

폴리카보네이트와 열방성 액정고분자 블렌드의 물성에 관한 연구

이 헌 상 · 정 원 호 · 정 현 옥 · 김 우 년[†] · 현 재 천

고려대학교 공과대학 화학공학과

(1996년 6월 25일 접수)

Properties of Blends of Polycarbonate and a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer

H. S. Lee, W. H. Jung, H. W. Jung, W. N. Kim[†], and J. C. Hyun

Department of Chemical Engineering, Korea University, Anam-Dong, Seoul 136-701, Korea

(Received June 25, 1996)

요약: 폴리카보네이트(PC)와 열방성 액정고분자(LCP) 블렌드의 열적 거동, 모폴로지, 그리고 유변학적 물성을 시차 주사 열분석기, 주사 전자 현미경, 편광 현미경, 그리고 회전 레오미터를 이용하여 조사하였다. 측정된 유리전이온도(T_g)의 결과로부터 LCP가 PC-rich 상(phase)에 녹아 들어가는 양이 PC가 LCP-rich 상에 녹아 들어가는 양보다 많음을 알 수 있었다. LCP의 이방성을 고려한 격자이론(lattice theory)으로부터 제안된 식을 이용하여 PC-LCP(5:5) 블렌드의 고분자-고분자간 상호작용계수(χ_{12})를 결정할 수 있었으며, 523 K에서 0.068의 값을 가짐을 알 수 있었다. PC의 전단점도는 소량의 LCP가 첨가됨에 따라 급격히 감소하였으며, 이 결과는 LCP가 섬유상 구조를 형성하기 때문이었다. 낮은 진동수 영역에서 소량의 LCP가 포함된 블렌드의 저장 탄성율이 매트릭스인 PC의 저장탄성율보다 높게 나타났으며, 이는 분산상이 구형으로 잘 분산된 경우 분산상 자체가 탄성을 가지기 때문인 것으로 사료된다.

ABSTRACT: Thermal properties, morphology, and rheological properties of the blends of polycarbonate (PC) and a thermotropic liquid crystalline polymer (LCP) prepared by screw extrusion have been investigated by differential scanning calorimeter (DSC), scanning electron microscopy (SEM), polarized optical microscopy, and rotational rheometry. From the measured glass transition temperature (T_g), the LCP appears to dissolve more in the PC-rich phase than does the PC in the LCP-rich phase. The polymer-polymer interaction parameter (χ_{12}) and the degree of disorder (y/x_1) of LCP were investigated using lattice theory in which the anisotropy of LCP was considered. The polymer-polymer interaction parameter (χ_{12}) were determined and found to be 0.068 for the extruded blends of PC-LCP (5:5) at 523 K. Significant depression of the viscosity is observed in the PC-rich blends and this is mainly due to the fibrous structure of the LCP in the blends. The storage modulus of the PC-rich compositions exceeds that of the matrix component at low frequencies and this result may be due to the increase of elasticity of the blends.

Keywords: polycarbonate, liquid crystalline polymer, blend, morphology, rheology.

서 론

폴리카보네이트(PC)는 무정형 고분자로서 용융상태에서 유연한 분자구조를 갖는다. 이와 같은 분자구조가 유연한 고분자에 열방성 액정고분자(LCP)를 첨가시키면 가공성뿐만 아니라 기계적 강도까지 향상될 수 있는 가능성 때문에 유연한 고분자와 LCP의 블렌드에 관한 연구가 폭 넓게 진행되고 있다.¹⁻¹⁵

PC와 LCP는 모두 에스터기를 가지고 있는 고분자로서 두 고분자 사이에는 화학적 상호작용인 에스터 교환반응이 일어날 수 있으며, 또한 물리적 상호작용이 있을 수 있다. 화학적 상호작용에 관하여서는 Kosfeld 등이^{16,17} NMR을 이용하여 연구하였으며, 270 °C 이상의 온도에서 열처리한 PC-LCP 블렌드에서는 에스터 교환반응이 일어난다고 보고하였다. Nobile 등은¹⁸ PC-LCP 블렌드를 용융압출시 조업온도인 260 °C에서는 열처리하여도 에스터 교환반응은 일어나지 않는다고 FT-IR 연구를 통하여 보고하였다. PC-LCP 블렌드의 화학적 상호작용은 이미 많은 연구결과들이¹⁶⁻¹⁸ 보고되고 있는데 반하여 물리적 상호작용인 고분자-고분자 상호작용계수(interaction parameter, χ_{12})에 관하여서는 아직까지 연구가 미비한 실정이다.

PC-LCP 블렌드는 부분적으로 상용성이 있는 것으로 알려져 있으며,¹⁹ 부분적으로 상용성이 있는 고분자 블렌드의 상거동 및 χ_{12} 에 관하여서는 Kim과 Burns가 제안한 유리전이온도 방법(T_g method)에 의하여 연구가 가능하다.²⁰⁻²⁴ 고분자 블렌드의 χ_{12} 는 두 고분자 사이의 상용성에 관한 척도가 되는 것으로서, 두 고분자가 상용성이 있는 경우 음의 값을 가지지만 부분적으로 상용성이 있는 경우에는 양의 값을 가지게 된다. 최근에는 양의 값을 가지는 χ_{12} 와 고분자 블렌드와의 기계적 성질 및 유연학적 성질에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁵⁻²⁸ 그러나 LCP를 포함한 블렌드에서는 LCP가 용융상태에서 네마틱상태를 가지므로 χ_{12} 를 결정하는데 있어서 LCP의 이방성이 고려되어야만 한다.^{29,30} 본 연구에서는 용융압출 방법으로 제조한 PC-LCP 블렌드의 열적 성질, 모폴로지 및 유연학적 물성을 시차 주사 열분석기, 주사 전자 현미경, 편광 현미경 및 rheometrics mechanical spectroscopy (RMS)를 이용하여 연구하였다.

실 험

고분자 시료. 본 연구에서 사용한 고분자 시료는 상업용 제품이다. 열방성 액정고분자(LCP)는 일본 Unitika 회사의 Rodrun 3000을 사용하였다. Rodrun 3000은 poly(HBA-PET)인 40 몰%의 ethylene terephthalate와 60 몰%의 *p*-hydroxy benzoic acid (HBA)와의 랜덤 공중합체이다. PC는 삼양사에서 제조된 TRIREX (PC 3022A)를 사용하였다. 본 연구에서 사용한 고분자 시료의 물성을 Table 1에 나타내었다.

블렌드. 블렌드는 액정고분자의 조성을 0.1에서 0.9까지 0.1씩 증가시켜 용융 압출하여 제조하였다. 블렌드를 하기 전에 모든 시료를 진공 오븐에서 120 °C에서 24시간 동안 건조하였으며 블렌드는 스크류의 종횡비(L/D)가 24 : 1이고 지름이 20 mm인 스크류 압출기를 이용하여 제조하였다. 다이(die)는 종횡비(L/D)가 20 : 1이고 지름이 2 mm인 원형 다이를 사용하였고, 배럴 영역의 온도는 250 °C로 유지하였으며, 다이의 온도는 240 °C로 하였다.

시차 주사 열분석기. 모든 시료의 열분석은 Perkin-Elmer 회사의 시차 주사 열분석기(differential scanning calorimeter), 모델 DSC-7을 사용하였다. 온도의 점정은 인듐($T_m=156.6$ °C, $\Delta H_f=28.5$ J/g)을 사용하였다. 블렌드시료의 크기는 7-20 mg으로 하였으며 질소분위기에서 실험하였다. 승온속도를 20 K/min으로 하여 25 °C에서 260 °C까지 승온한 후에 320 K/min의 냉각속도로 25 °C까지 냉각하고 다시 승온속도를 20 K/min으로 하여 260 °C까지 승온하는 과정을 3번 반복하였다. 모든 유리전이온도는 중간점 법(midpoint method)에 의하여 측정되었으며 녹는점은 최대 피이크의 값을 취하였다.

고온에서 발생할 수 있는 PC와 LCP의 에스터 교환반응(transesterification)을 조사하기 위하여 PC-LCP 블렌드 시료를 DSC상에서 열처리 하였다. PC-LCP 블렌드 시료를 승온속도를 20 K/min으로 하여 25 °C에서 300 °C까지 승온한 후에 300 °C에서 30분간 열처리하였다. 열처리를 한 후에 320 K/min으로 25 °C까지 냉각한 후에 승온속도를 20 K/min으로 하여 25 °C부터 260 °C까지 승온시키면서 열처

Table 1. Characteristics of Polymers Used in the PC-LCP Blends

sample	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$T_g(K)^a$	$\Delta C_p(Jg^{-1}K^{-1})^a$	$T_m(K)^a$	$\Delta H_f(Jg^{-1}K^{-1})^a$	$\rho(g/cm^3)^b$
PC ^c	22,800 ^d	9,760 ^d	9,760 ^d	424.3	0.231	—	—	1.20
LCP ^e	—	21,500 ^f	—	331.5	0.052	474.1	2.34	1.40

^a Measured in our laboratory by DSC.

^b Measured in our laboratory by specific gravity chain balance.

^c Supplied by Sam Yang Kasei Co. Ltd.

^d Data from supplier.

^e Supplied by Unitika Co.

^f Data from ref. 17.

리 후의 블렌드의 열적 특성을 관찰하였다. 본 연구에서 측정된 유리전이온도는 점선의 선택에 따라 ± 0.5 K의 오차가 있었으며 T_g 에서의 열용량 증가분 (specific heat increment) (ΔC_p)은 $0.02 Jg^{-1}K^{-1}$ 의 오차가 있었다.

주사 전자 현미경. 주사 전자 현미경 (SEM)으로는 압출기에서 나온 extrudate를 액체 질소로 냉각하여 절단한 후 그 단면을 500 Å으로 금박하여 20 kV의 가속전압으로 조사하였다. 이 실험에 이용한 주사 전자 현미경의 모델은 Cambridge 250-MK3이다.

편광 현미경. 액정고분자의 용융상태에서의 배향 상태를 조사하기 위하여 순수한 LCP와 PC-LCP 블렌드를 250 °C에서 편광 현미경을 이용하여 관찰하였다. 편광 현미경은 Olympus 사의 BH-2를 사용하였으며 가열층은 Mettler 사의 FP82HT를 이용하였다.

유변학적 물성 측정. PC-LCP 블렌드의 유변학적 물성을 측정하기 위하여 rheometrics mechanical spectroscopy (RMS)를 사용하였다. 정상상태에서의 전단점도는 cone & plate fixture를 사용하여 측정하였으며, 동적상태에서의 손실탄성율과 저장탄성율은 parallel plate fixture를 사용하였다. 측정온도는 정상상태와 동적상태 모두 260 °C로 하였다.

결과 및 고찰

LCP의 열적 거동. Fig. 1은 승온속도를 20 K/min으로 하여 승온할 때 나타나는 LCP의 DSC 열분석 결과이다. 그림에서 331 K에서 나타나는 전이가 유리전이이고 474 K에서 나타나는 전이가 네마틱 전이이다. HBA-PET의 랜덤 공중합체인 LCP의 열적 거동에 관하여서는 많은 연구자들이³¹⁻⁴¹ 보고한

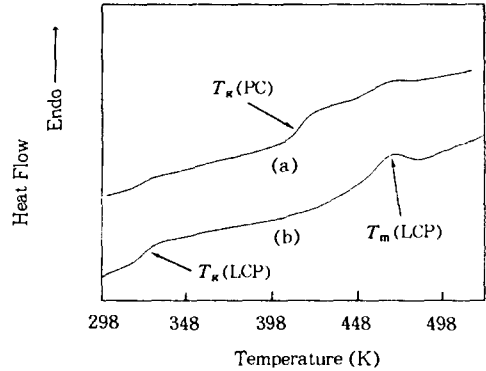


Figure 1. DSC thermograms of PC-LCP blends at a heating rate of 20 K/min: (a) PC-LCP (5:5) blend and (b) pure LCP.

바 있으며, HBA-PET (60:40) 몰%인 공중합체에 대하여 474 K에 나타나는 용융점 이상의 온도에서 네마틱 상태가 나타난다고 보고하고 있다.³¹ Fig. 1에서 보면 순수한 LCP에서 하나의 유리전이온도만이 나타남을 볼 수 있다. Joseph 등은⁴² HBA가 60 몰% 포함된 HBA-PET 랜덤 공중합체인 LCP에서 하나의 유리전이온도가 나타난다고 보고하였으며 이는 본 연구의 결과와도 일치한다. 그러나 Sun 등은³¹ 같은 종류의 LCP에서 2개의 유리전이온도가 나타난다고 보고하였으며, LCP는 HBA-rich 상과 PET-rich 상으로 구성되어 있다고 보고하였다. 본 연구에서는 모폴로지 관찰 결과 HBA-PET (60:40) 몰%인 공중합체에서 상분리 현상을 관찰할 수 없었으며 (Fig. 4(a)) 따라서 LCP에는 하나의 유리전이온도만이 나타남을 확인할 수 있었다. T_g 에서의 열용량 증가분 (ΔC_p)은 고분자의 무정형 부분의 양과 직접적인 연관이 있는 것으로 알려져 있다.²⁰ LCP의 ΔC_p 는 $0.052 Jg^{-1}K^{-1}$ 로서 완전한 무정형 고분자인 PC의 ΔC_p 값인 $0.231 Jg^{-1}K^{-1}$ 에 비하여 매우 작은 값을 Table 1에서 볼 수 있다. 이로부터 LCP에 포함된 무정형 부분은 매우 적은 양일 것임을 추론할 수 있으며 따라서 LCP는 높은 결정화도를 가질 것으로

생각된다. 그러나 Table 1에서 보면 LCP의 용융열 (ΔH_f)은 2.34 Jg^{-1} 이며 이 값은 결정화도가 약 0.3인 PET의 용융열 (41 Jg^{-1})에 비하여 매우 작은 값이다. LCP가 작은 용융열 (ΔH_f)을 가지는 것은 LCP의 구조가 고체상태와 액체상태에서 유사하기 때문이라고 설명할 수 있다. 즉, LCP는 non periodic layer (NPL) 구조를 가지기 때문이라고 설명할 수 있는데 이는 Amundson 등이³⁹ NMR 연구를 통하여 보고한 바 있다.

PC-LCP 블렌드의 T_g . PC-LCP 블렌드를 DSC를 이용하여 열분석한 결과 두개의 유리전이온도 (T_g)가 측정되었다. Table 2에는 PC-LCP 블렌드에서 PC-rich 상의 T_g 와 LCP-rich 상의 T_g 를 나타내었다. Table 2에서 보면 PC-LCP 블렌드에서 PC의 유리전이온도는 LCP가 첨가됨에 따라 약 24 K 감소함을 볼 수 있으며, LCP의 유리전이온도는 PC가 첨가됨에 따라 약 1-2 K 증가됨을 볼 수 있다. 이 결과는 LCP가 PC-rich 상에 녹아들어가는 양이 PC가 LCP-rich 상에 녹아들어가는 양보다 더 많기 때문이라고 설명할 수 있다.²⁰⁻²² PC-rich 상과 LCP-rich 상에 각각 존재하고 있는 PC와 LCP의 겉보기 무게분율 (apparent weight fraction)은 조성과 유리전이온도와의 관계식인 Fox 식을⁴³ 변형한 다음의 식으로부터 계산할 수 있다.²⁰

$$w'_1 = \frac{T_{g1}(T_{g1,b} - T_{g2})}{T_{g1,b}(T_{g1} - T_{g2})} \quad (1)$$

여기서 w'_1 은 고분자 1-rich 상에 녹아있는 고분자 1의 겉보기 무게분율이고, $T_{g1,b}$ 는 블렌드에서 측정된 고분자 1의 유리전이온도, 그리고 T_{g1} 과 T_{g2} 는 각각 순수한 고분자 1과 2의 유리전이온도이다. 식 (1)에 DSC로 측정된 T_g (PC)와 T_g (LCP)를 대입하면 PC-rich 상에서의 PC와 LCP의 겉보기 무게분율과 LCP-rich 상에서의 PC와 LCP의 겉보기 무게분율을 계산할 수 있다. 겉보기 무게분율을 고분자의 밀도로 나누어 주면 겉보기 부피분율을 구할 수 있다. PC-LCP 블렌드에서 측정된 유리전이온도로부터 식 (2)를 이용하여 계산한 각 상 (each phase)의 무게분율과 부피분율을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Apparent Weight Fraction (w) and Apparent Volume Fraction (v) of PC and LCP Components in the PC-rich Phase and LCP-rich Phase

blend ^a	$T_{g1,b}$ (K)	$T_{g2,b}$ (K)	$w'_1{}^b$	$w''_1{}^b$	$v'_1{}^c$	$v''_1{}^c$
1.0	—	424.4	—	1.000	—	1.0000
0.5	333.4	412.8	0.974	0.8997	0.9762	0.9128
0.4	332.9	410.4	0.9808	0.8783	0.9825	0.8938
0.3	332.5	407.1	0.9863	0.8484	0.9875	0.8671
0.2	332.3	402.2	0.9890	0.8030	0.9900	0.8263
0.1	332.0	400.1	0.9931	0.7833	0.9937	0.8083
0.0	331.5	—	1.0000	—	1.000	—

^a Blend composition of LCP given as overall weight fraction in the PC-LCP blends.

^b Single prime and double prime denote LCP-rich phase and PC-rich phase, respectively. Weight fractions are calculated from Fox eq.: $w'_1 = 1 - w'_2$ and $w''_2 = 1 - w''_1$. $v'_1 = 1 - v'_2$ and $v''_2 = 1 - v''_1$.

^c v'_1 is calculated by using w'_1 data.

Fig. 2에는 각 상의 겉보기 무게분율을 블렌드 조성에 따라 나타내었다. Fig. 2에서 보면 PC-rich 상에 녹아 있는 LCP의 양(w''_1)이 LCP-rich 상에 녹아 있는 PC의 양(w'_2)보다 많음을 정량적으로 확인할 수 있다. 이와 같이 PC-rich 상에 LCP가 녹아들어가는 현상은 Fig. 4(c)의 편광 현미경 사진으로 관찰할 수 있었다.

PC와 LCP는 모두 에스터기를 가지고 있는 고분자로서 543 K 이상의 고온에서 열처리를 하면 에스터 교환 반응이 발생할 수 있다.^{16,17} 그러나 본 연구에서 사용한 PC-LCP 블렌드는 523 K에서 제조되었기 때문에 Fig. 2의 결과는 물리적 혼합에 의한 결과라고 생각할 수 있다.^{17,30}

모폴로지. Fig. 3은 열처리를 하지 않은 PC-LCP 블렌드 시료의 단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. Fig. 3(a)는 PC-LCP (9 : 1) 블렌드로서 연속상은 PC이며 분산상은 LCP로서 분산상의 크기는 약 $1 \mu\text{m}$ 로 나타나 잘 분산되어 있음을 볼 수 있다. Fig. 3(b)는 PC-LCP (8 : 2) 블렌드로서 PC-LCP (9 : 1) 블렌드와 같이 상분리가 관찰되며, 분산상인 LCP는 Fig. 3(a)에서와 같이 구형으로 나타나고 있음을 볼 수 있다. Fig. 3(c)는 PC-LCP (7 : 3) 블렌드로서 Fig. 3(a)와 (b)와는 달리 분산상인 LCP가 섬유상 구조를 나타냄을 알 수 있다. 이와 같이 분산상의 형

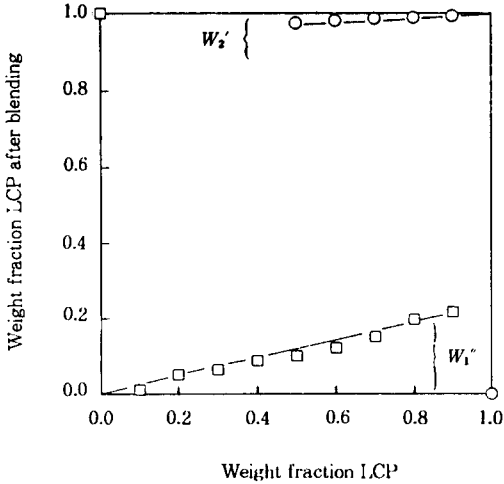


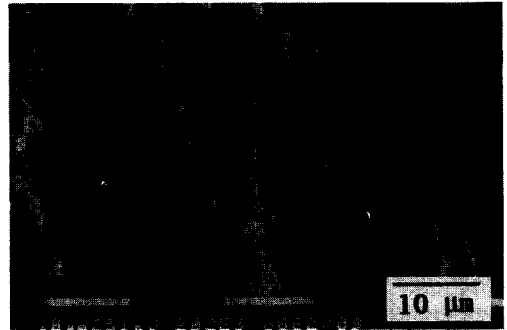
Figure 2. Phase composition diagram of the PC-LCP blends by the Fox eq.; (□) weight fraction of PC in the PC-rich phase and (○) weight fraction of PC in the LCP-rich phase.

태가 블렌드 조성에 따라 다르게 나타나는 현상은 무차원 그룹인 (We) number로부터 예측할 수 있으며 (We) number는 다음과 같다.⁴⁴

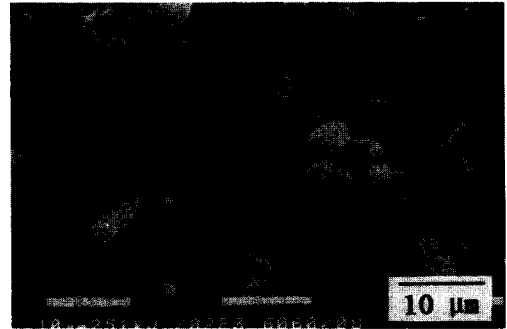
$$We = \frac{\eta_m \alpha \gamma}{\sigma} \quad (2)$$

여기서 η_m 은 연속상의 전단점도이고 α 는 분산상의 크기, γ 는 전단속도, σ 는 계면장력이다. 전단점도, 전단속도, 그리고 계면장력은 모두 일정한 조건에서 블렌드 조성이 변화하면 변형이 일어나기 전의 분산상의 크기가 커지게 된다. 식 (2)에서 보면 분산상의 크기가 커지면 (We) number도 커짐을 알 수 있다. (We) number가 큰 값을 가지게 되면 분산상의 변형이 일어나게 되므로⁴⁴ Fig. 3(c)에서 LCP가 섬유상 구조를 갖는 이유는 분산상의 조성이 증가함에 따라 분산상의 크기가 커졌기 때문이라고 설명할 수 있다.

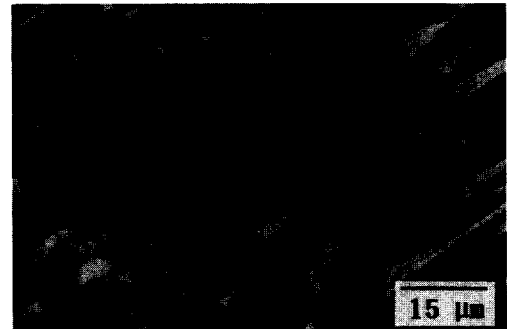
LCP를 포함한 고분자 블렌드에서 LCP가 섬유상 구조를 형성하면 매트릭스인 PC의 전단점도가 큰 폭으로 감소되어 블렌드의 가공이 용이하게 될 것으로 예상할 수 있으며, 따라서 본 연구에서는 PC-LCP 블렌드의 전단점도가 LCP의 섬유상 구조에 의하여



(a)



(b)



(c)

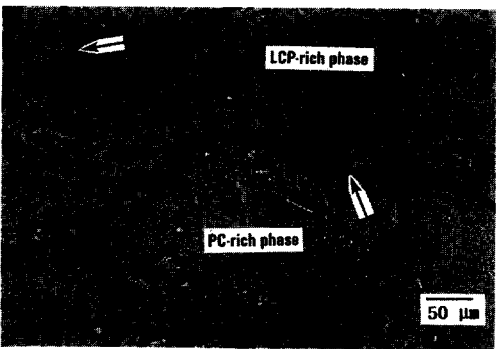
Figure 3. Scanning electron micrographs obtained from cryogenically fractured cross-section surfaces of the PC-LCP blends: (a) 9 : 1, (b) 8 : 2, and (c) 7 : 3.

감소되는지 여부를 확인하기 위하여 유변학적 물성을 측정하였다.

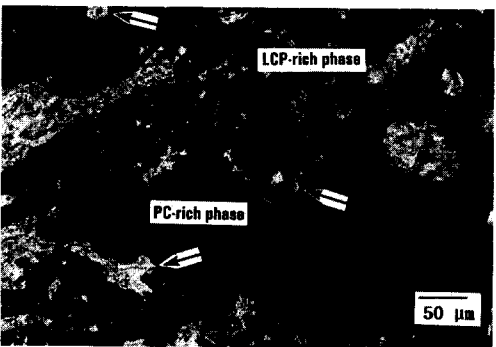
Fig. 4(a)는 순수한 LCP를 250 °C에서 편광 현미경으로 관찰한 사진이다. 순수한 LCP는 용융상태에서 상분리가 없이 고르게 네마틱 상태를 나타낼 수 있다. Fig. 4(b)는 PC-LCP (6 : 4) 블렌드



(a)



(b)



(c)

Figure 4. Polarized optical micrographs of the PC-LCP blends at 523 K: (a) polarized, pure LCP, (b) not polarized, PC-LCP (6 : 4), and (c) polarized, PC-LCP(6 : 4).

드를 250 °C에서 광학 현미경으로 관찰한 사진이다. 이 그림에서 PC-rich 상과 LCP-rich 상을 관찰할 수 있으며, 화살표로 표시한 부분은 두 상의 계면을 나타내고 있다. Fig. 4(c)는 Fig. 4(b)에 편광을 사

용하여 나타낸 것으로서 검은색으로 나타난 부분이 등방상인 PC-rich 상임을 확인할 수 있으며, PC상에 LCP가 녹아들어가는 것을 관찰할 수 있다(화살표로 나타냄). 이는 열분석 결과로부터 계산한 Fig. 2의 결과와도 일치하고 있음을 알 수 있다. Fig. 4(c)에서 LCP-rich 상을 살펴보면 순수한 LCP의 편광 현미경 사진인 Fig. 4(a)와는 다르게 등방상과 같은 형태인 검은색이 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이는 Fig. 2에 나타난 것과 같이 소량의 PC가 LCP상으로 녹아들어갔기 때문이라고 설명할 수 있으며, 또한 LCP상에 녹아들어난 PC가 LCP의 배향을 방해하는 역할을 하기 때문이라고 설명할 수 있다. 유연한 고분자인 PC가 LCP-rich 상에 녹아들어가서 LCP의 배향을 방해하는 현상은 격자 이론으로부터 결정한 degree of disorder (y/x_1)로 설명이 가능하며, y/x_1 은 다음 단락에서 설명하였다.

PC-LCP 블렌드의 고분자-고분자 상호작용계수 (χ_{12}). 본 연구에서는 LCP의 이방성을 고려한 격자 이론을⁴⁵⁻⁵² 이용하여 실험으로 측정된 부피 분율로부터 χ_{12} 를 계산할 수 있는 다음의 식을 제안한 바 있다.^{30,53}

$$\exp\left(\frac{-2}{y}\right) = 1 - v_1\left(1 - \frac{y}{x_1}\right) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & \ln\left(\frac{v_1'}{v_1''}\right) + v_1' x_1 m \left(\frac{y}{x_1} - \frac{1}{x_1 m}\right) - v_1'' (x_1 m - 1) \\ & + x_1 m \left(1 - \frac{1}{x_2}\right) (v_2' - v_2'') + 2m \left[1 + \ln\left(\frac{x_1}{y}\right)\right] \\ & + x_1 m x_{12} (v_2'^2 - v_2''^2) = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} & \ln\left(\frac{v_2'}{v_2''}\right) + v_1' x_2 \left(\frac{y}{x_1} - \frac{1}{x_1 m}\right) - v_1'' x_2 \left(1 - \frac{1}{x_1 m}\right) \\ & + (x_2 - 1) (v_2' - v_2'') + \frac{2x_2}{y} + x_2 x_{12} (v_1'^2 - v_1''^2) = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

여기서 v_1' 과 v_2'' 는 각각 고분자 1-rich 상에 녹아 있는 고분자 1의 겔보기 부피분율과 고분자 2-rich 상에 녹아 있는 고분자 2의 겔보기 부피분율이다. x_1m 과 x_2 는 고분자 1과 고분자 2의 전체길이이며 PC의 반복단위를 1로 하여 계산하였다. 본 연구에서 x_1m 은 72.6 그리고 x_2 는 38.4를 사용하였다. m 은 LCP에 포함된 flexible joint의 개수이며 y 는 LCP의 disorientation factor ($y = x_1 \sin \phi$)이다.⁴⁵ Table 2의 겔보기 부피분율과 식 (3)~(5)로부터 PC-LCP (5 : 5) 블렌드의 χ_{12} 를 결정하였으며 LCP의 이방성을 고려한 경우 χ_{12} 는 0.068로 나타났다. LCP의 이방성을 고려하지 않은 경우는 Kim과 Burns의²⁰⁻²⁴ 방법으로 χ_{12} 를 결정할 수 있는데, 이 경우 χ_{12} 는 0.068로서 LCP의 이방성을 고려한 경우와 차이가 없었다. LCP의 이방성을 고려한 경우와 고려하지 않은 경우의 χ_{12} 가 차이를 보이지 않는 것은 LCP의 degree of disorder (y/x_1)가 0.83으로 매우 크기 때문이다. y/x_1 이 1의 값을 가지면 LCP가 유연한 고분자와 같이 거동한다는 것을 의미한다.⁴⁵ LCP의 y/x_1 이 1에 가까운 값을 가지는 이유는 본 연구에서 LCP의 무정형 부분과 PC와의 상호작용만을 고려하였기 때문이다. LCP의 무정형 부분도 용융상태에서는 네마틱 상태를 나타내기 때문에 y/x_1 의 결과는 PC가 LCP의 배향을 방해하는 역할을 하고 있음을 시사한다. 이 결과는 Fig. 4(c)의 편광 현미경 사진에서 나타난 결과와 일치함을 알 수 있다.

χ_{12} 가 임계값보다 작은 경우에는 두 고분자가 상용성이 있지만 임계값보다 큰 경우에는 상분리가 일어난다고 알려져 있다. χ_{12} 의 임계값은 다음의 식을 이용하여 구할 수 있다.⁵³

$$(\chi_{12})_c = \frac{1}{2}(x_1 m^{-1/2} + x_2^{-1/2})^2 \quad (6)$$

식 (6)으로부터 계산된 $(\chi_{12})_c$ 는 0.039로서 250 °C에서 구한 PC-LCP 블렌드의 χ_{12} 보다 임계값이 작게 나타나는 결과로부터 두 고분자 사이에는 상분리가 있음을 확인할 수 있으며 이는 Fig. 3과 4의 모폴로지 결과와도 일치한다. 본 연구에서 구한 PC-LCP 블렌드의 χ_{12} 는 바이노달에서 결정된 것으로서 온도와 압력이 일정한 조건에서 조성ة 따른 혼합 깃스 자유에

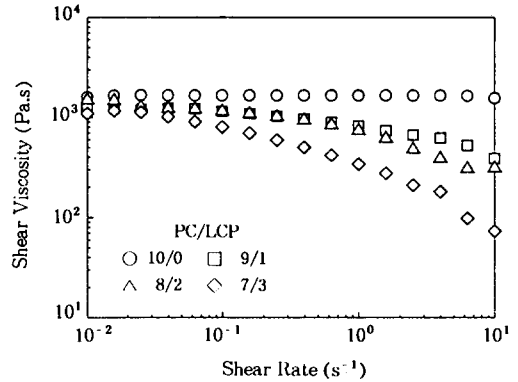


Figure 5. Steady shear viscosity (Pa. s) vs. rate (1/s) of the PC-LCP(10 : 0), (9 : 1), (8 : 2), and (7 : 3) blends, cone & plate fixture at 533 K.

너지의 변곡점으로부터 스피노달을 결정할 수 있으며, LCP의 부피분율이 0.11과 0.81 사이의 값을 가지는 블렌드의 경우에 스피노달 상분리가 있을 것을 예상할 수 있다.

PC-LCP 블렌드의 유변학적 물성. Fig. 5에는 PC-LCP 블렌드의 전단점도를 정상상태에서 260 °C에서 측정한 결과이다. 순수한 PC는 낮은 전단속도에서 Newtonian에 가까운 거동을 보이고 있으나 LCP가 첨가됨에 따라서 전단담화 (shear thinning) 거동을 나타내며 전단점도는 LCP의 조성이 증가할수록 전단담화 현상이 두드러짐을 알 수 있다. 또한 전단속도가 상대적으로 높은 경우에 조성에 따른 전단점도 감소의 폭은 더욱 커짐을 볼 수 있다. 이와 같이 LCP가 첨가됨에 따라 전단점도가 감소하는 현상은 LCP가 섬유상 구조를 형성하기 때문이라고 설명할 수 있다.⁵⁴ 분자구조가 유연한 고분자와 LCP의 블렌드에서 LCP의 조성이 증가할수록 또한 전단속도가 증가할수록 LCP의 섬유상 구조의 형성이 용이하다고 알려져 있으며,^{54,55} Fig. 3(c)의 결과에서 보면 LCP가 30 wt% 포함된 블렌드에서 LCP의 섬유상 구조가 잘 형성되어 있음을 볼 수 있다.

Fig. 6~8에는 동적상태에서 측정한 PC-LCP 블렌드의 손실탄성율, 저장탄성율, 그리고 복합점도를 각각 나타내었다. Fig. 6에서 보면 PC-LCP 블렌드의 손실탄성율은 LCP의 조성이 증가됨에 따라 거의 선형적으로 감소하고 있음을 볼 수 있으나, Fig. 7에서 보면 PC-LCP 블렌드의 저장탄성율은 낮은 진동

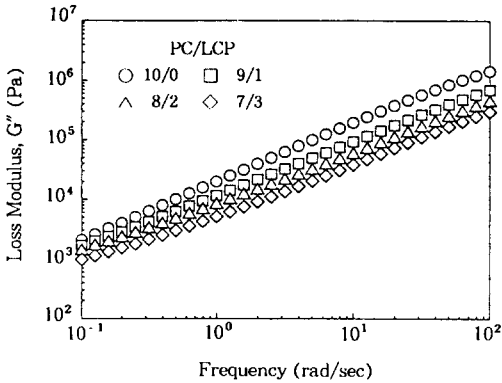


Figure 6. Effect of blend composition and frequencies on the loss modulus (G'') of the PC-LCP blends, parallel plate fixture at 533 K, 10% strain.

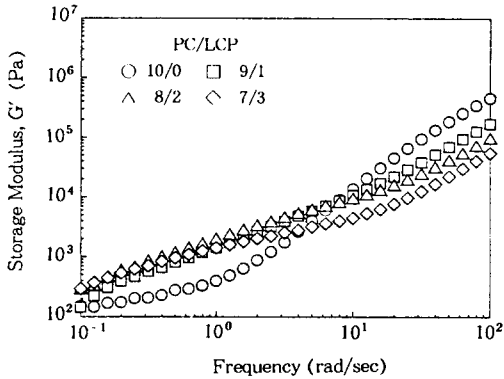


Figure 7. Effect of blend composition and frequencies on the storage modulus (G') of the PC-LCP blends, parallel plate fixture at 533 K, 10% strain.

수 영역 (frequency < 10)에서 LCP의 조성이 증가함에 따라 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이는 분산상인 LCP의 형태가 낮은 진동수에서는 구형으로 잘 분산되어 있기 때문에 분산상 자체가 탄성을 가지게 되므로 결과적으로 블렌드의 저장탄성율이 매트릭스인 PC의 저장탄성율보다도 높게 나타난 것으로 사료된다. 그러나 높은 진동수에서는 스트레스가 증가함에 따라 분산상의 형태가 변형이 이루어지기 때문에 PC-LCP 블렌드의 저장탄성율이 매트릭스인 PC의 저장탄성율보다 낮게 나타난다고 생각할 수 있다. 이와 같이 낮은 진동수 영역에서 분산상이 구형의 형태로 잘 분산되어 있는 경우에 저장탄성율이 매트릭스의

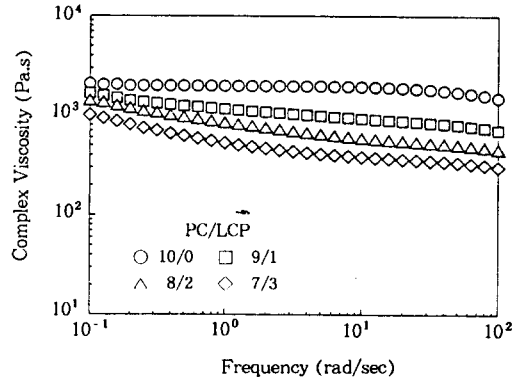


Figure 8. Effect of blend composition and frequencies on the complex viscosity (η^*) of the PC-LCP blends, parallel plate fixture at 533 K, 10% strain.

저장탄성율보다도 증가하는 현상은 Oldroyd의 에멀전 모델로 예측할 수 있다고 보고되고 있다.⁵⁵⁻⁵⁷ Fig. 8에는 PC-LCP 블렌드의 복합점도를 나타내었는데 정상상태에서 측정된 전단점도인 Fig. 5의 결과와 정성적으로는 일치하는 결과를 나타내고 있음을 볼 수 있다.

결 론

용융압출로 제조한 PC-LCP 블렌드의 DSC 열분석 결과 두 개의 유리전이온도 (T_g)가 측정되었으며, PC-rich 상의 유리전이온도는 LCP가 첨가됨에 따라 약 24 K 감소하였고 LCP-rich 상의 유리전이온도는 PC가 첨가됨에 따라 약 2 K 증가하였다. 이 결과로부터 PC-LCP 블렌드는 부분적으로 상용성이 있으며, LCP가 PC에 녹아들어가는 양이 PC가 LCP에 녹아들어가는 양보다 더 많음을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 편광 현미경 사진을 통하여 관찰할 수 있었다.

PC-LCP (9 : 1)과 (8 : 2) 블렌드의 단면을 SEM으로 관찰한 결과 상분리가 관찰되었고 LCP는 구형의 형태로 약 1 μm 의 크기로 잘 분산되어 있음을 알 수 있었으며, PC-LCP (7 : 3) 블렌드에서는 LCP가 섬유상 구조를 형성함을 알 수 있었다. LCP의 조성이 증가함에 따라 섬유상 구조를 형성하는 것은 분산상의 크기가 커짐으로서 (We) number가 증가하기 때문이라고 설명할 수 있다.

PC-LCP (5 : 5) 블렌드에서 두 고분자 사이의 상호작용계수 (χ_{12})를 결정하였으며 523 K에서 LCP의 이방성을 고려한 경우와 고려하지 않은 경우 모두 χ_{12} 는 0.068이었다. LCP의 이방성을 고려한 경우와 고려하지 않은 경우에 χ_{12} 가 차이를 보이지 않는 것은 LCP의 degree of disorder (y/x_1)가 0.83으로 큰 값을 가지기 때문이었다. PC-LCP의 임계 (χ_{12})_c는 0.039로서 실험으로 결정한 χ_{12} 가 임계값보다 크므로 PC와 LCP의 상분리를 확인할 수 있다.

PC-LCP 블렌드의 전단점도는 LCP가 소량 첨가됨에 따라 급격한 감소가 있었으며 이는 LCP가 블렌드에서 섬유상 구조를 형성하기 때문이었다. LCP가 소량 첨가된 PC-LCP 블렌드의 저장탄성율은 낮은 진동수 영역에서 매트릭스인 PC의 저장탄성율보다 크게 나타났다. 이는 분산상이 구형으로 잘 분산된 경우에 분산상 자체가 탄성을 가지기 때문인 것으로 사료된다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 일주학술문화재단의 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Q. Lin, J. Jho, and A. F. Yee, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 789 (1993).
2. T. M. Malik, P. J. Carreau, and N. Chapleau, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 600 (1989).
3. N. Chapleau, P. J. Carreau, C. Peleteiro, P.-A. Lavoie, and T. M. Malik, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1876 (1992).
4. A. Ajji and P. A. Gignac, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 903 (1992).
5. S. H. Jung and S. C. Kim, *Polymer J.*, **20**, 73 (1988).
6. K. G. Blizard and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653 (1987).
7. D. Beery, S. Kenig, and A. Siegmann, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1548 (1993).
8. A. Mehta and A. I. Isayev, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 684 (1987).
9. E. Amendola, C. Carfagna, P. Netti, L. Nicolais, and S. Saiello, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 83 (1993).
10. E. R. Long and W. D. Collins, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 823 (1988).
11. M. R. Nobile, D. Acierno, L. Incarnato, and L. Nicolais, *J. Rheol.*, **34**, 1181 (1990).
12. M. R. Nobile, D. Acierno, L. Incarnato, E. Amendola, L. Nicolais, and C. Carfagna, *J. Rheol.*, **41**, 2723 (1990).
13. R. A. Weiss, W. Huh, and L. Nicolais, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 684 (1987).
14. S. S. Bafna, T. Sun, and D. G. Baird, *Polymer*, **4**, 708 (1993).
15. S. Lee, S. M. Hong, Y. Seo, T. S. Park, S. S. Hwang, and K. U. Kim, *Polymer*, **35**, 519 (1994).
16. R. Kosfeld, M. Hess, and K. Friedrich, *Mat. Chem. Phys.*, **18**, 93 (1987).
17. K. Friedrich, M. Hess, and R. Kosfeld, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **16**, 251 (1988).
18. M. R. Nobile, E. Amendola, L. Nicolais, D. Acierno, and C. Carfagna, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 244 (1989).
19. P. Zhong, T. Kyu, and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1095 (1988).
20. W. N. Kim and C. M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876 (1987).
21. W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 2989 (1986).
22. C. M. Burns and W. N. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1362 (1988).
23. M. Vanneste and G. Groeninckx, *Polymer*, **35**, 162 (1994).
24. Y. S. Seo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 371 (1992).
25. C. Yeung, R. C. Desai, and J. Noolandi, *Macromolecules*, **27**, 55 (1994).
26. S. L. Willet and R. P. Wool, *Macromolecules*, **26**, 5336 (1993).
27. E. Helfand and T. Tagami, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3592 (1972).
28. C. D. Han and J. K. Kim, *Macromolecules*, **22**, 1914 (1989).
29. M. T. Meuse and M. Jaffe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.*, **157**, 535 (1988).
30. H. S. Lee, W. H. Jung, and W. N. Kim, *Polym. Bull.*, in press, 1996.
31. T. Sun and R. S. Porter, *Polym. Commun.*, **31**, 70 (1990).
32. T. Sun, Y. G. Lin, H. H. Winter, and R. S. Porter, *Polymer*, **30**, 1257 (1989).
33. W. J. Jackson Jr. and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci.*, **14**, 2043 (1976).

34. D. Done and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 989 (1990).
35. A. E. Zachariades, J. Economy, and J. A. Logan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2009 (1982).
36. V. A. Nicely, J. T. Dougherty, and L. W. Renfro, *Macromolecules*, **20**, 573 (1987).
37. Y. G. Lin and H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 773 (1992).
38. T.-H. Shinn and C.-C. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1105 (1993).
39. K. R. Amundson, J. A. Reimer, and M. M. Denn, *Macromolecules*, **24**, 3250 (1991).
40. T.-H. Shinn, J.-Y. Chen, and C.-C. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1233 (1993).
41. K. Huang, Y. G. Lin, and H. H. Winter, *Polymer*, **33**, 4533 (1992).
42. E. Joseph, G. L. Wilkes, and D. G. Baird, *Polymer*, **26**, 689 (1985).
43. T. G. Fox, *Macromolecules*, **11**, 1156 (1978).
44. B. D. Favis and J. P. Chalifoux, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1591 (1987).
45. P. J. Flory and A. Abe, *Macromolecules*, **11**, 1119 (1978).
46. A. Abe and P. J. Flory, *Macromolecules*, **11**, 1122 (1978).
47. P. J. Flory and R. S. Frost, *Macromolecules*, **11**, 1126 (1978).
48. R. S. Frost and P. J. Flory, *Macromolecules*, **11**, 1134 (1978).
49. P. J. Flory, *Macromolecules*, **11**, 1138 (1978).
50. P. J. Flory, *Macromolecules*, **11**, 1141 (1978).
51. P. J. Flory and G. Ronca, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **54**, 289 (1979).
52. P. J. Flory and G. Ronca, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **54**, 311(1979).
53. H. S. Lee, M. S. Kim, W. N. Kim, and J. C. Hyun, *Korean J. Rheol.*, **7**, 250 (1995).
54. H. S. Lee, Y. Kim, W. N. Kim, J. C. Hyun, and T. S. Oh, *Korean J. Rheol.*, **6**, 96 (1994).
55. W. N. Kim and M. M. Denn, *J. Rheol.*, **36**, 1477 (1992).
56. J. G. Oldroyd, *Proc. R. Soc. London Ser.*, **A 218**, 122 (1953).
57. J. F. Palierne, *Rheol. Acta*, **29**, 204 (1990).