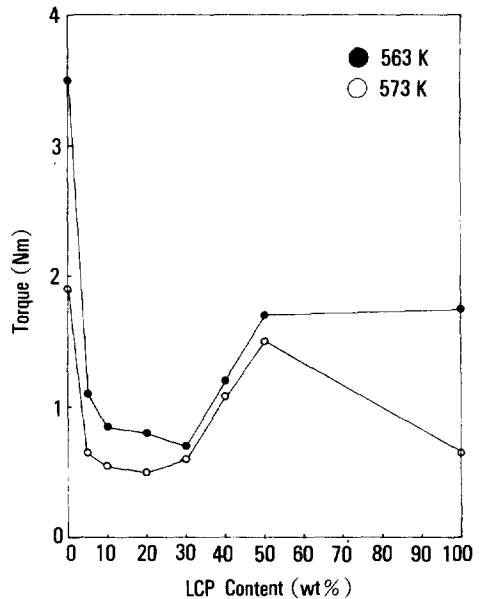


Fig. 4. Mixing torque as a function of LCP content and temperature at the rotor speed of 100 rpm.

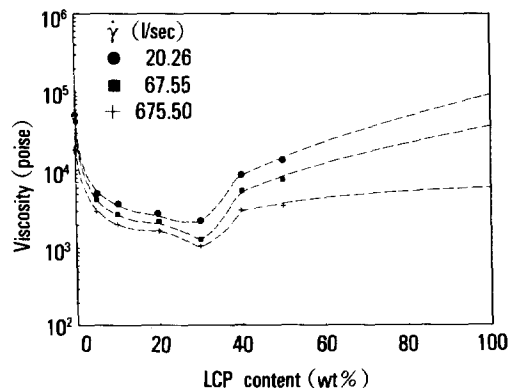


Fig. 5. Melt viscosity of LCP/PC blends at 533K as a function of LCP content and shear rate.

실험에서도 액정중합체의 가공소재로서의 역할을 확인한 것이다.

한편 혼합물의 모폴로지를 조사하여 보면 분산상의 형태는 혼합속도와 조성에 따라 영향을 받는 것으로 나타났다. 특히 속도가 50~100 rpm 범위에서 분산이 현저하게 개선됨을 (Fig. 6) 알 수 있었으며 이 사실은 위에서 설명한 토크의 극소 거동과도 부합된다. 그러나 섬유상이 예상되는 30% 혼합물에서도 전 속도 범위에서 섬유상은 관찰되지 않았다. 따라서 sigma blade를 이용한 단순 혼합으로는 보장효과를 기대할 수 없었으며, 다음절에서와 같이 신장력을 포함한 유동장을 설계하여 혼합공정의 변화를 시도하게 되었다.

단일 스크류 압출기의 다이형태에 따른 분산 특성

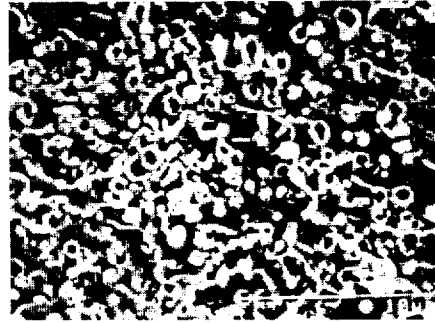
본 연구에서 지지재로 사용한 PC 수지는 용융점도가 높아 가공성이 나쁘고 내용제성이 좋지 않으므로 액정고분자를 혼합함으로써 강도보강과 아울러 이러한 단점의 보완도 기대할 수 있도록 시도하였다.

그러나 위의 모폴로지 결과를 보면 단순한 혼합으로는 가공성이나 보장효과를 높일 수 없다는 것을 알 수 있으며 따라서 다양한 유동장하에서 액정고분자의 분산 특성에 관한 연구가 절실하다고 판단되었다. 지금까지 외관비가 큰 입자가 혼합된 고분자 혼합계의 분산 및 배향 특성은 유리섬유가 포함된 복합재료를 대상으로 많이 연구되어 왔다.^{7,8}

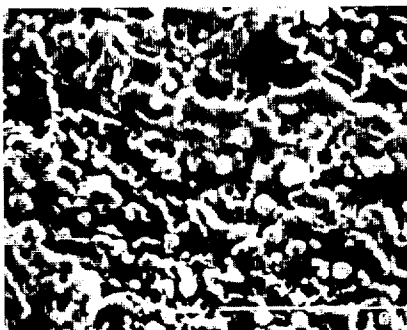
특히 사출 또는 압출가공 공정에서 유로가 수축하



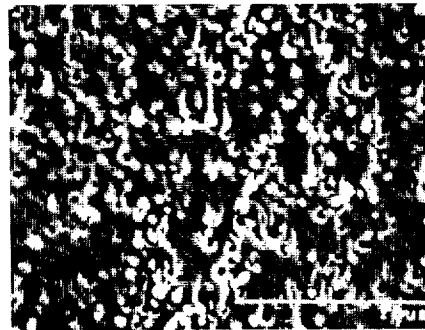
N = 50 rpm



N = 70 rpm



N = 100 rpm



N = 130 rpm

Fig. 6. Effect of rotor speed on the morphology of LCP/PC blend(LCP content=30wt%) prepared at 563K.

거나 확장하면 고분자내의 유리섬유는 자유롭게 회전하여 배열되며, 이때 관측된 일반적인 현상은 겹질층은 면내에서 무질서하게, 그리고 겹질 바로 밑층은 유동방향으로 배향되는데 반하여 속층은 유동 방향에 다소 직각인 방향으로 배향되고 배향은 반드시 면내에 국한되지않는 것이다. 본 연구에서는 유리섬유 대신 액정고분자가 혼합될 경우도 비슷한 결과가 얻어질 수 있는가를 시험하고자 유도가 수축후 확장되는 다이(Fig. 1)을 설계하여 단일스크류 압출기에 부착한 후 이들 혼합물을 압출성형하였다. 여기서는 액정고분자의 분산특성만을 보고하고, 배향특성 및 물성과의 관계는 다음 보문에 발표할 예정이다.

중량비 30%의 벡트라가 혼합된 혼합물을 압출하면 시험한 압출속도 범위(30~150 rpm)에서 액정고분자는 모두 섬유상으로 분산되어 있음을 광학현미경을 이용하여 확인할 수 있었다. Fig. 7은 PC를



(a)



(b)

Fig. 7. Optical micrographs of LCP fibrils in the LCP/PC blend at (a) 50 rpm, (b) 100 rpm(LCP content=30 wt%).

메틸렌클로리드로 추출한 후 남아있는 벡트라섬유의 모양을 나타낸다.

그림에 직경이 크게 보인 경우는 실제 그렇게 큰 섬유가 존재한 것이 아니고 대부분 용매추출 과정에서 서로 달라 붙어서 뭉쳐져 버린 결과로서, 정확한 직경은 그 보다 훨씬 작은 것이었다. 이들 섬유를 일일이 광학현미경으로 관찰하여 직경을 측정할 결과 총 100개의 섬유가 갖는 직경의 분포를 보면 Fig. 8과 같다. 이러한 분포도로 부터 평균직경을 계산하여 주어진 압출조건에서의 직경으로 택하였으며, 측정오차는 일반적으로 10~15%이었다. Fig. 9에는 533K와 563K에서 압출속도에 따른 액정고분

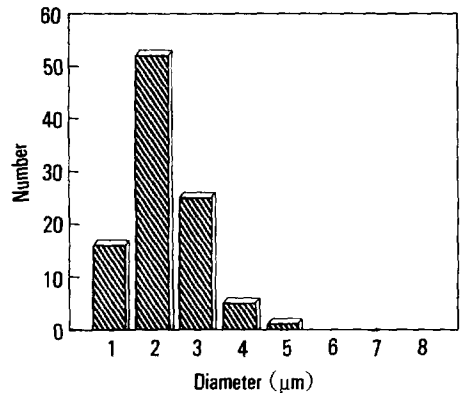


Fig. 8. Distribution of the fibril diameters in the blend mixed by extrusion at 90 rpm(LCP content=30 wt %).

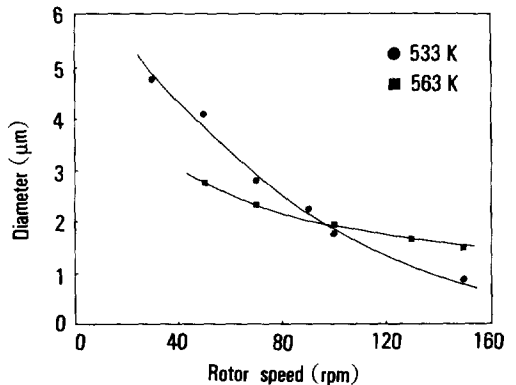


Fig. 9. Average fibril diameters of the blend as a function of rotor speed and temperature.

자의 직경의 변화를 나타내었다. 533K에서 압출속도가 증가하면 액정고분자의 직경이 현저히 감소하는 경향을 볼 수 있다. 그러나 563K에서는 직경 감소가 크지 않고, 533K에서와 비교하면 그 직경이 낮은 압출속도에서는 더 작으나 높은 압출속도에서는 오히려 더 크게 나타났다. 위의 실험결과를 이해하기 위하여 각 온도에서의 유동곡선을 비교하여 볼 필요가 있다.

Taylor 등⁹에 의하면 분산상의 형태학적 특징은 기지재와 분산상간의 점도비에 관계된다고 하였으며 Karam과 Bellinger,¹⁰ 그리고 Tavgac 등¹¹도 유사한 결과를 보고하였다. 순수한 벡트라와 PC의 점도를 533K와 563K에서 전단속도의 함수로 나타내면 Fig. 10과 같다. 온도에 관계없이 벡트라는 전단 얽어짐이 일어나고 있으나 PC는 거의 뉴턴성 유체에 가깝다는 것을 알 수 있다. 막대와 같은 액정고분자는 전단 얽어짐 때문에 속도가 빠른 대부분의 가공조건에서 점도가 낮아지게 되며 이 사실은 문헌의 결과와도 일치한다. 그런데 533K와 563K에서 유동곡선을 비교하면 533K에서의 유동곡선은 속도 증가에 따라 서로 교차하나, 563K에서는 그렇지 않았다. 따라서 이들 2개의 성분 고분자의 점도비(η_{LCP}/η_{PC})는 속도에 따라 크게 달라지고 있음을 알 수 있다. 흥미있는 사실은 점도비가 1에 가까운 조건에서 분산된 섬유 직경이 더 낮게 나타난 것이다. 예를들면 낮은 압출

속도에서는 563K에서 점도비가 0.40-0.53이고 높은 압출속도에서는 533K에서 점도비가 0.46-0.85로 나타났다. 이러한 결과를 종합하면 기지재의 점도 분산상의 점도보다 크면서 점도비가 1에 가까울 때 가장 분산이 잘된다고 볼 수 있다.

Fig. 11은 유로가 수축된 후 확장되는 다이와 유로가 변화하지않는 일정한 다이에 대하여 압출속도에 따른 액정고분자의 직경변화를 비교한 결과이다. 두가지 사실을 지적할 수 있다. 첫째 섬유의 직경은 다이의 두께에 따라 크게 변하여 두께가 얇을수록 직경은 감소한다. 실험결과에서 보듯이 만일 두께가 3 mm에서 1 mm로 감소하면 동일한 압출속도에서 다이내의 전단속도는 대강 3배로 증가하게 되는 결과를 초래하므로 다이 1 mm 두께의 섬유 직경 곡선을 3배의 속도까지 수평이동할 경우 서로 중첩이 일어날 수 있음을 확인할 수 있다. 이 사실은 다이의 두께 자체보다는 전단속도가 중요 인자임을 의미한다. 둘

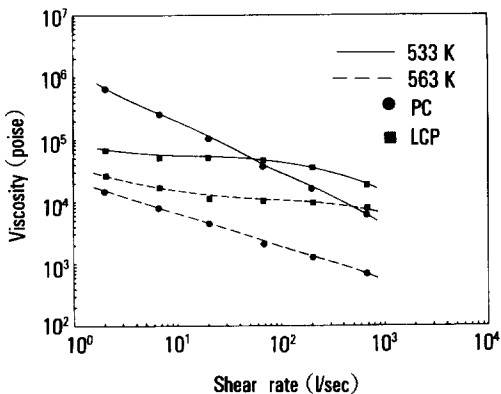


Fig. 10. Viscosity of pure LCP and PC as a function of shear rate and temperature.

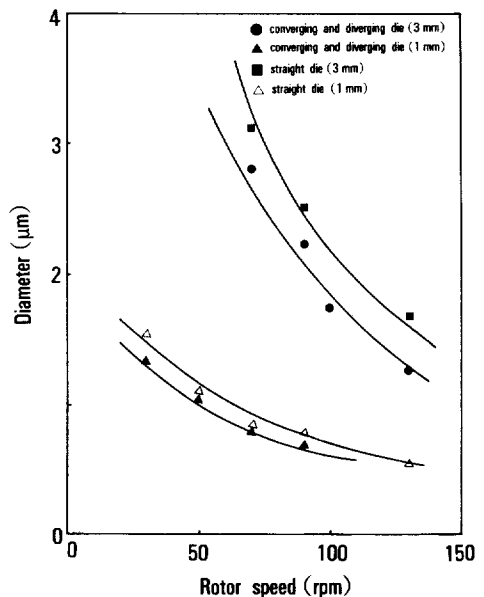


Fig. 11. Average fibril diameters of the blend as a function of rotor speed and die geometry at 533 K : (●) converging and diverging die (3 mm), (▲) converging and diverging die (1 mm), (■) straight die (3 mm), (△) straight die (1 mm).

재 다이의 형태에서 유로의 수축·확장을 도입하면 섬유는 모든 실험조건에서 더 작게 나타났다.

부연하면 단순한 전단력보다는 신장력 성분이 도입되면 막대형의 액정고분자의 분산은 더 잘 이루어진다는 것이다. 특히 수축후 팽창되는 다이를 이용하고 압출속도가 50 rpm 이상일 경우 액정고분자는 직경 1 μm 미만의 미세섬유상으로 분산되고 있다. 이 사실은 분자복합체 제조의 1차적인 가능성을 보여주는 것으로서 앞으로 더 깊은 연구가 요망된다 하겠다.

결 론

분자복합체에 관한 기초연구로서 열방성 액정고분자와 폴리카보네이트 수지를 이용하여 고분자 혼합물체를 구성한 다음 용융혼합기를 사용하여 혼합특성을 관찰하였고, 유로가 수축 후 확장되는 다이 또는 유로가 일정한 다이를 제작하여 단일 스크류식 압출기에 부착하고 상기 혼합물을 압출함으로써 유동장치에서의 액정고분자의 분산을 검토하였다. 이상의 연구를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 액정고분자의 섬유상 분산은 상대점도가 1에 가까우면서도 폴리카보네이트의 점도가 액정고분자의 점도보다 클 때 그리고 전단속도가 증가함에 따라 효과적으로 일어났다.

2. Sigma blade를 이용한 용융혼합으로는 분자복합체에서 기대하는 액정고분자의 미세섬유상으로서의 분산은 불가능하였으며 단순한 전단유동보다는 신장력이 도입된 유동이 분산에 더 효과적이었다.

3. 액정고분자는 전단열어짐 특성 때문에 가공영역에서 혼합계의 점도를 낮추는 가공조제로서의 역할을 하며, 분산이 잘 될수록 그 효율은 증가하였다.

감사 : 본 연구 수행에 연구비를 지원해 준 한국 과학재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. L. A. Utracki and B. D. Favis, in "Handbook of Polymer Science and Technology" ed. by N. P. Cheremisinoff, vol. 4, chap. 4, Marcel Dekker, 1989.
2. A. T. Dibenedetto, L. Nicolais, E. Amendola, C. Carfagna, and M. R. Nobile, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 153 (1989).
3. W. R. Krigbaum, C. K. Liu, and D. K. Yang, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1711 (1989).
4. J. M. Mckelvey, "Polymer Processing" p 73-93, John Wiley and Sons, New York, 1962.
5. T. M. Malik, P. J. Carreau, and N. Chapleau, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 600 (1989).
6. Y. S. Kim, J. O. Lee, and S. H. Lee, *The Korean Journal of Rheology*, **2**, 56 (1990).
7. S. R. Doshi and J. M. Charrier, *Polymer Composites*, **10**, 28 (1989).
8. M. Meier, SPE 47th ANTEC Conf. Proc., 200 (1989).
9. G. I. Taylor, Proc. Royal. Soc., A146, 501 (1934).
10. H. J. Karam, and J. C. Bellinger, *Ind. Eng. Chem., Fundament.*, **7**, 576 (1968).
11. T. Tavagc, Ph. D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Univ. of Houston, Houston Texas (1972).