

## 액정중합체의 구조 - 물성관계

양민수 · 서문호 · 이석현\*

아주대학교 화학공학과, \*아주대학교 공업화학과  
(1992년 8월 14일 접수)

## Structure - Property Relationship of a Liquid Crystalline Polymer

Min Soo Yang, Moon Ho Suh and Suck Hyun Lee\*

Department of Chemical Engineering, \*Department of Applied Chemistry,  
Ajou University, Suwon 441-749, Korea  
(Received August 14, 1992)

### 요 약

전방향족 폴리에스테르계 열방성 액정중합체(Vectra A-950)를 대상으로 유로가 확장되는 다이로의 압출을 통하여 액정 섬유상의 배향 특성을 조사하고, 이들이 기계적 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 다이의 확장 효과에 의하여 중심에서는 유동방향과 수직방향으로 섬유상이 이중 배향되었으며, 가장자리에서는 주로 유동방향으로만 배향이 일어났다. 그리고 배향 특성은 두께 방향으로 상하 대칭성을 갖는 바깥 영역과 중간 영역으로 구별되었으며, 길쭉은 유동방향으로 배향되고 속층은 중심에서 멀어지면서 배향각이 점진적으로 달라졌다. 이러한 시편의 기계적 강도는 압출 다이의 확장각이 증가하거나 스크류 속도가 증가함에 따라 유동방향이나 그 수직방향 모두 현저한 증가를 보였으나, 파단신도는 유동방향은 감소하고 수직방향은 증가하여 결과적으로 거의 비슷하였으며, 파단신도가 배향상태를 가장 잘 반영하는 기계적 특성임을 알 수 있었다.

**Abstract**—Orientation characteristics and their effect on the mechanical properties of the thermotropic liquid crystalline polymer (LCP) were investigated by extruding Vectra A-950 through a single screw extruder with sheet-type dies of three different diverging angles. The LCP fibrils were oriented in the direction of flow around the edge of the extrudates. In the center of the extrudates the fibrils were oriented normal to the flow direction. It also shows that the orientation of the fibrils in the outer layers occurs along the flow direction. However, in the inner layers, the angle of orientation varies as the position changes. The different orientations were manifested due to the shear stresses of the flow fields and elongational forces of the diverging dies. The mechanical strength of the LCP extrudates increases in every direction as the angle of the diverging die or the rotor speed of the screw increases. However, the elongation at break decreases in the flow direction and increases in the normal direction. It was also found that the orientation state of the LCP fibrils can be examined by measuring the elongation at break.

**Keywords:** liquid crystalline polymer(Vectra A-950), orientation of LCP fibrils, mechanical property, extrusion, diverging die.

### 1. 서 론

열방성 방향족 에스테르계 액정중합체는 견고한 단위체로 구성되어 있으며 그 사슬구조가 보강섬유처럼 강직하기 때문에 섬유 또는 섬유상 물질이 쉽게 얻어진다. 이러한 섬유상 물질이 일단 일정한 방향으로 배향되게 되면 일반 고분자에서 볼 수 없는 높은 강도를 보이며 소위 자체보강성이 나타난다. 뿐만 아니라 구성하는 단위체가 주로 방향족 고리이므로 내열성과 내약품성이 우수하여 지금까지 산·학계의 중요 연구대상이 되어 왔다[1-4]. 액정 고분자의 자체보강성을 응용하기 위하여 분자복합체라는 새로운 소재 개발이 활발하게 이루어지고 있는데, 분자복합체는 종래의 폴리블렌드나 섬유보강 복합체와는 달리 분자 크기로 혼합되어 보강되기 때문에 섬유 등의 첨가로 인한 점도 상승이나 섬유파괴, 계면에서의 접착성 등의 문제가 거의 없는 혁신적인 소재가 될 수 있다. 이러한 혼합물에서는 액정고분자를 섬유상의 형태로 고르게 분산시키는 기술이 매우 중요하며, 형성되는 모폴로지는 분산상과 연속상의 점도비, 계면장력, 조성 그리고 혼합공정에 따른 복잡한 유동장의 영향 등을 복합적으로 받기 때문에 그 예측이 쉽지 않다.

본 연구에서는 전방향족 폴리에스테르계 열방성 액정 중합체를 대상으로 유로가 확장되는 유동장에서의 압출에 의한 분자들의 배향특성과 압출물의 기계적 특성과의 관계를 조사하였다. 본 연구에서 택한 수지 벡트라(Vectra)는 시판되는 열방성 액정 중합체로서 이에 관한 연구가 매우 활발하다. 예를 들면 벡트라의 사슬형태와 채워짐[5], 페닐렌기와 나프틸렌기의 상호 운동[6], 자기장하에서의 배향 속도론[7], 유전율 이완[8]이나 분자 배향[9], 열처리에 따른 구조 형성[10] 그리고 고체화 거동과 회복(recovery)속도론[11] 등이다.

최근의 이와같은 활발한 연구에도 불구하고 액정 고분자의 구조형성과정 특히 결정화 거동과 분자들의 배향 메커니즘 그리고 이러한 구조에서 비롯되는 제반 기계적 및 물리적 특성과의 관계는 아직도 잘 이해하고 있지 못한 실정이다. 본 논문에서는 벡트라의 높은 탄성률이나 인장강도는 주로 분자들의 배향도에 의존하는 것으로 알려져 있으므로 배향과

기계적 특성과의 관계에 초점을 맞추어 기술하고, 그 외에 폴리카보네이트 수지와 혼합물의 거동 그리고 복합재료의 이론을 적용하여 액정구역의 외관비(aspect ratio), 함량 등을 검토한 연구결과는 별도의 논문으로 보고할 예정이다.

### 2. 실 험

#### 2.1. 재료의 선정

열방성 액정중합체는 상품화되어 있는 전방향족 폴리에스테르계인 벡트라 A-950(Hoechst-Celanese사)를 이용하였다. 이 수지는 73몰%의 p-히드록시벤조산과 27몰%의 2,6-히드록시나프토산의 혼성중합체이다.

#### 2.2. 다이제작

단일 스크류식 압출기(Haake Rheocord ; Rheomix 600)에 부착하여 유동이력에 따른 액정중합체의

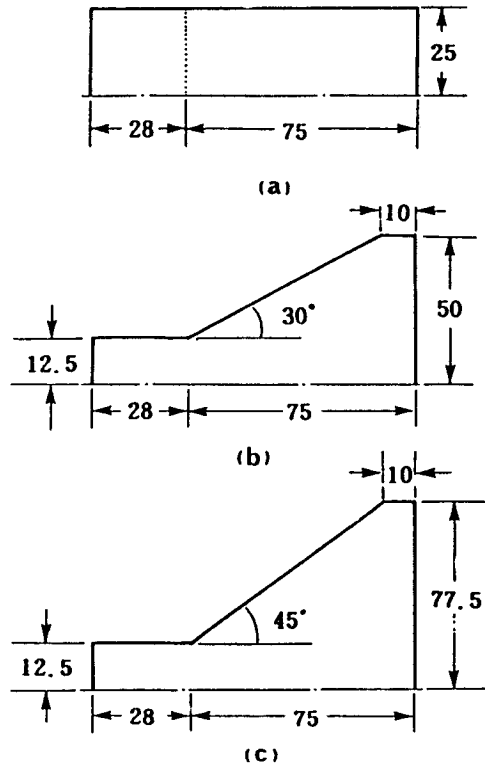


Fig. 1. A sketch of various diverging extrusion dies used in this study. (a) 0°, (b) 30°, (c) 45°

형태와 기계적 특성간의 관계를 관찰하기 위하여 유로가 확장되는 (확장각 : 0°, 30°, 45°)다이를 Fig. 1과 같이 제작하였다. 다이의 두께는 1.0 mm이고, 그림에서 치수의 단위는 mm이다.

**2.3. 기계적 특성**

만능시험기(UTM, Instron사)를 사용하여 시험편의 인장강도, 탄성률, 파단신도 등을 측정하였다. 시험편은 유동방향에 평행한 방향과 수직인 방향을 구별하고 속층(core)과 겉층(skin), 가장자리(edge)와 중앙(center)으로 각각 구분하여 제작하였다. 인장 시험은 상온에서 속도 10 mm/min로 시행하였다.

**2.4. 배향 특성**

형태학적 특성은 X-선 회절분석기(Rigaku, Geiger flex M-3A)를 활용하여 규명하였다. X-선 회절분석은 평면 카메라를 이용하여 회절 사진을 얻은 후 회절점의 방위각 분포를 측정하여 배향도를 계산하였고, 섬유축과 이루는 배향각은 최대의 강도를 보이는 위치에서 구하였다.

**3. 결과 및 검토**

**3.1. 액정중합체의 배향**

일반적으로 액정상태는 유동성이 높기 때문에 액정분자들의 배향이 쉽고 이러한 배향성을 응용하기 위한 목적에서 주로 연구되어 왔다. 고분자액정의 경우도 마찬가지로 배향에 관한 관심이 지대하며 [12, 13] 지금까지 섬유방사, 필름블로잉, 이축연신 등 전형적인 고분자 가공 공정에 의하여 배향시키려는 연구가 시도되어 왔으나 배향은 항상 신장방향으로만 얻어진다는 제약이 따르는 문제점이 있었다.

본 연구에서는 확장각이 0°, 30°, 45°인 유로가 확장되는 다이를 제작하여 단일스크류 압출기에 부착하고, 270°C에서 압출속도를 변화시키면서 슈트형의 압출물을 제조하였다. 압출물의 배향상태를 부분 부분 검토하기 위하여 표피층과 속층, 가장자리와 중앙을 칼과 회전 연마기를 이용하여 절단한 후 X-선 회절 실험을 실시하였는데 그 결과를 Fig. 2에 예시하였다. Fig. 2의 X-선 회절도를 살펴보면

표피층과 속층이 서로 다른 배향을 하고 있고, 가장자리에서 중앙으로 갈수록 유동방향과 이루는 배향각이 점차 바뀌고 있음을 알 수 있다. 배향 특성을 살펴보면 시편의 구조는 두께 방향으로 상하 대칭성을 갖는 바깥 영역과 중간 영역으로 구별되고, 겉층이나 가장자리에서는 유동 방향으로 배향이 일어나나 속층은 가장자리에서 중심으로 이동할수록 배향각이 유동방향으로부터 점진적으로 달라져 중앙에서는 유동방향에 수직으로 배향되었다. 이러한 배향성은 확장하는 다이에서의 유동장으로부터 쉽게 이해될 수 있다. 즉 속층을 중심으로 위아래 표피층은 다이벽면에 의한 전단성분의 유동이 지배하여 중앙이나 가장자리 관계없이 배향방향은 유동의 방향을 따르나 속층은 전단성분보다는 다이의 확장에 의한 신장성분이 추가되어 Fig. 3에서 보는 바와 같이 배향방향은 유동방향에서 일정한 각도만큼 벗어나면서 중심(w=0)에서는 거의 수직인 방향으로 배향이 일어난다.  $P_2 = 1/2[3\langle \cos^2\theta \rangle - 1]$  ( $\theta$ 는 메소겐분자의 장축이 유동방향과 이루는 각,  $\langle \rangle$ 는 모든 분자에 대한  $\cos^2\theta$ 의 평균값)로 정의되는 Hermans 배향함수 값을 구한 결과 대부분 0.69~0.87 범위로서 높은 배향도를 보여주고 배향도는 표피층보다는 오히려 속층에서 약간 더 높은 경향이었다. 위의 결과로부터 다음의 두가지 사실을 확인할 수 있다.

첫째, 대부분의 열가소성 수지를 사출 또는 압출하면 배향은 표피층에서 일어나며 속층은 열에 의한 이완 때문에 배향도가 급격히 낮아지나 열방성 액정중합체는 그 반대이다. 이처럼 견고한 막대형 분자의 배향은 일단 서로 나란하게 배열된 경우가 자유에너지가 낮고 이완시간이 길기 때문에 탈배향(deorientation)이 일어날 가능성이 희박해진다.

둘째, 확장하는 유로에서의 배향을 액정중합체의 경우와 유리섬유로 보강된 경우[14]를 비교하여 보면 매우 유사하다는 점이다. 즉 이 사실은 액정중합체도 질서도가 완벽한 네마틱 액정구역(domain)과 기지재에 해당하는 질서도가 낮은 경계구역으로 구성된 복합재료로 생각할 수 있음을 의미하며, 이러한 모형을 도시하면 Fig. 4와 같다.

이와같은 복합재료 모형을 이용하여 X-선 회절 결과를 나타내면 Fig. 5와 같이 네마틱 액정 구역의 배향은 속층을 중심으로 상·하 겉층은 대칭을 이

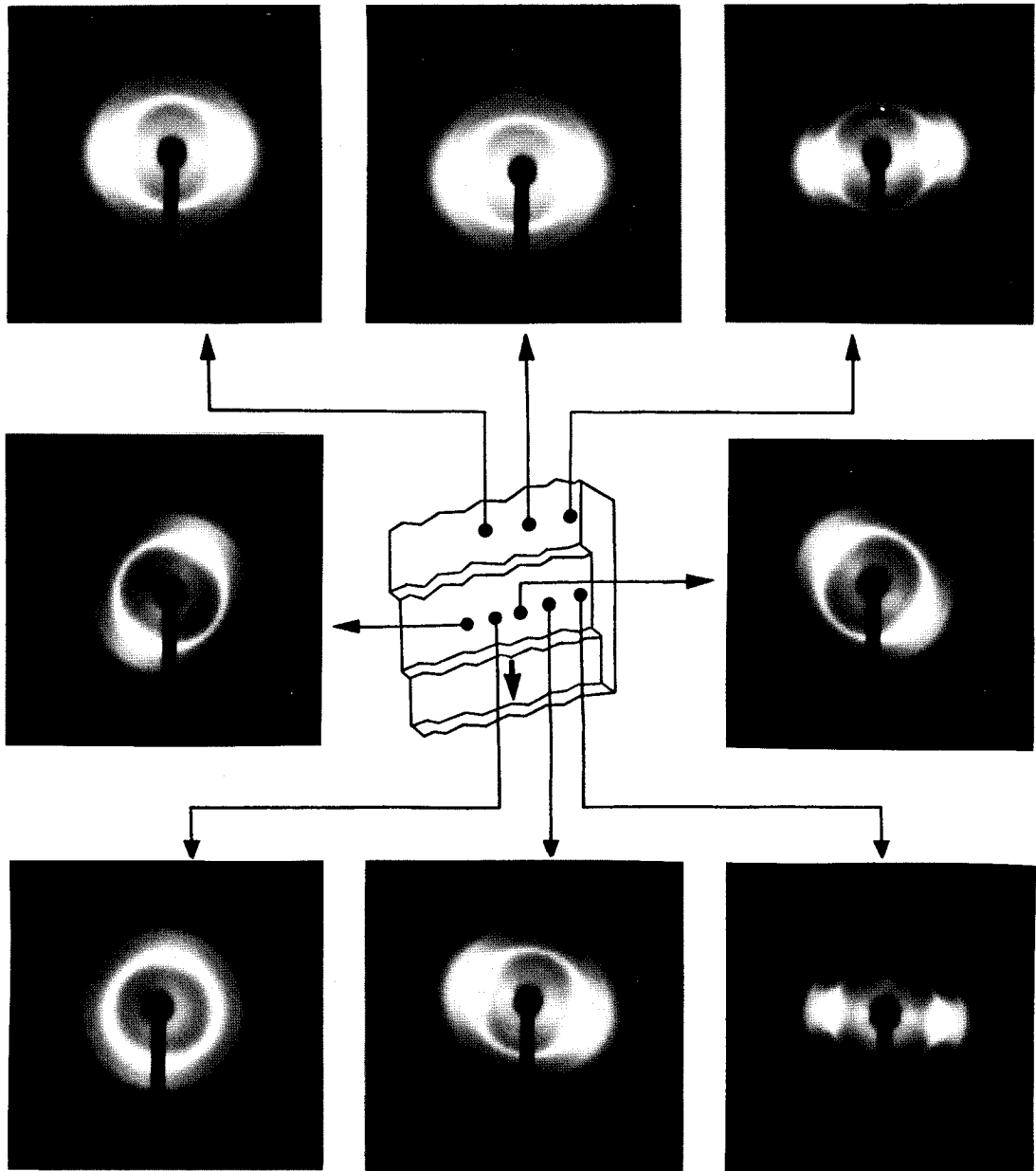


Fig. 2. WAXS patterns for the microtomed samples of the extruded sheets at different positions indicated at the center of the figure (Div. Angle=45°, Die Temp.=270°C, Rotor Speed=120 rpm).

루고, 그 배향각이 일정한 크기씩 달라지면서 중심에서는 유동장에 거의 수직으로 나타나 섬유로 보강된 복합재료의 섬유배향 거동과 일치한다.

한편 DiBenedetto[15] 등은 Fig.4와 같은 형태학적인 모형을 가정하여 액정중합체 PET/PHB(40/

60 mole%) 섬유의 탄성특성과 신장률의 관계를 정량적으로 구하였으며 이때 Halpin-Tsai식[16]이 근간이 되었다. 그러나 이들의 모형에서는 복합재료 관점에서 가장 중요한 역할을 하는 네마틱 액정구역의 파괴분율을 가공과정중에 변하지 않는 상수로

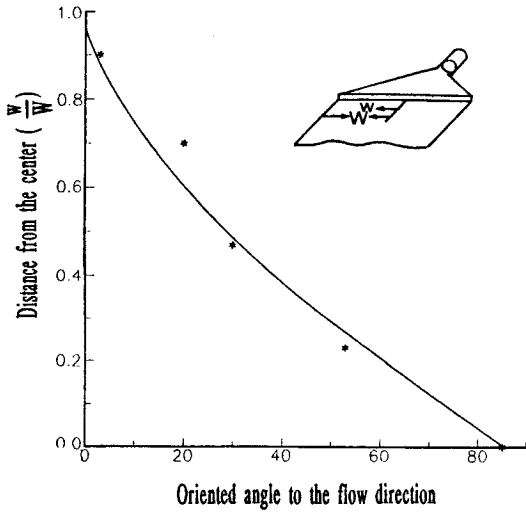


Fig. 3. Oriented angle to the flow direction at different positions.

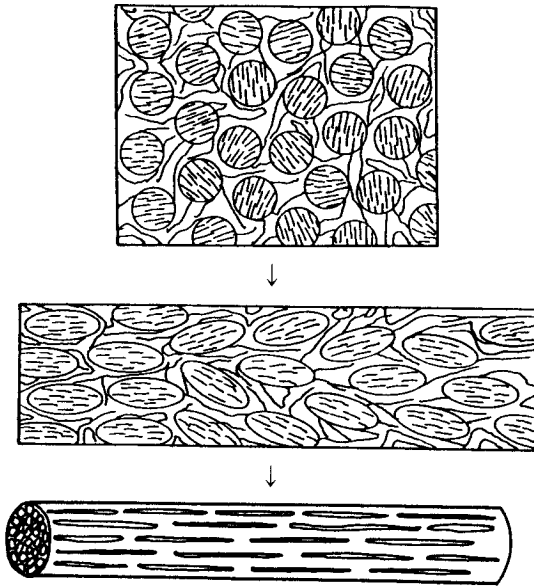


Fig. 4. Orientation model of the LCP as it is being extruded.

다루었고, 이들 domain의 외관비(L/D)가 정량적으로 검토되지 않았다. 본 연구진은 DiBenedetto 모형을 발전시켜 액정중합체의 구조와 탄성특성 관계를 복합재료 관점에서 설명하여 보았으며 별도의 논문으로 투고중에 있다[17].

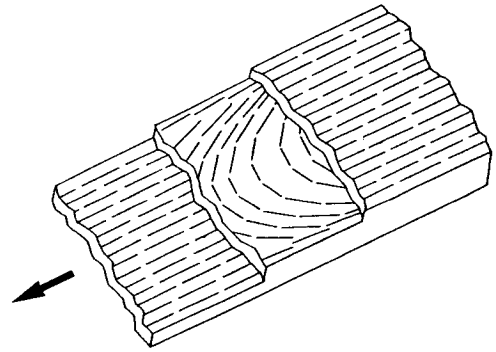


Fig. 5. Flow diagram for the LCP domain orientation.

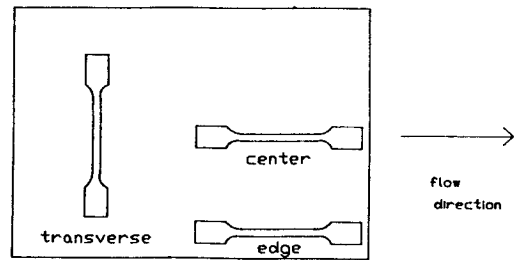


Fig. 6. Specimens for the tensile test at the various positions.

### 3.2. 배향과 기계적 특성

배향과 기계적 특성의 관계는 주로 인장시험을 통하여 조사하였다. 배향상태가 압출물의 표피층과 속층 그리고 가장자리와 중앙에서 각각 다르기 때문에 X-선 시험과 마찬가지로 각 부위에서 시험편을 절단하여 Fig. 6과 같이 제조하였다. 이러한 시험편 제조과정중 발생하는 결함 때문에 전반적으로 기계적 특성은 이미 문헌[12]에 보고되어 있는 수치보다 낮게 나타났다. 따라서 여기서는 그 상대적인 변화와 응력-변형 관계에 주목하여 배향도와 함께 고찰하였다.

Figs 7~9는 동일한 압출조건에서 유로가 0°에서 30°, 45°로 확장해 갈 때의 압출물의 기계적 특성을 나타낸 것이다. 확장각이 0°일 경우 유동방향과 그 수직방향의 인장강도, 파단신도 등을 비교하여 보면 유동방향에서 이들 특성이 더 높고 유동방향에서도 중심보다는 가장자리에서 더 높았다. 확장각이 30°,

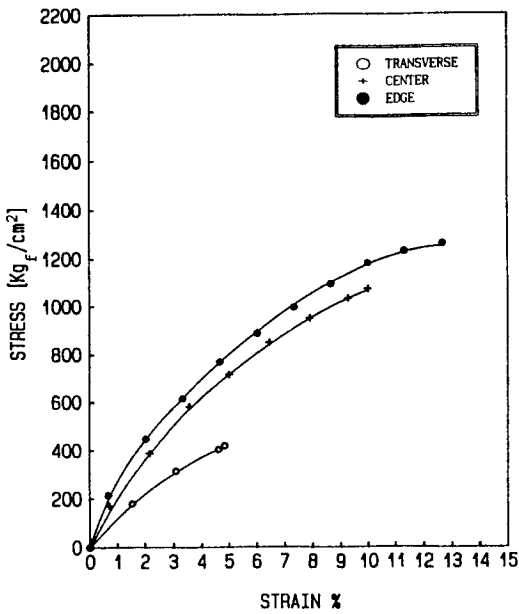


Fig. 7. Stress-strain curves of the LCP extruded sheet (Div. Angle=0°, Die Temp.=270°C, Rotor Speed=120 rpm).

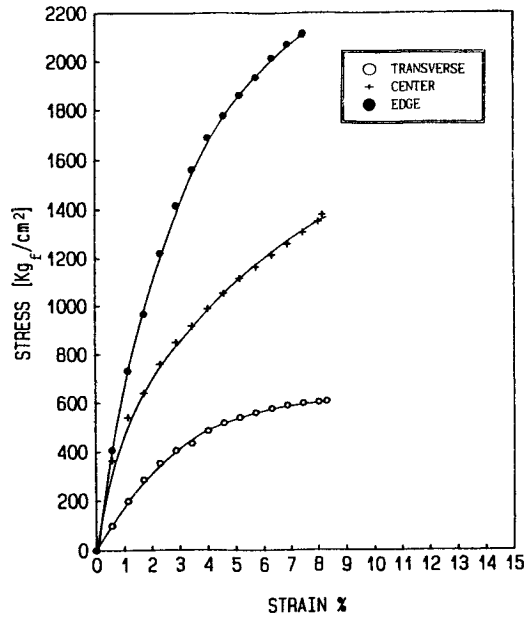


Fig. 9. Stress-strain curves of the LCP extruded sheet (Div. Angle=45°, Die Temp.=270°C, Rotor Speed=120 rpm).

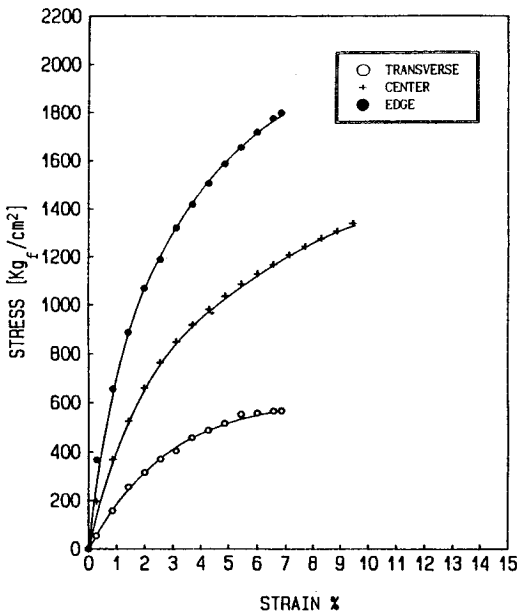


Fig. 8. Stress-strain curves of the LCP extruded sheet (Div. Angle=30°, Die Temp.=270°C, Rotor Speed=120 rpm).

45°로 커지면 인장강도의 차이는 더욱 커졌으나, 파단신도는 각 부위에서 비슷하였으며 확장각이 30° 일 때는 오히려 유동방향의 중심에서 가장 높았다. 한편 파단신도를 유동방향으로부터의 배향각에 따라 측정하면 Fig. 10에서 보는 바와 같이 유동방향에서 멀어질수록 파단신도는 직선적으로 감소하였다. 이 사실은 파단신도가 액정중합체의 배향과 밀접하게 연결되어 있을 뿐만 아니라 배향상태를 가장 잘 반영하는 기계적 특성임을 의미한다.

인장강도의 확장각에 따른 변화를 자세하게 보기 위하여 Fig. 11에는 인장강도와 확장각의 관계를 도시하였는데 확장각에 따라 유동방향이나 수직방향 모두 인장강도가 현저하게 향상되고 있음을 볼 수 있다. 이러한 기계적 거동은 앞에서 언급하였던 종래의 섬유강화 복합재료의 경우와는 대조적이다. 대부분의 섬유강화 복합재료는 배향방향으로 성능이 향상되면 그외의 다른 방향은 성능 증가가 둔화되거나 오히려 저하되는 것이 보통이다. 만일 본 연구에서처럼 유동방향과 수직방향의 이중배향이 일어난다면 이들 섬유강화 복합재료의 인장강도는 양방향에서 비슷하게 나타나야 되나 Fig. 11의 결과를

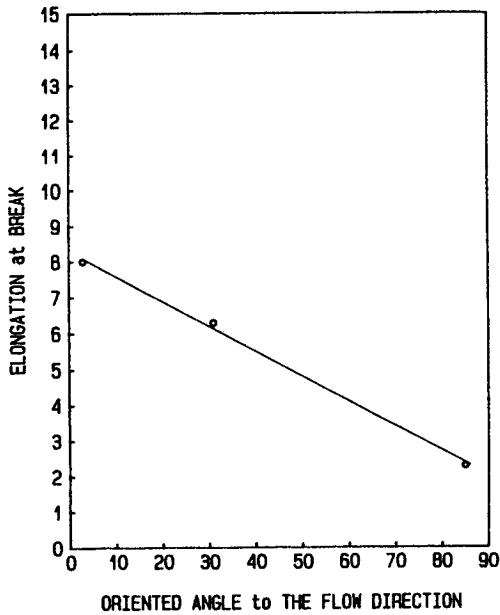


Fig. 10. Elongation at break vs. oriented angle to the flow direction.

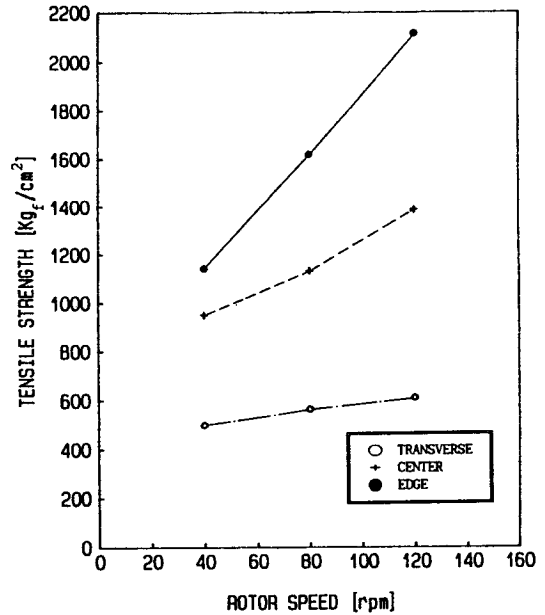


Fig. 12. Tensile strength vs. rotor speed of the LCP extruded sheet (Die Temp.=270°C, Div. Angle=45°).

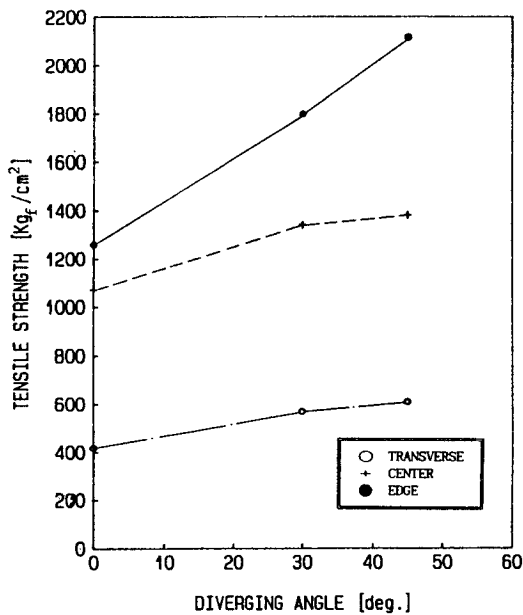


Fig. 11. Tensile strength vs. diverging angle of the LCP extruded sheet (Die Temp.=270°C, Rotor Speed=120 rpm).

보면 확장각이 30°, 45°로 증가할수록 양방향 모두 증가하면서 그 차이는 오히려 커진 것이다. 이러한 경향은 Fig. 12에서와 같이 확장각을 일정하게 유지하고 압출속도를 40, 80, 120 rpm으로 증가시켜도 비슷하였다. 여기서 압출속도가 비교적 높은 것은 인장시험 등을 각 부위에서 시행할 수 있도록 압출 스위트를 압출기 용량에 비하여 크게 제작하였기 때문이며, 배향효과를 높이기 위하여 특별히 높게 택한 것은 아니다. 다이내에서 실질적인 겉보기 전단속도를 대략 계산하여 보면 크기차수가 10 s<sup>-1</sup> 정도로서 대부분의 압출공정 속도범위에 있었다.

Fig. 12를 보면 스크류 회전속도가 증가할수록 인장강도가 현저하게 증가하는 것을 알 수 있는데 인장강도가 세방향 모두에서 증가하는 사실은 액정중합체의 고유한 특성으로서 액정중합체의 가공-구조-특성 관계를 이해하는데 중요한 역할을 할 것으로 생각된다. 액정중합체의 경우 보강재 역할을 하는 액정구역의 모양이나 부피 분률이 배향 과정중 달라지는 것으로 가정하면 이러한 현상은 복합재료 모형을 이용하여 설명이 가능하다[17].

#### 4. 결 론

본 연구에서는 열방성 액정중합체(Vectra A-950)를 확장되는 다이를 통하여 압출시킨 시편의 배향 특성과 기계적 특성을 측정하였으며 그 주요 결론은 다음과 같다.

첫째, 분자들의 배향은 전단력과 확장되는 유로에 의한 신장력의 지배를 동시에 받으며 비교적 전자 보다는 후자가 지배적으로 나타나는 속층 중앙에서는 유동방향에 수직인 방향으로 배향이 일어났다.

둘째, 기계적 강도는 다이의 확장각이 증가하거나 압출속도가 증가하면 유동방향이나 수직방향 모두 인장강도가 현저하게 증가하여 액정 고분자 고유의 현상이 관측되었다. 그러나 파단신도는 유동방향은 감소하고 수직방향은 증가하여 결과적으로 비슷하게 나타나 종래의 섬유강화 복합재료의 거동과 유사하였다. 그리고 파단신도는 배향각에 따라 민감하게 변화되었으며 배향상태를 잘 반영하는 기계적 특성임을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구 수행중 배향상태 파악을 위한 X-선 회절도를 조사하여 주신 코오롱 기술연구소에 감사드리며, 또한 재정적으로 지원하여 주신 한국과학재단에도 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. W.G. Perkins, A.M. Marecelli, and H.W. Frerking,

- JR, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 329 (1991).  
 2. E.G. Joseph, G.L. Wilkes, and D.G. Baird, *Polym. Eng. & Sci.*, **25**, 377 (1985).  
 3. M.S. Ju, M.H. Suh, and S.H. Lee, *Polymer(Korea)*, **16**, 36 (1990).  
 4. D.C. Bassett and A.F. Yee, *Polym. Comp.*, **11**, 10 (1990).  
 5. Z. Sun, H.M., Cheng, and J. Blackwell, *Macromolecules*, **24**, 4162 (1991).  
 6. R.A. Allen and I.M. Ward, *Polymer*, **32**, 202 (1991).  
 7. A. Anwer and A.H. Windle, *Polymer*, **32**, 103 (1991).  
 8. D.S. Kalika and Do Y. Yoon, *Macromolecules*, **24**, 3404 (1991).  
 9. A. Kaito, M. Kyotani, and K. Nakayama, *Macromolecules*, **24**, 3244 (1991).  
 10. A. Kaito, M. Kyotani, and K. Nakayama, *Macromolecules*, **23**, 1035 (1990).  
 11. D. Done and D.G. Baird, *Polym. Eng. & Sci.*, **30**, 989 (1990).  
 12. M. Meier, *ANTEC*, 200 (1989).  
 13. T. Chung, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1549 (1988).  
 14. M. Vincent and J.F. Agassant, "Interrelations between Processing Structure and Properties of Polymeric materials" ed. by J.C. Seferis and P.S. Theocaris, Elsevier, Amsterdam, 1984, p. 241.  
 15. A.T. DiBenedetto, L. Nicolais, E. Amendola, C. Carfagna, and M.R. Nobile, *Polym. Eng. & Sci.*, **29**, 153 (1989).  
 16. J.C. Halpin and J.L. Kardos, *Polym. Eng. & Sci.*, **16**, 344 (1976).  
 17. S.H. Lee and M.H. Suh, Submitted to *Polymer (Korea)*.