

〈연구논문〉

열방성 액정고분자를 포함하는 고분자 혼합물의 혼련 특성

김영석 · 이재욱 · 이석현*

서강대학교 이공대학 화학공학과, *아주대학교 공과대학 공업화학과
(1990년 12월 26일 접수)

Mixing Characteristics of the Blends Containing Thermotropic Liquid Crystalline Polymer

Young Sok Kim, Jae Ouk Lee, Sok Hyun Lee

Department of Chemical Engineering, Sogang University

**Dept. of Chem. Tech., College of Eng., Ajou University*

(Received December 26, 1990)

요 약

열방성 액정고분자와 폴리카보네이트를 대상 수지로 하여 용융혼합기로 액정고분자의 함량, 혼합 속도 및 온도 등의 변화에 따른 혼련 특성을 측정하고, 고분자 혼합물의 혼련조건과 유변학적 특성, 모폴로지 사이의 관계를 조사하였다. 혼련 토오크는 100 rpm의 혼합속도에서 극소값을 보이며, 혼합기 내의 전단속도가 낮기 때문에 혼련에 의해서는 LCP가 섬유상으로 형성되지 못하고 구형의 입자로 존재함을 알 수 있었다. 혼합물의 점도는 시험된 전단 속도 영역에서 순수한 고분자보다 현저히 낮으며 5 wt%의 소량 첨가로도 5배의 점도 감소 효과를 보이고, LCP 함량이 약 30 wt%일 경우 점도 및 혼합에너지가 최소로 되었다. Capillary 레오미터의 실험 결과 LCP/PC의 점도비가 1보다 작거나 같은 전단장하에서 LCP는 섬유상을 형성하였으며, 높은 점도비의 경우 LCP의 변형이 어려워 구형의 입자로 존재하였다. 또한 혼합물의 PC T_g 이동은 에스테르 교환 반응에 의한 부분적인 혼화성의 증가에 기인함을 알 수 있었다.

Abstract—Polycarbonate blends containing a thermotropic liquid crystalline polymer were prepared in a laboratory-scale internal mixer at various blend compositions, rotor speeds and mixing temperatures. The effect of deformation history on morphology and rheological properties of blends was studied by means of scanning electron microscopy and capillary rheometer. Characteristic torque values of blends were observed to be minimum at 100 rpm, and LCP particles were no fibril formation because of low shear rate of internal mixer. It was found the viscosity of blends was much lower than that of the neat polymer alone, and the addition of as little as 5 weight percent LCP resulted in 5 times drop in viscosity. The total mixing energy and the viscosity of blends were observed to be minimum at LCP composition of about 30 weight percent. Furthermore, in capillary experiments the dispersed phase occurred the formation of fibrils under the shear field which the viscosity ratio of the dispersed to matrix phase is around unity or less. Based on the DSC results, it is concluded that the reduction of T_g of PC resulted from the partial increase of miscibility due to transesterification reaction supported by infrared spectroscopy.

Key words: blends, thermotropic liquid crystalline polymer, mixing, viscosity, fibrils, transesterification

1. 서 론

견고한 단위체로 구성된 액정고분자는 그 사슬 구조가 보강섬유에 대응하는 막대와 같기 때문에 용융에 의해 섬유상으로서의 형성이 용이하며 일단 일정한 방향으로 배향되게 되면 일반 고분자에서 볼 수 없는 높은 강도를 나타내는 자체적인 복합재료의 특성(self reinforcing effect)을 보일 뿐 아니라 내열성, 내약품성 등이 매우 우수하여 관심의 대상이 되고 있다.

특히 액정고분자의 개발과 함께 분자 복합재의 개념이 대두되고 있는데 분자 복합재는 종래의 폴리블렌드나 섬유 보강 복합재와는 달리 분자 크기로 혼합되기 때문에 보강섬유의 첨가로 인한 점도 상승 및 보강섬유-수지간의 계면에서 접착력 문제와 같은 결함이 거의 없어 낮은 함량으로 보강 효과가 높으면서도 파단 신장도는 낮지 않은 이상적인 보강재의 가능성을 보여주고 있다.

한편 고분자 용융체는 대부분 immiscible하기 때문에 이를 용융 혼합하면 다상계를 형성하게 된다. 따라서 고분자 혼합물의 최종 물성은 분산상의 크기, 형태, 분산 정도 즉 모폴로지에 따라 크게 좌우된다[1-3]. 이러한 분산 특성은 혼합기내의 전단장에 의해 지배적인 영향을 받게 되므로 최근 두 개 이상의 상을 갖는 고분자 혼합물의 모폴로지와 유변학적 특성에 관한 많은 연구[4-6]가 수행되어 왔으며, 특히 액정고분자(liquid crystalline polymer : LCP)의 개발과 함께 분산상이 연신된 섬유상의 형태로 연속상내에 고르게 분산·분포될 수 있는 혼련조건의 발견이 연구대상이 되고 있다[7~10].

이와 같은 고분자 혼합물의 모폴로지는 분산상과 연속상의 점도비, 계면장력, 조성 및 혼합 공정내의 유동장 등의 인자들이 상호 연관을 가지며 복합적으로 영향을 미치게 되므로 주어진 고분자 혼합계라 할지라도 그 모폴로지를 예측한다는 것은 대단히 어려운 일이다. 일반적으로는 매우 낮은 계면 장력(interfacial tension)을 가지며 분산상과 연속상의 점도비가 1보다 작거나 같은 경우 높은 전단장하에서는 섬유상의 형성 가능성을 보이며, 연신 유동장에서 섬유상으로 형성될 가능성이 높다는 사실이 발표되고 있다[11, 12].

그러나 액정고분자를 포함하는 고분자 혼합물의

용융 혼합 및 유변학적 특성은 액정고분자가 갖는 이방성의 구조로 인하여 등방성 고분자들의 혼합물 계와의 전혀 다른 변칙적인 거동을 보이게 되므로 아직도 이 메카니즘에 관한 명확한 규명은 이루어져 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 열방성 액정고분자인 전방향족 혼성 폴리에스테르 수지와 폴리카보네이트 수지를 대상으로 고분자 혼합물계를 구성하고, 용융 혼합기를 사용하여 LCP 함량, 혼련속도 및 온도 등의 변화에 따른 혼련 특성과 모폴로지 변화를 관찰하고 이를 열분석기와 Instron Capillary 레오미터를 이용하여 열적, 유변학적 특성을 측정하여 상호관계를 조사함으로써 우수한 성능의 액정고분자 혼합물을 얻을 수 있는 혼련조건을 발견하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시 료

유연한 사슬의 지지 고분자에 견고한 사슬의 액정고분자를 혼합함으로써 보강 효과가 높으면서도 파단 신장도는 낮지 않은 분자 복합재를 구성하기 위한 연구의 일환으로 열방성 액정고분자로는 상업적으로 시판되고 있는 전방향족 혼성 폴리에스테르 수지 Vectra A-950(Hoechst-Celanese Co.)을 선정 사용하였는데, 이는 70 mole%의 parahydroxybenzoic acid(PHB)와 30 mole%의 2, 6-hydroxynaphthoic acid(HNA)로 구성되어 있다. 한편 지지 고분자로는 범용 엔지니어링 플라스틱의 하나로 성형시 점도가 높기 때문에 유동성이 좋지 않고, 잔류응력에 의한 균열(stress cracking)현상이 흔히 관측되며 내충격성이 약한 비정형의 폴리카보네이트 수지(PC, Lexan 101, General Electric Co.)를 사용하였다.

2.2. 용융 혼합 및 모폴로지

액정고분자와 폴리카보네이트 수지의 용융 혼합은 시그마형의 블레이드를 갖는 용융혼합기(Haake Rheocord ; Rheomix 600)를 사용하여 혼련비, 회전속도, 온도 등을 변화시키면서 혼련 실험을 수행하였다. 이 때 사용된 고분자들은 393K에서 12시간 동안 진공건조 후 사용하였으며, 혼련비는 LCP의

함량이 중량 비율로 5-50 wt% 범위가 되도록 하였다. 또한 용융 혼합온도는 액정 고분자의 네마틱 전이 온도 범위인 563 K 및 573 K로 일정하게 유지하였으며, 회전속도는 20-200 rpm 사이에서 변화시켰다. 혼련 특성을 조사하기 위하여 혼련조건을 다양하게 변화시키면서 혼련시간에 따른 토오크의 변화와 소요 혼합에너지를 측정 분석하였다.

한편 혼련조건이 변화가 액정고분자의 분산 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 용융혼합기로부터 채취한 시료를 액체 질소로 급냉하여 깨뜨린 다음 그 파단면을 Gold로 코팅하여 주사전자현미경(EDAX, ISI-DS 130)으로 관찰하였다.

2.3. 유변학적 성질의 측정

혼련비를 변화시키면서 용융 혼합된 시료의 유변학적 특성을 capillary의 지름이 0.153 cm, L/D가 33인 Instron capillary 레오미터로 조사하였다. 실험 결과의 해석에는 동일한 실험조건 하에서 3회 이상 수행하여 얻은 결과의 평균값을 사용하였으며, 점도 계산에는 Rebinowitch 보정식을 이용하였다.

2.4. 열적 특성

미분 주사열량계(DSC 910 및 Date Analysis System 9900, DuPont)를 사용하여 순수 고분자 및 고분자 혼합물의 열적 특성을 조사하였는데, 열분석은 표준 시료인 인듐으로 온도와 열량을 보정한다음 수행하였다. 열분석에 사용한 고분자 혼합물은 용융 혼합 과정에서 나타날 수 있는 열이력의 영향을 배제하기 위하여 질소 기류하에서 상온에서 593 K까지 20 K/min로 가열한 후 액체 질소로 급냉한 다음 다시 20 K/min로 가열하면서 열분석 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용융혼합기 유동과 capillary 유동 곡선

고분자를 용융 혼합할 때 그 혼련 특성은 첨가되는 고분자 물질의 함량비, 유변학적 특성을 포함하는 제반 물성과 함께 전단 이력과 전단력의 크기에 따라 현저히 영향을 받게 되므로, 혼련 특성을 규명하기 위해서는 무엇보다도 먼저 혼합기 내부의 전단 거동에 대한 지식을 필요로 하게 된다. 그러나

용융 혼합기내의 유동은 일반적으로 단순 전단 거동을 명확히 알기가 어려운 바, 본 연구에서는 혼합기 내부의 유동상태를 capillary 레오미터의 유동특성과 비교 검토함으로써 혼합기의 혼합속도와 전단속도와와의 각 일정한 온도 563 K로 유지되고 있는 용융혼합기에 주입하고 회전속도를 20-200 rpm으로 변화시키면서 혼합기 블레이드를 회전시키는데 요구되는 정상상태의 토오크를 실험적으로 측정하였다. 이 때 토오크와 회전수는 전단응력과 전단속도에 각각 대응되므로 이들의 관계는 비뉴턴성 유체의 거동을 나타내는 물질에 대하여 다음과 같이 표시될 수 있다[13].

$$M=C(n)K N^n \quad (1)$$

여기서 M은 토오크, K와 n은 power law식($\sigma=K\dot{\gamma}^n$)의 매개변수, N은 회전속도, C(n)은 실험적으로 결정되는 상수이다.

한편 Lee 등[14]이 다양한 실험 조건에서 폴리스티렌 용융체를 대상으로 혼합기와 레오미터를 사용하여 유동곡선을 구한 다음 Goodrich와 Porter [15]의 가정을 사용하여 이들을 중첩시킴으로써 회전수와 전단속도와와의 정량적인 관계를 도출하였는 바, 본 연구에서도 이 접근법을 적용하여 LCP와 PC의 유동곡선을 구한 다음 그 결과가 중첩되는 조건으로부터 관계식을 도출하였다.

$$\dot{\gamma}=2.1 \times 10^{-1} N \text{ (sec}^{-1}\text{)} \quad (2)$$

$$\eta=3.1 \times 10^3 M/N \text{ (poise)} \quad (3)$$

식 (2), (3)을 이용하여 도출한 용융혼합기의 회전속도에 대응되는 전단속도에서의 점도 거동을 Capillary 레오미터를 사용하여 측정된 결과를 Fig. 1에 비교 도시하였는데 두 경우의 점도 거동이 비교적 잘 부합됨을 알 수 있었다. 따라서 시그마 블레이드를 갖는 용융혼합기의 회전속도의 범위는 약 8-40 sec⁻¹의 낮은 전단속도에 해당됨을 알 수 있었다

3.2. 혼련 특성

일정온도 563 K에서 LCP 함량이 30 wt% 첨가된 고분자 혼합계의 혼합속도에 따른 토오크의 변화는 Fig. 2와 같다. 혼합속도가 증가함에 따라 토오크는 50-100 rpm 범위에서는 감소하다가 100-130 rpm의

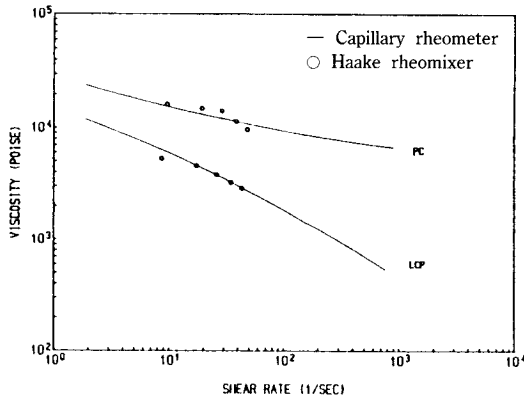


Fig. 1. Comparison between LCP, PC viscosities obtained from Haake Rheomixer and Capillary rheometer at 563 K (Eqs. 2 and 3).

범위에서는 급격히 증가한 다음에는 더 이상 증가하여도 거의 일정한 값을 갖게 되며, 혼합시간이 증가함에 따라 거의 비슷한 양상을 보이면서 감소함을 알 수 있었다. 이는 50-100 rpm의 회전속도 범위에서는 LCP 입자가 미세 크기로 분쇄되면서 PC상내에 분산됨에 따라 LCP에 의한 점도 감소 효과가 속도 증가에 따른 토오크 상승을 능가하기 때문이며, 100 rpm 이상에서는 미세 크기의 LCP 입자가 거의 균일하게 PC상내에 분포되어 있어 분산에 의한 점도 감소보다는 속도 증가에 의한 토오크 상승이 크기 때문에 다시 증가하는 것으로 설명된다.

혼합속도의 변화에 따른 분산 특성을 조사하기 위하여 주사 전자 현미경을 이용하여 관찰한 고분자 혼합물의 모폴로지를 Fig. 3에 수록하였는데, 용융 혼합기내의 전단속도가 낮기 때문에 전체적으로 PC 기지재 내부에서 LCP 입자가 섬유상으로 형성되지 못하고 구형의 입자로 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한 50-100 rpm의 회전속도 범위에서는 LCP 입자의 크기가 회전속도가 증가함에 따라 점차 감소함을 관찰할 수 있는데 반하여 100 rpm 이상에서는 LCP 입자의 크기가 더 이상 미세해지지 않고 분산도가 거의 일정한 상태로 존재함을 알 수 있다. 이는 Blizard와 Baird[16]가 Cone and Plate 레오미터를 이용하여 수행한 LCP와 PC의 혼합계의 모폴로지 연구 결과에서도 낮은 전단속도에서는 LCP가 섬유상으로 형성되지 않는다는 사실과 잘 부합되고 있다.

한편 LCP 함량이 30 wt% 첨가된 경우 100 rpm의

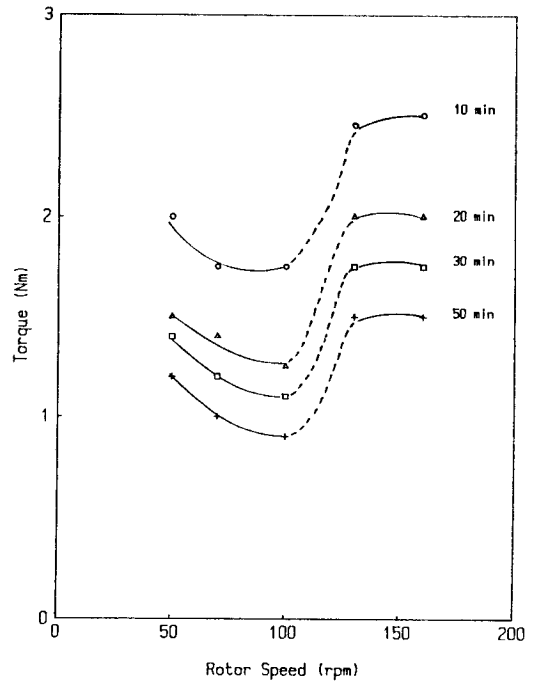


Fig. 2. Effect of mixing speed and time on torque for the blend of LCP/PC=30/70 wt% at 563 K.

혼합속도에서 토오크가 극소점을 갖게 되고 모폴로지 결과에서도 LCP 입자가 어느 정도 미세 크기로 균일하게 분산되어 있으므로, LCP 함량 변화에 따른 혼련 특성의 연구는 혼합속도를 100 rpm으로 고정하여 온도와 조성을 변화시키면서 수행하였다. Fig. 4에는 563K 등은 조건으로 유지하면서 100 rpm의 회전 속도로 용융 혼합할 때 혼합시간에 따른 소요 혼합에너지의 증가를 도시하였는데, 순수한 PC와 LCP의 혼합에너지는 거의 직선적으로 증가하며, 특히 PC는 소요 혼합에너지가 LCP에 비해 대단히 높게 나타남을 볼 수 있다. 그러나 LCP가 5 wt%로 소량 첨가될 경우에도 혼합에너지의 감소가 급격히 일어나고 있어서 LCP는 예측된 보강 기능 이외에 가공 특성의 개선에도 큰 효과가 있음을 보여주고 있다. 또한 소요 혼합에너지는 LCP 함량증가에 따라 단순하게 감소하지 않고 혼합 초기와 장시간 혼합하였을 때 혼합에너지 순위가 바뀌고 있음을 볼 수 있다. 즉 혼합 초기에는 LCP 함량이 증가함에 따라 혼합에너지는 단순하게 감소하지만 혼합이 진행될수록 LCP가 기지 수지내에 분산되면서 그 분산

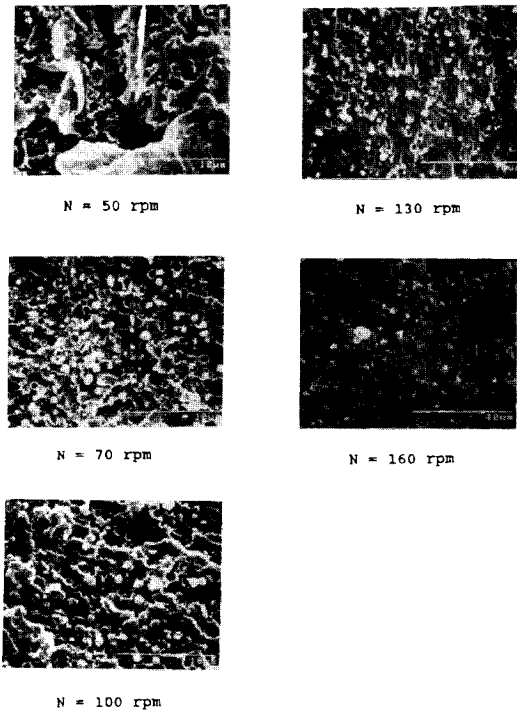


Fig. 3. Effect of rotor speed on the morphology of LCP/PC=30/70 wt% blend prepared at 563 K.

특성이 LCP의 함량 변화에 따라 달라지게 되므로 소소 혼합에너지가 변하게 된다. LCP 함량이 20-40 wt%인 경우 혼합시간이 길어지게 되면 순수 LCP의 혼합에너지보다 오히려 더 낮아지는 경향을 보이고 있으며, 30 wt%의 LCP 함량에서 혼합에너지가 최소로 됨을 알 수 있다.

일정한 회전속도에서의 조성 변화에 따른 토오크의 변화를 Fig. 5에 도시하였는데, 563 K에서는 LCP 함량이 30 wt%, 573K에서는 20 wt%일 경우 토오크가 극소치를 보이고 있다. 이와 같이 LCP의 조성에 따라 토오크가 극소치를 보이는 이유는 20-30 wt%까지의 조성에서는 미세 크기로 분산된 LCP 입자와 PC상간의 접착력 부족으로 인한 interfacial slip이 발생하면서 LCP상이 윤활제 역할을 하게 되고, 이 이상의 조성에서는 LCP 입자의 크기가 점차 증가하면서 분산이 잘 이루어지지 않아 상대적으로 윤활 효과가 감소하는 것으로 해석된다. Fig. 6의 모폴로지에서 구형의 검은 부분은 시편 파단시

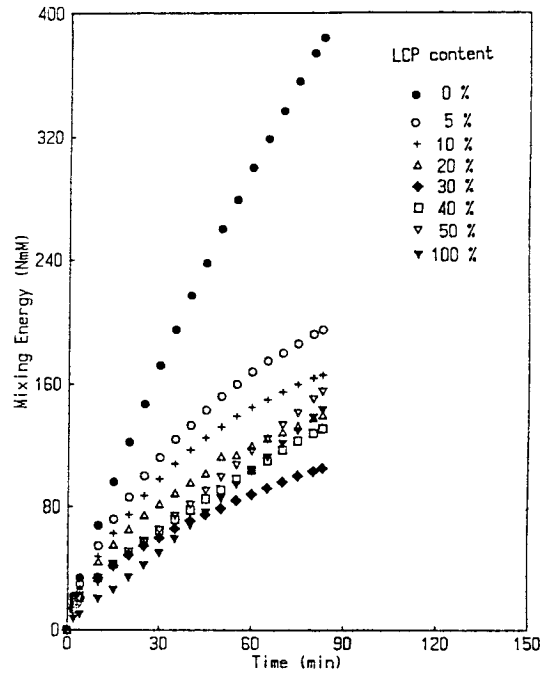


Fig. 4. Mixing energy versus time for blends of LCP and PC at 563K, 100 rpm.

LCP 입자가 빠져 나간 부분으로 LCP와 PC상간에 접착력이 좋지 않은 것을 관찰할 수 있는 바, 이는 위의 설명을 잘 뒷받침해주고 있으며 Mantia와 Valenza 등[17]의 실험 결과와도 잘 일치하고 있다.

3.3. 유변학적 특성

Fig. 7에는 다양한 온도의 변화에 따른 순수 액정고분자의 점도 변화를 전단 속도에 따라 도시하였는데, 전단속도의 증가에 따라 점도가 현저하게 감소하는 Power law 유체와 같은 shear thinning 현상을 보이고 있다. 더우기 등방성 고분자 용융체에 비하면 액정고분자는 상대적으로 낮은 flow behavior index 값을 갖는데 혼성 폴리에스테르 수지 분자간의 상호작용의 저하 및 capillary 입구에서의 연신 유동에 의해 LCP 입자가 섬유상으로 형성됨에 기인하는 것으로 해석된다. 특히 543 K-563 K 온도 범위에서 급격한 점도 변화를 보이는데, 이 온도 범위에서 액정고분자가 부분적으로 녹으면서 네마틱 상으로의 전이를 일으켜서 biphasic 영역이 존재하기 때문이다.

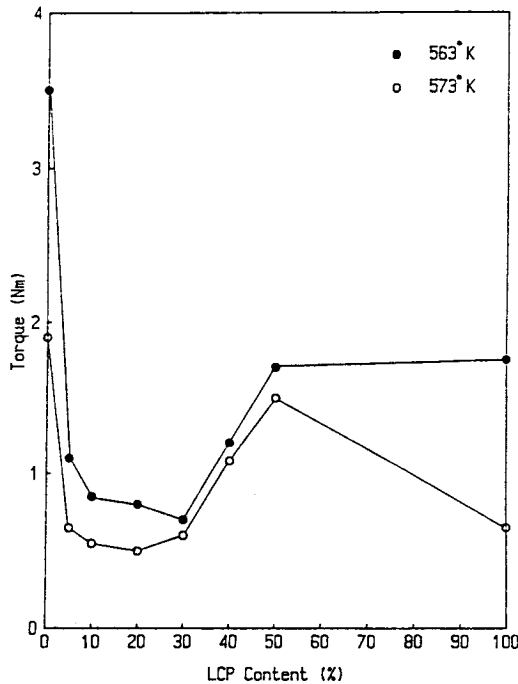


Fig. 5. Torque versus blend composition for blends of LCP and PC at 100 rpm.

한편 열분석 결과 고분자 혼합물의 액정고분자의 네마틱전이 온도가 순수한 액정고분자의 경우보다 약 20K가량 낮아지게 되므로 이 온도에서 측정된 PC와 LCP 및 이들 용융 혼합물의 점도를 LCP 함량 및 전단속도의 변화에 따라 Fig. 8에 도시하였다. 고분자 혼합물의 점도는 시험된 전단속도의 전 영역에 걸쳐 순수한 고분자보다 훨씬 낮은 값을 가지며, 10^2 - 10^3sec^{-1} 의 전단속도 범위에서 5 wt%의 소량의 LCP 첨가로도 약 5배의 점도 감소 효과를 보이는 바, 액정고분자가 가공 조제로서의 역할도 하게 됨을 알 수 있다. 이 현상은 Siegmann과 Mautia 등[18]이 HNA/PHB LCP와 비정형의 폴리아마이드계의 블랜드에서 관찰한 점도 감소 결과와 부합되고 있다.

한편 LCP와 PC의 점도 곡선은 전단속도 55sec^{-1} 에서 서로 교차되며, 이보다 낮은 전단속도 영역에서는 고분자 혼합물의 점도 거동은 액정 고분자와 같이 shear thinning 현상을 보이는 반면 높은 전단속도의 영역에서는 PC의 점도 거동과 같은 양상을 보임을 알 수 있다. 이는 낮은 전단속도에서는 점

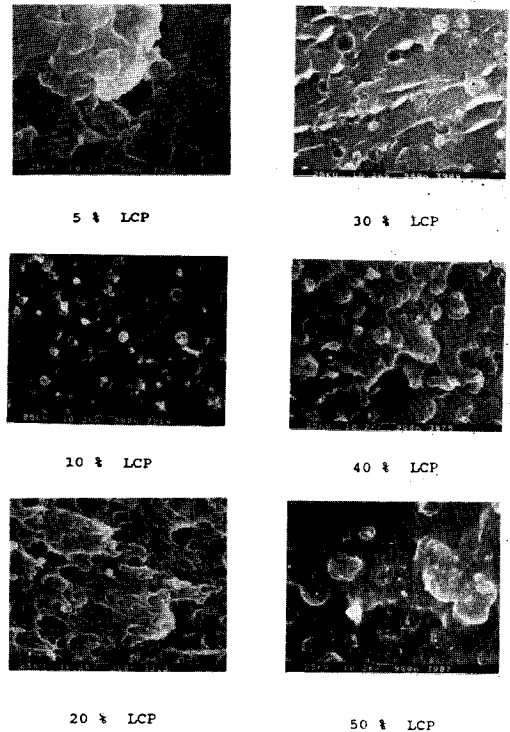


Fig. 6. Effect of composition on the morphology of PC/LCP blends of 563K, 100 rpm.

도가 큰 LCP 입자가 변형을 일으키지 못하거나 capillary 유입구에서의 연신 유동에 의하여 섬유상으로 형성되었다더라도 상대적으로 긴 capillary 내에서 이완되거나 분쇄되어 구형의 입자로 환원되게 되지만 높은 전단속도에서는 섬유상으로 형성된 다음 이완되지 못한 상태로 유동을 일으키기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 10에는 일정 전단속도에서 LCP 함량 변화에 따른 고분자 혼합물의 점도 변화를 도시하였는데, LCP 함량이 증가함에 따라 점도는 점차 감소하다가 30 wt%에서 극소치를 보인 후 다시 증가하게 되는데 용융 혼합시 이 조성에서 토오크가 극소를 보인 사실과도 부합된다.

3.4. 폴리머 블랜드의 열적 특성

미분 주사 열량계를 이용하여 조사한 순수 고분자 및 고분자 혼합물들의 열적 거동을 Fig. 11에 도시하였는데, 액정고분자와 폴리카보네이트 수지의 유리전이 온도(T_g)는 각각 374 K와 424 K이며, 액정

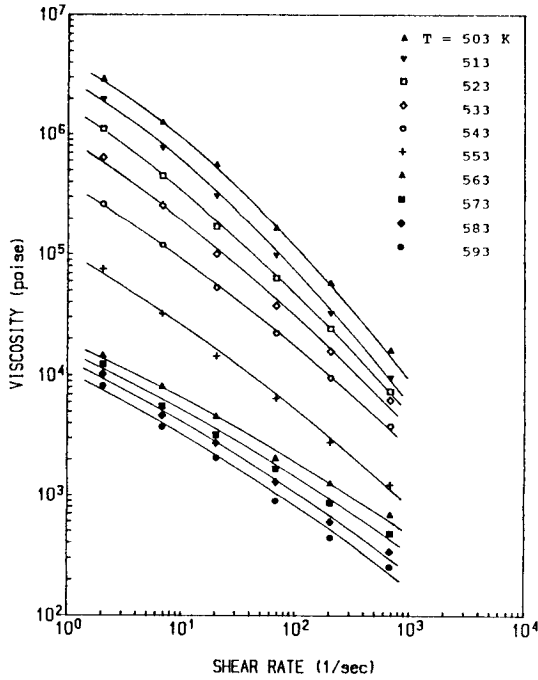


Fig. 7. Viscosity as a function of the shear rate at different temperature of pure LCP.

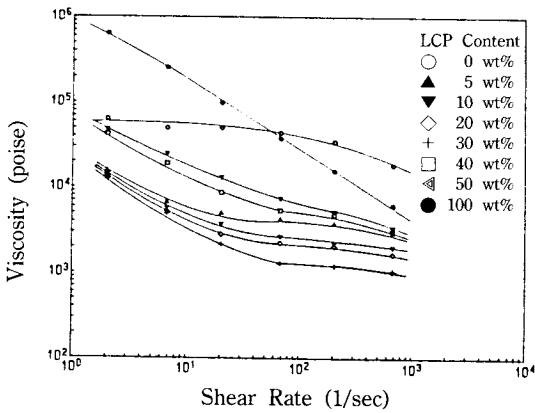


Fig. 8. Shear rate dependency of the viscosity unblended PC, LCP and their blends at 533 K.

고분자의 결정상에서 네마틱상으로의 전이온도는 550 K임을 알 수 있었다. 593 K 부근에서 또 다른 미세한 전이가 보이기는 하지만 DSC 열분석 결과로는 네마틱상에서 등방성상으로의 전이를 명확히 구별하기는 어려웠다.

한편 LCP와 PC 고분자 혼합물의 경우 LCP의 유리 전이는 넓은 온도 영역에 아주 미세하게 나

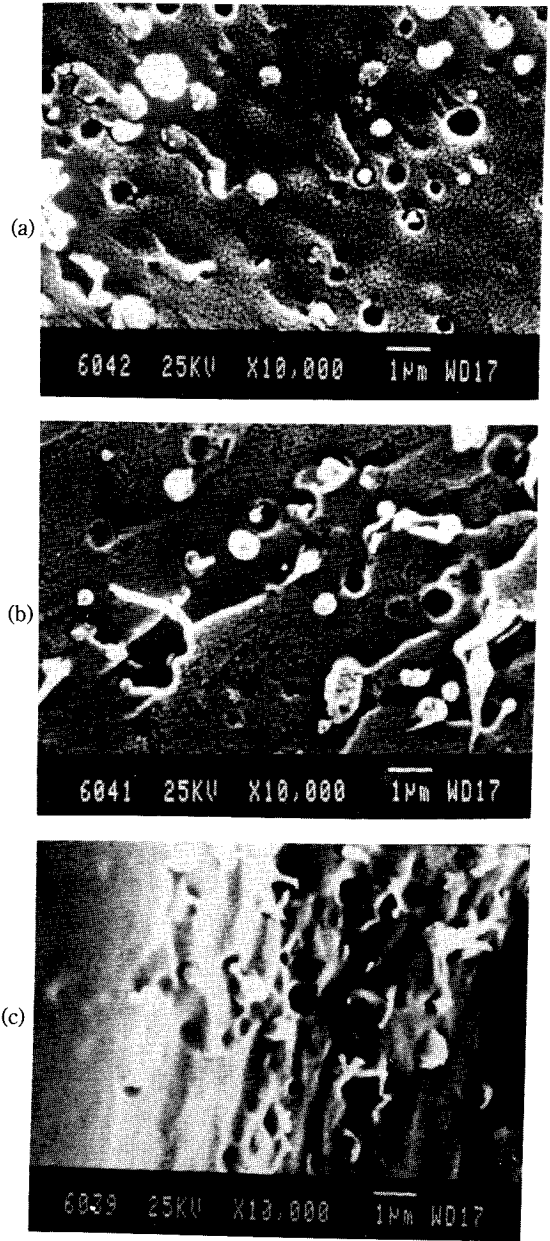


Fig. 9. Effect of shear rates on morphology of LCP/PC=30/70 wt% : (a) $\dot{\gamma}=6.75 \text{ s}^{-1}$ (b) 65.55 s^{-1} (c) 675.5 s^{-1}

타나기 때문에 DSC 열분석 결과는 측정이 거의 불가능하였으며, PC의 T_g 는 Fig. 12에 도시된 바와 같이 LCP의 함량 변화에 따라 현저히 변함을 볼 수 있다. 만약 LCP와 PC의 혼합계가 완전히 immiscible하다면 각 성분 고분자의 T_g 가 조성의 변화에

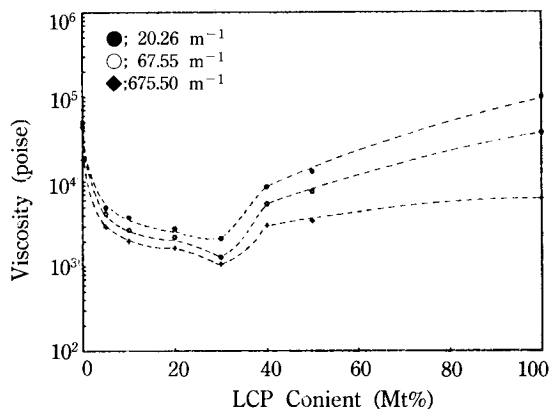


Fig. 10. Composition dependency of the viscosity of LCP/PC blends as a function of shear rate at 533 K.

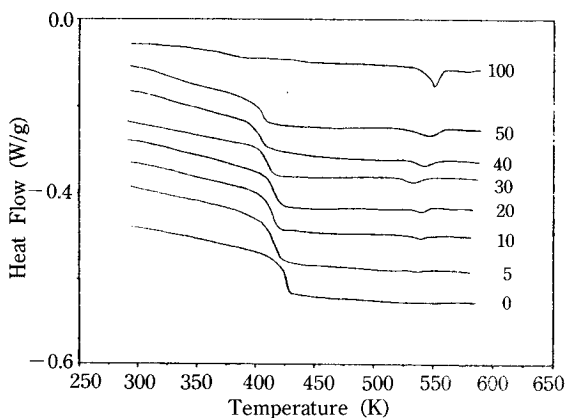


Fig. 11. DSC heating thermograms of PC, LCP and their blends at heating rate of 20 K/min. The numbers denote the weight percent LCP in the blend.

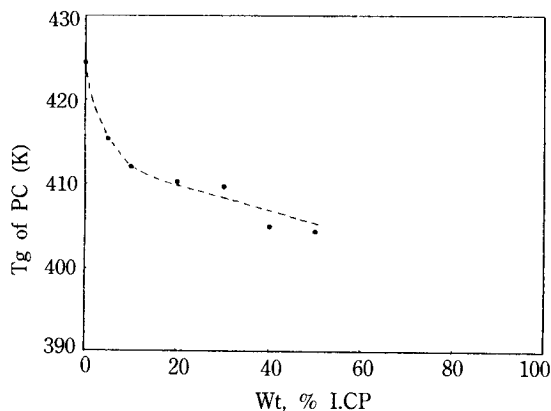


Fig. 12. T_g of LCP in LCP/PC blends as a function of composition

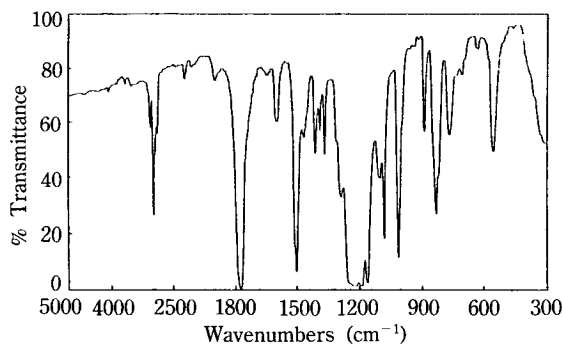


Fig. 13. IR spectrum of pure polycarbonate.

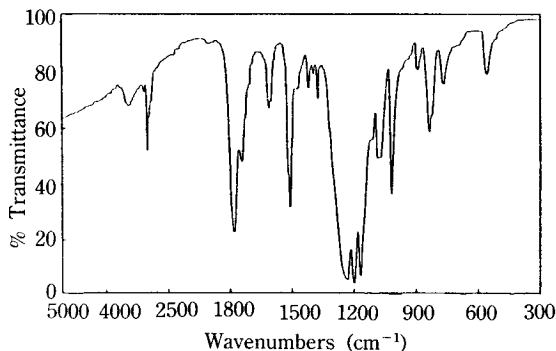


Fig. 14. IR spectrum of PC extracted from LCP/PC=30/70 wt% blend.

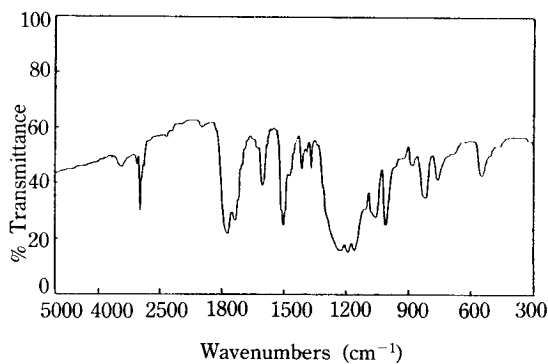


Fig. 15. IR spectrum of PC extracted from LCP/PC=50/50 wt% blend.

따라 거의 변화를 보이지 않아야 하는데 본 연구 결과에서는 LCP 함량의 증가에 따라 PC의 T_g 가 10-20K 정도 감소하는 경향을 보이는 바, 이 혼합계는 partially miscible하거나 혹은 두 고분자 사이에 부분적으로 에스테르 교환반응과 같은 화학적 변화가 일어나는 것으로 해석될 수 있다.

이러한 가능성을 확인하기 위하여 혼합계 중 PC상만을 메틸렌클로라이드 용매에 선택적으로 용해시킨 후 적외선 분광법을 이용하여 화학구조의 변화를 조사한 결과 Figs. 13~15에서 보는 바와 같이 1750 cm^{-1} 부근의 카르보닐 피크가 순수한 PC와는 달리 액정고분자의 함량이 증가할수록 두 개의 피크로 분리되면서 그 강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 혼합계를 이루는 두 고분자 사이에는 에스테르 교환 반응이 부분적으로 일어났음을 간접적으로 확인할 수 있으며 PC의 T_g 이동은 부분적으로 화학반응이 수반되어 부분적인 혼화성의 증가에 기인한 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 열방성 액정고분자와 폴리카보네이트를 대상 수지로 하여 시그마형의 블레이드를 갖는 용융혼합기로 액정고분자의 함량, 혼합속도 및 온도 등의 변화에 따른 혼련 특성을 조사하고, 고분자 혼합물의 혼련조건과 유변학적 특성, 모폴로지 사이의 관계를 규명하고자 시도하였다. 이와 아울러 액정 고분자의 함량 변화에 따른 열적 특성의 변화도 함께 조사하였다.

이상의 연구를 통해 얻은 결과는 다음과 같다.

1. LCP와 PC의 용융 혼련에 있어 토오크는 혼합속도가 증가함에 따라 LCP 입자가 미세 크기로 분쇄되면서 분산되어 LCP에 의한 점도 감소 효과로 감소한 다음 미세 크기로 균일하게 분포되면서 증가하게 되며, 용융혼합기내의 전단속도가 낮기 때문에 LCP가 섬유상으로 형성되지 못하고 구형의 입자로 존재함을 알 수 있었다.

2. LCP/PC 혼합물의 점도는 시험된 전단속도의 전 영역에 걸쳐 순수한 고분자보다 현저히 낮은 점도값을 갖게 되며, 5 wt%의 소량 첨가로도 약 5 배의 점도 감소 효과를 보이므로 액정고분자의 예측된 보강 기능 이외에도 가공 조제로서 가공 특성의

개선에 큰 효과가 있음을 알 수 있다.

3. LCP의 첨가 함량이 약 30 wt%일 때 혼합물의 점도는 극소값을 가지며, 혼합에너지가 최소로 되고 토오크가 극소를 보이는 바, 이는 LCP와 PC 상 간의 접촉력 부족으로 계면에서 interfacial slip이 발생하면서 LCP 상이 윤활제 역할을 함에 기인하며, 더 이상 첨가되면 입자 크기가 증가하면서 분산이 잘 이루어지지 않아 상대적으로 윤활 효과가 감소하는 것으로 해석된다.

4. 분산상과 연속상의 점도비가 1보다 큰 전단장 하에서는 점도가 큰 LCP 입자가 변형을 일으키지 못하거나 capillary 유입구에서의 연신 유동에 의하여 섬유상으로 형성되었다더라도 상대적으로 긴 capillary내에서 이완되어 구형의 형태로 존재하고 있지만, 점도비가 1보다 작거나 같은 영역의 전단장에서는 액정고분자가 전단 방향으로 섬유상을 형성하고 있음을 관찰할 수 있다. 따라서 보강 효과를 높이기 위해서는 연신 유동과 함께 짧은 길이의 다이와 높은 전단속도에서의 성형이 요구된다.

5. 적외선 분광 분석결과 액정고분자의 첨가 함량이 증가할수록 카르보닐기의 피크가 두 개로 분리되면서 그 강도도 증가함에 미루어 PC의 T_g 이동은 에스테르 교환반응에 의한 부분적인 혼화성의 증가에 기인하는 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비를 지원 받아 이루어졌으므로 이에 감사의 뜻을 표하는 바입니다.

참고문헌

1. S. L. Sakellarides and A. J. Mchugh, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1662 (1987).
2. A. P. Plochocki, S. S. Dagli, J. E. Curry and J. Starita, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 617 (1989).
3. A. P. Plochocki, S. S. Dagli, and R. D. Andrews, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 741 (1990).
4. R. Heggs, J. Macarus, R. Markham and D. Mangaraj, SPE 46th ANTEC Conf. Pro., 1437 (1988).
5. M. Boussenane, M. Bakar and A. P. Plochocki, SPE 47th ANTEC Conf. Pro., 593 (1989).

6. L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 602 (1983).
7. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410 (1987).
8. M. R. Nobile, E. Amendola and Nicolais, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 244 (1989).
9. J. L. White, A. P. Plochocki and H. Tanaka, *Polym. Eng. Rev.*, **1**, 217 (1987).
10. K. Min, J. L. White and J. F. Fellers, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1327 (1984).
11. A. M. Sukhadia, D. Done and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 519 (1990).
12. R. Ramanathan and D. G. Baird, SPE 45th AN-TEC Conf. Pro., 1399 (1987).
13. L. L. Blyler, Jr., and J. H. Daane, *Polym. Eng. Sci.*, **7**, 178 (1967).
14. G. C. N. Lee and J. R. Purdon, *Polym. Eng. Sci.*, **9**, 360 (1969).
15. J. E. Goodrich and R. S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, **1**, 45 (1967).
16. K. G. Blizard and D. C. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653 (1987).
17. F. P. Lamantia, A. Valenza, M. Paci and P. L. Magagnini, *Rheo. Acta*, **28**, 417 (1989).
18. A. Siegmann, A. Dagan and S. Kenig, *Polymer*, **26**, 1325 (1985).