

LCP/PC 블렌드 압출물의 탄성 및 점탄성 특성

양민수 · 서문호 · 이석현*

아주대학교 화학공학과, *아주대학교 공업화학과
(1992년 8월 17일 접수)

Elastic and Viscoelastic Properties of an Extruded LCP/PC Blend

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 17, 1992)

요 약

전방향축 에스테르계 열방성 액정중합체(LCP) 벡트라(Vectra)와 폴리카보네이트(PC)를 무게비 30/70으로 구성된 고분자 블렌드를 확장되는 다이들 통하여 압출한 후, 압출쉬트의 탄성 및 점탄성 특성을 만능시험기(UTM)와 동적기계적 스펙트로미터(RDS)를 이용하여 측정하였다. 블렌드의 기계적 특성은 기지재인 PC의 ductility에도 불구하고 순수 LCP보다도 더 brittle하였다. 그러나 탄성률이나 인장강도 모두 PC보다 훨씬 높게 나타나 보강효과가 확인되었다. 이러한 보강효과는 복합계 내부에서 스스로 형성된 직경 2~10 μm 정도의 거대 섬유소, 그리고 거대 섬유소는 다시 직경 0.05 μm 정도의 미세섬유소로 구성된 형태학적 특성으로 설명될 수 있었다. 한편 블렌드의 점탄성 거동은 마치 entanglement coupling이 높은 계의 특성과 비슷하였으며, 시편의 위치에 따른 특성 변화는 관찰되지 않았고, 순수한 LCP의 점탄성 특성과 아주 유사하였다.

Abstract—Elastic and viscoelastic characteristics of extruded sheets of polymer blends composed of 30 wt% thermotropic liquid crystalline polymer (LCP, Vectra A-950) and 70 wt% polycarbonate (PC) have been examined by using UTM and RDS. The sheets are made by extruding the polymer blends through three sheet-type dies of different diverging angles. Despite ductility of the matrix PC, mechanical characteristics indicate that the blends are more brittle than the pure LCP. However, elastic modulus and tensile strength of the blends are higher than those of the pure LCP. The reinforcing effect of LCP can be explained by spontaneous formation of macrofibrils (2~10 μm diameter) composed of microfibrils (0.05 μm diameter). The blend shows similar viscoelastic behavior to the highly entangled polymer system and the pure LCP.

Keywords: elastic and viscoelastic characteristics, LCP/PC blend, extrusion, diverging die, morphology, microfibrils.

1. 서 론

열방성 액정중합체(Thermotropic Liquid Crystalline Polymers, TLCP)와 열가소성 수지의 혼합물을 시도하는 주요 목적은 기지재의 강도를 보강하고

취수안정성을 개선하는데 있다. 유리섬유와 같은 강도가 높은 섬유를 이용한 종래의 섬유강화 열가소성수지도 강도보강이나 취수안정성을 가져올 수 있지만 이러한 외부 섬유를 사용할 경우 혼합계의 점도가 높아지고 가공기기의 마모 그리고 가공중에

일어나는 섬유와의 파괴 등의 심각한 문제점이 있음을 우리는 잘 알고 있다. 이 때문에 많은 연구그룹들이 TLCP 혼합물에 관한 연구를 수행하고 있다. 예를 들면 상연화된 또는 시험 생산단계에 있는 액정중합체와 폴리카보네이트[1-6], 폴리테레프탈산에틸렌[7-12], 폴리테레프탈산부틸렌[2, 13], 나일론[14-17], 폴리에테르 셀론[2], 폴리페닐렌술퍼드[18-20], 폴리셀론[21], 폴리에테르 이미드[22], 폴리에테르 에테르케톤[2], 폴리비닐클로리드[23], 폴리프로필렌[19], 그 밖의 방향족폴리에스테르[2] 등의 혼합물을 압출, 방사, 사출 그리고 압축가공 등의 다양한 방법으로 가공하여 구조와 물성관계를 연구하여 왔다.

지금까지의 주요 연구결과를 보면 혼합물의 형태는 대부분 속/겉질 구조를 보이며, TLCP 함량이 높고 유동장에 신장력 성분이 도입되거나 충분한 전단력하에서는 분산되는 TLCP의 형태가 미세한 섬유상으로 형성되어 첨가효율을 극대화할 수 있었다. 이러한 TLCP의 형태학적 요인 외에 섬유상 TLCP와 기지재간의 접착성도 강도보강에 큰 영향을 미친다. 대부분의 TLCP와 열가소성 수지는 사슬의 강직성에서 차이가 나므로 서로 섞이지 않는 혼합체를 만드나, 고분자가 서로 유사할 경우 예컨대 폴리에스테르타입 TLCP와 폴리에스테르는 부분적으로 섞이기도 한다.

본 연구진은 전방향족 폴리에스테르 액정중합체인 벡트라와 폴리카보네이트의 혼합물을 구성하여 혼련특성과 계면, 그리고 유연학적 특성과 형성되는 모폴로지와의 관계를 이미 보고하였으며[24-26], 본 논문에서는 유동장에 신장력성분을 도입하기 위하여 확장되는 다이를 제작한 후 이를 통하여 압출한 시험편의 탄성 및 점탄성 특성을 보고하기로 한다.

2. 실험

2.1. 혼합물의 구성

열방성 액정중합체는 전방향족 폴리에스테르계인 벡트라 A-950(Hoechst-Celanese사)를 선택하였다. 이 수지는 73몰%의 p-히드록시 벤조산과 27몰%의 2,6-히드록시나프토산 혼성 중합체로서 제조사에서 밝힌 주요특성은 밀도 1.40 g/cm³, 용융점 280°C, 인장강도 165 MPa, 탄성률 9.7 GPa, 그리고 파단신

률 3.0%이다.

열가소성수지 기지재로서는 비스페놀A계 폴리카보네이트 Lexan 101(General Electric사)을 택하였다.

2.2. 혼합물 제조

액정중합체와 폴리카보네이트 수지의 혼합은 용융상태(290°C)에서 시그마형 블레이드를 장착한 용융혼합기(Haake Rheocord)를 사용하여 10분간 시행하였다. 혼련특성을 조사한 결과 액정중합체 함량이 30 wt%일 때 점도감소가 최고에 달하였으며 분산되는 섬유상의 직경도 최소를 나타내어 본 연구에서는 액정중합체의 함량을 변화시키지 않고 30 wt%로 일정하게 유지하였다[25].

2.3. 다이제작

단일 스크류식 압출기(Haake Rheocord : Rheomix 600)에 부착하여 슈트형의 압출물을 제작하기 위하여 유로가 확장되는 다이(확장각 0°, 30°, 45°)를 제작하였다.

2.4. 기계적 특성

만능시험기(UTM ; Instron사)를 사용하여 인장강도, 탄성률, 파단신도 등을 측정하였다. 시험편은 슈트의 속(core)과 겉(skin)층, 그리고 가장자리(edge)와 중앙(center)으로 구분하여 제작하였으며 인장시험은 상온에서 속도 10 mm/min로 시행하였다.

2.5. 동적 기계적 특성

점탄성 특성을 RDS(Rheometrics Dynamic Spectrometer)를 이용하여 선형구간에서 측정하였으며, frequency-temperature sweep 결과를 수평이동하여 환산된 점탄성 특성을 구하였다.

2.6. 형태학적 특성

확장각이 서로 다른 다이들로부터 얻어진 시험편의 형태학적 특성 규명은 주사전자현미경(Akashi ISI-DS-130)을 이용하였다. 시험편을 액체질소로 급냉한 후 그 파단면을 금으로 코팅처리하여 관찰하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. 탄성 특성

폴리카보네이트 수지의 응력-변형 관계를 Fig. 1에 나타내었다. 확장각이 45°인 다이틀 통하여 압출된 쉬트형의 압출물을 각각 유동방향(가장자리와 중앙 부분)과 수직방향으로 구분하여 인장 시험편을 만들어 측정된 결과이다. 예견할 수 있듯이 폴리카보네이트는 대표적인 무정형 수지로서 ductile한 거동을 보여주고 있으며, 유동장에서 배향되더라도 분자들의 이완시간이 짧기 때문에 실제 냉각 과정에서 다시 랜덤상태로 되어 압출물의 위치에 따른 차이는 나타나지 않았다. 그러나 순수한 벡트라를 동일한 다이틀 통하여 압출하였을 경우 응력-변형 거동은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 압출쉬트의 위치에 따라 큰 차이를 보였다. 특히 초기 탄성률이나 인장강도는 유동방향의 배향도가 매우 높은 가장자리와 수직방향의 시편을 비교하면 4배이상 차이가 나고 있다. 이처럼 기계적 특성이 큰 차이가 나는 이유는 액정 중합체가 네마틱 구역 단위로 유동장의 영향을 받아 배향되기 때문이다. 이때 네마틱구역의 외관비(길이

/직경) 즉 섬유상으로 형성된 구역의 가늘기와 배향도는 가공방법에 따라 크게 달라지기 때문에 순수한 고분자라도 탄성률이나 강도가 일정하게 되지 않는다는 사실에 유의할 필요가 있다.

Fig. 3에는 LCP/PC(30/70 wt%)의 응력-변형 곡선을 나타내었다. 혼합물의 기계적 특성은 순수한 LCP보다도 더 brittle하였고 탄성률, 인장강도 등이 감소하였다. 중요한 사실은 LCP가 30 wt% 혼합된 경우도 압출 쉬트의 위치에 따라 기계적 특성이 큰 차이가 있으며 특히 유동장에 수직인 방향(transverse)의 파단신도는 급격히 감소하였다. 그러나 폴리카보네이트와 비교하면 초기 탄성률, 인장강도 등은 증가하여 보강효과를 확인할 수 있었다.

한편 확장각에 따른 인장강도의 변화를 조사하여 보면(Fig. 4) 순수한 LCP보다 그 변화 폭은 크지 않으나 확장각이 커지면서 인장강도는 세가지 시편 모두 증가하고 있다. 압출속도를 40 rpm에서 80, 120 rpm으로 증가시킨 경우도 인장강도가 증가하고 있으며(Fig. 5), 유동장에 수직인 시편에 대해서 살펴보면 확장각의 효과는 별로 크지 않았으나 스크류 속도에 대한 의존성은 상당히 크게 나타났다. 이

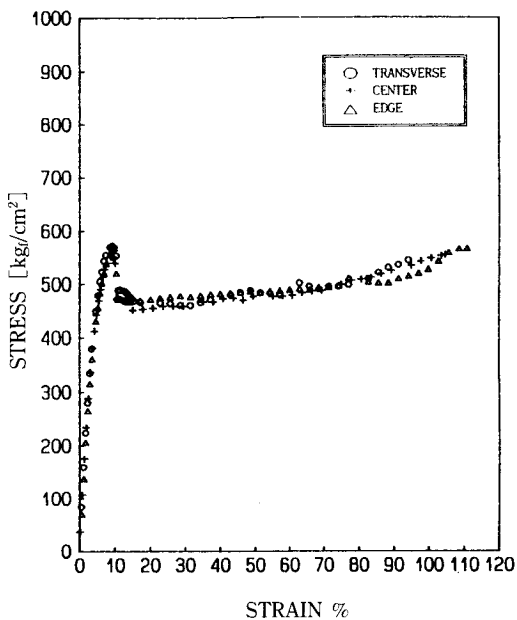


Fig. 1. Stress-strain curve of the pure PC specimens (Div. Angle=45°, Die Temp.=270°C, Rotor Speed=120 rpm).

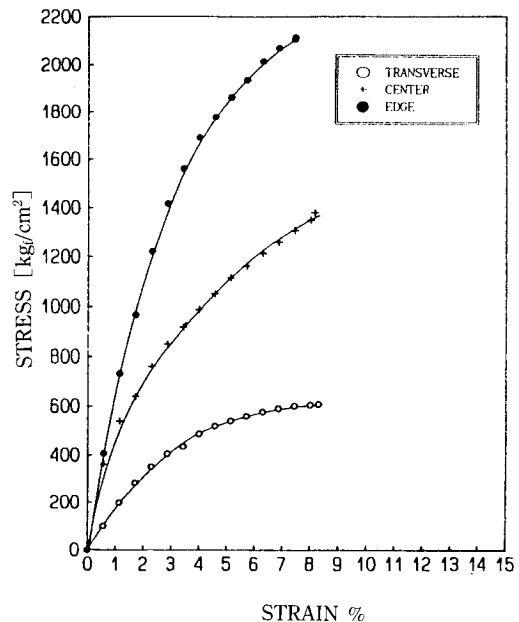


Fig. 2. Stress-strain curve of the pure LCP specimens (Div. Angle=45°, Die Temp.=270°C, Rotor Speed=120 rpm).

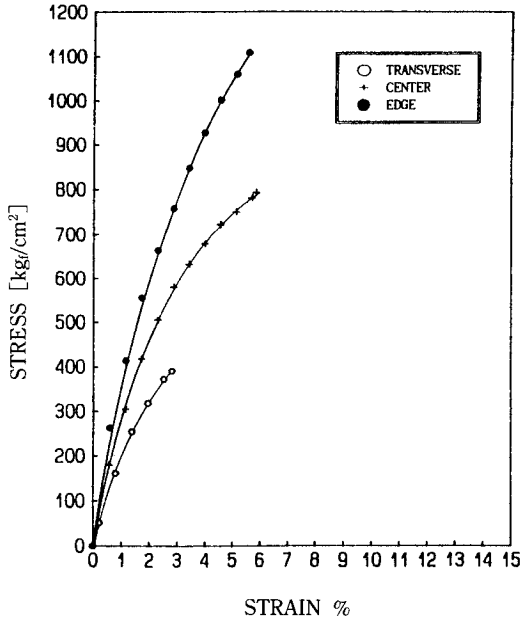


Fig. 3. Stress-strain curve of the LCP/PC (30/70 wt%) specimens (Div. Angle=45°, Die Temp.=270°C, Rotor Speed=120 rpm).

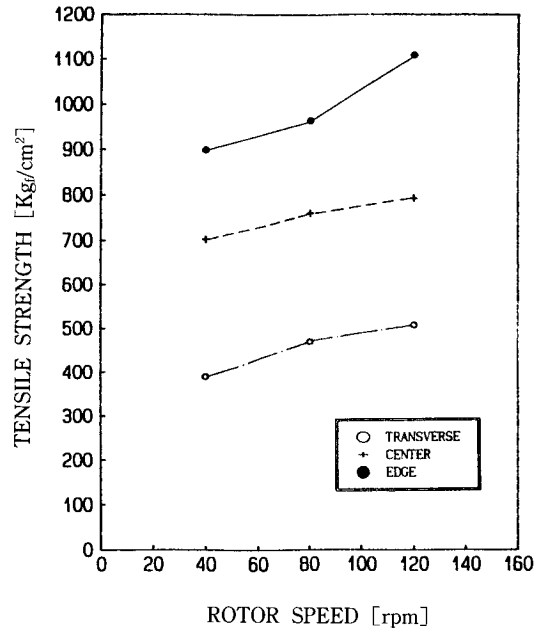


Fig. 5. Tensile strength vs. rotor speed of the LCP/PC blend (Die Temp.=270°C, Div. Angle=45°).

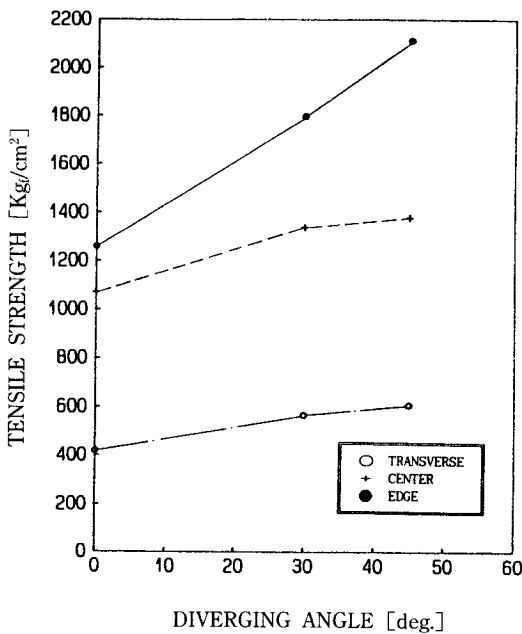
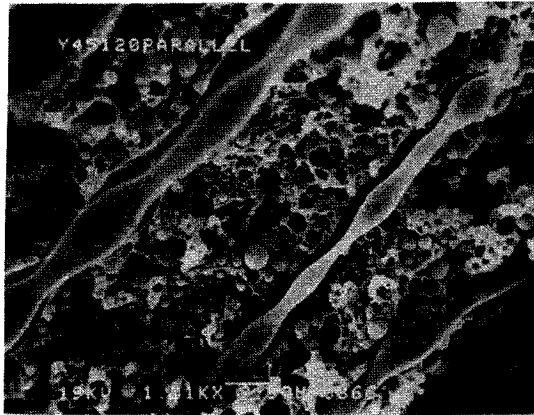


Fig. 4. Tensile strength vs. diverging angle of the LCP/PC blend (Die Temp.=270°C, Rotor Speed=120 rpm).

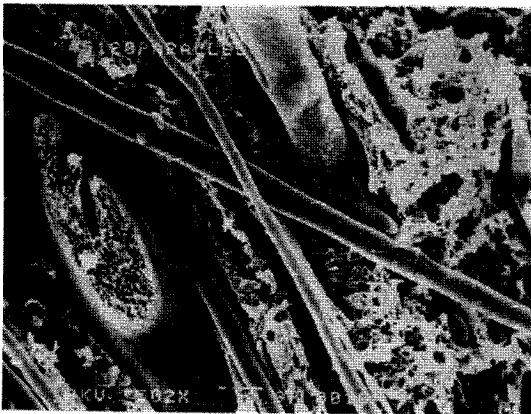
사실은 유로의 확장에 의한 신장력의 도입이 혼합물에서의 배향성이나 액정구역의 섬유상으로서의 분산도 등을 개선시킬 수는 있으나 유동장에 수직인 방향으로의 강도를 올리기 위해서는 압출속도를 높여야 함을 의미한다.

3.2. 모폴로지 특성

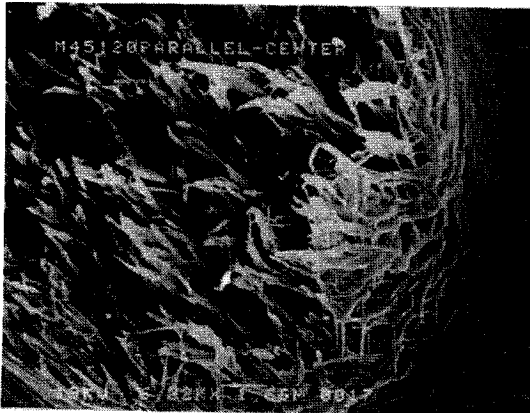
본 연구진은 유로의 수축, 확장에 따른 액정섬유의 직경 변화를 조사하고 이들을 유변학적 특성과 관련지어 설명을 시도하였으며 그 결과는 이미 보고한 바 있다[25]. Fig. 6은 LCP가 30 wt% 함유된 혼합물의 형태학적 특성을 보여주고 있는데 다이 온도가 260°C 인 경우에는 액정 중합체가 섬유상으로 완전히 발달하지 못하고 잘록잘록한 모양을 하고 있으나 다이 온도가 270°C 가 되면 비교적 섬유상으로 잘 발달되어 있음을 알 수 있다. 이와 같은 온도의 영향은 혼합계의 성분간의 점도비가 크게 달라지는데 기인한다[25]. 또한 지금까지 액정 중합체의 형태학적 특성은 지름이 5 μm 내외의 거대 섬유소(mac-rofibril), 0.5 μm 내외의 섬유소(fibril), 0.05 μm 내



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Scanning electron micrographs of the fractured surface of the LCP/PC blend (Rotor Speed=120 rpm, Div. Angle=45°). (a) Die Temp.=260°C, (b) Die Temp.=270°C, (c) center of (b).

외의 미세 섬유소(microfibril)의 계층적인 구조로 이루어진 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서도 이를 확인하였다. 즉 지름이 2-10 μm 정도인 거대 섬유소내에 지름이 0.05 μm 이하의 미세섬유소들이 형성된 것을 Fig. 6에서 볼 수 있다. 앞에서 이미 언급한 바와 같이 LCP를 이용한 보강특성은 가공방법에 따라 시편내부에 형성되는 보강섬유소의 직경이나 외관비, 이들의 분포상태가 영향을 받기 때문에 최적설계를 하기 위해서는 형태학적으로 구조를 제품의 용도에 맞게 제어해야 한다. 뿐만 아니라 액정 중합체와 기지재의 점도가 달라 겔과 속에서 조성의 차이가 생기고, 조성의 차이는 다시 분산상의 형태에 영향을 미친다. Fig. 7을 보면 압출시편의 두개의 바깥 영역과 중간영역 즉 겔질과 속 구조가 다른 것을 섬유상의 배향방향으로부터 확실히 알 수 있다.

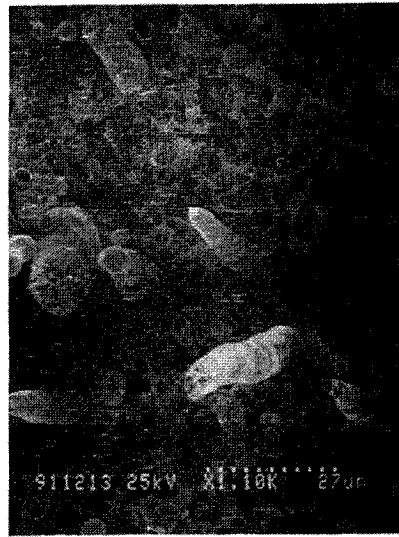
3.3. 점탄성 특성

Fig. 8과 9는 확장각 45°인 다이를 통하여 압출한 LCP/PC(30/70 wt%) 혼합물의 점탄성 특성을 도시한 결과이다. 기지재인 PC의 유리전이온도(150°C)보다 낮은 온도에서는 높은 저장 탄성률(G')을 보이면서 주파수 변화에 따라 탄성률의 크기가 거의 변하지 않는 고체영역이 관찰되고 그 이상의 높은 온도에서는 유리전이영역, 짧은 고무탄성영역, 그리고 유동영역이 차례로 나타나면서 전형적인 무정형 고분자의 점탄성 거동과 유사한 거동을 보였다. 손실 탄성률(G'')은 PC 유리전이온도 부근인 150°C에서 완만한 피크를 확인할 수 있었으며 180°C에서도 작은 피크가 관찰되었다. 시간-온도 중첩원리에 따라 이러한 곡선들을 수평이동하여 150°C에서 구한 master curve를 도시하면 Fig. 10 및 11과 같다. 이동 인자의 온도에 따른 변화는 WLF식의 형태를 따랐으며 식의 인자들도 무정형 고분자의 인자와 비슷한 값으로 나타났다.

Fig. 12와 13에는 압출쉬트의 가장자리와 중앙위치에서의 시편에 대한 G' 과 G'' 을 비교 도시하였다. G' 과 G'' 의 곡선을 비교하여 보면 압출시편의 위치에 따라 전혀 차이가 없으며, 특이한 점은 상당히 낮은 주파수 영역에서도 G' 과 G'' 의 크기가 비슷하거나 G' 값이 오히려 G'' 보다 높고 rubbery plateau가 비교적 짧은 것이다. 이러한 경향은 다이의 확장각을 달리하거나 스크류 속도를 변화시켜도 마찬가지였



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. Scanning electron micrographs of the fractured surface of the LCP/PC blend (Rotor Speed=120 rpm, Div. Angle=45°).

(a) overall view, (b) outer layer of (a), (c) middle layer of (a).

다. 그 이유는 점탄성 거동이 성형범위에서는 매우 작은 크기의 chain motion만을 보이기 때문에 분산되는 액정중합체의 거대한 섬유상의 형태학적 특징이나 분자들의 배향에 큰 영향을 받지 않기 때

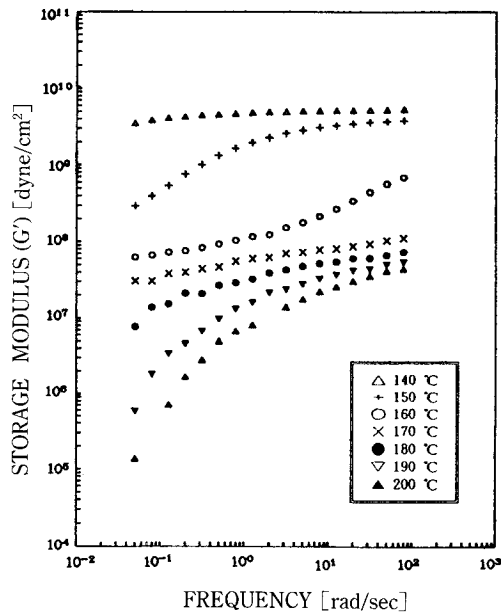


Fig. 8. Storage shear modulus vs. frequency curve of the LCP/PC blend (Die Temp.=270°C, Div. Angle=45°).

문으로 생각된다. 그리고 rubbery plateau 영역에서 G' 값이 G'' 보다 높은 이유는 순수 LCP 또는 이들 혼합물의 점탄성 거동이 entanglement coupling이 많이 되어 있는 계에서처럼 사슬이 견고하기 때문

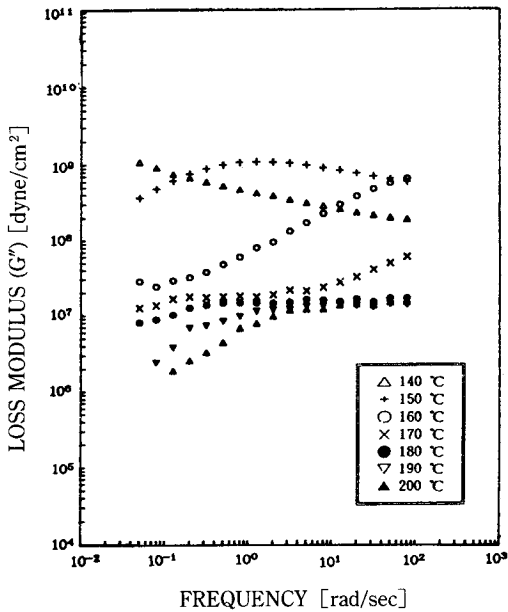


Fig. 9. Loss shear modulus vs. frequency curve of the LCP/PC blend (Die Temp.=270°C, Div. angle=45°).

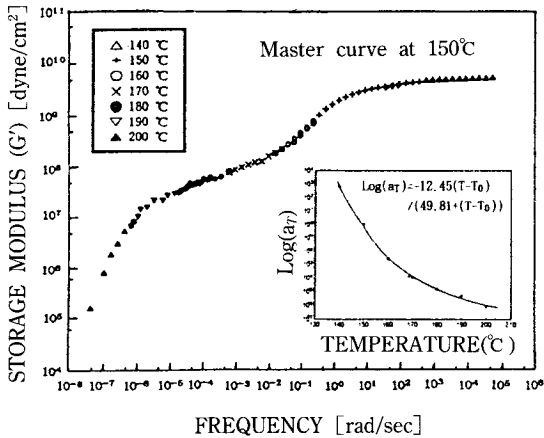


Fig. 10. Results of the application of time-temperature superposition to the data in Fig. 8 (Reference Temp.=150°C).

으로 해석된다. 그러나 순수한 액정 고분자만의 점탄성 거동과 비교하면(Fig. 14와 15) 낮은 주파수대의 점탄성 스펙트럼의 말단이완(terminal relaxation) 영역에서는 유동방향에 수직인 시편에서 G'' 이 G' 보다 높게 나타나 약간의 차이가 관측되었다. 그리고 흥미있는 점은 Fig. 12와 13을 Fig. 14와 15에 비교

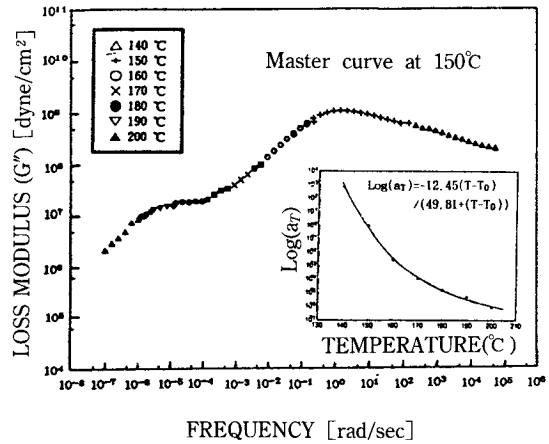


Fig. 11. Results of the application of time-temperature superposition to the data in Fig. 9 (Reference Temp.=150°C).

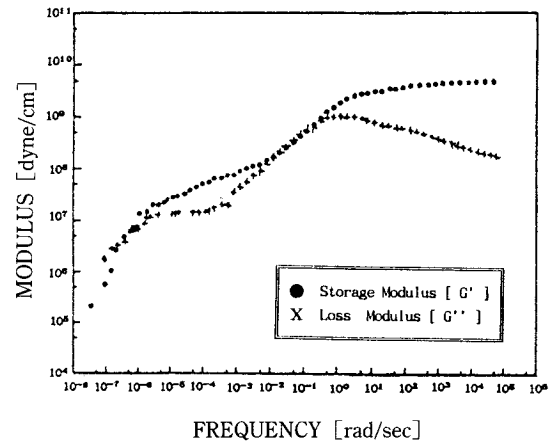


Fig. 12. G' and G'' vs. frequency reduced to 150°C for the edge specimen of the blend.

하여 보면 순수한 액정 고분자와 액정 고분자가 무게비로 30% 들어있는 혼합물의 점탄성 거동이 거의 같게 나타난다는 사실이다. 이 사실은 분산된 액정 고분자가 섬유상을 형성하면서 거의 연속상을 이루고 있으며 실질적으로 혼합물의 점탄성 특성을 지배하는데서 비롯되는 것으로 생각된다. 그리고 주파수 범위 $10^2 \cdot 10^3$ rad/s의 고체영역의 작은 이완 피크는 순수한 액정 고분자에서도 관찰되어 혼합물 때문에 생기는 새로운 이완 현상은 아닌 것으로 밝혀졌다.

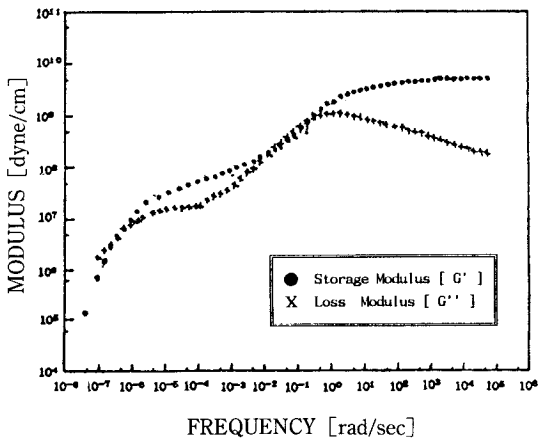


Fig. 13. G' and G'' vs. frequency reduced to 150°C for the center specimen of the blend.

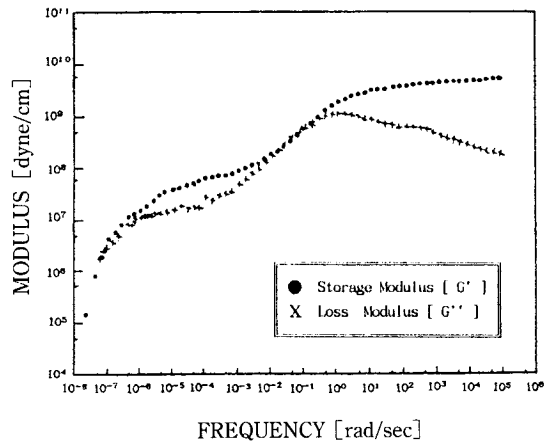


Fig. 15. G' and G'' vs. frequency reduced to 150°C for the transverse specimen of the pure LCP.

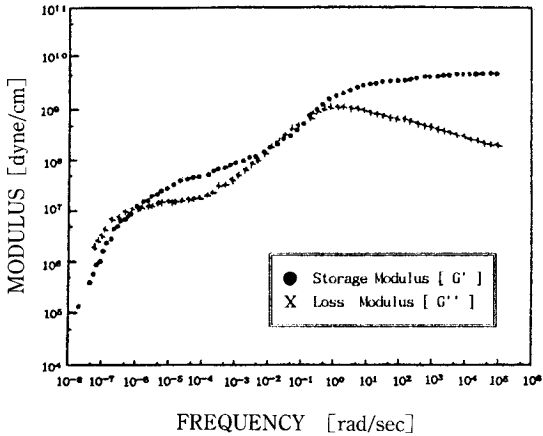


Fig. 14. G' and G'' vs. frequency reduced to 150°C for the edge specimen of the pure LCP.

4. 결 론

본 연구에서는 LCP/PC(30/70 wt%) 혼합물을 확장되는 다이를 통하여 압출시킨 쉬트의 탄성 및 점탄성 특성을 측정하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 혼합물의 기계적 특성은 PC의 ductility에도 불구하고 순수 LCP보다도 더 brittle하였으나 PC에 대한 보강효과는 확인할 수 있었다.

(2) 혼합물의 형태학적 특성은 직경 2-10 μm 내외의 거대 섬유소내에 직경 0.05 μm 내외의 미세

섬유소가 잘 발달되어 있었으며, 복합체 내부에서 스스로 형성되는 액정 중합체의 보강 섬유로서의 기능을 확인하였다.

(3) 점탄성 거동은 마치 entanglement coupling이 높은 계에서처럼 나타났으나 시편의 위치에 따른 변화는 관찰되지 않았다. 그리고 순수한 LCP와 혼합물의 점탄성 특성이 매우 유사하였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 재정적 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. R.A. Weiss, N. Chung, and A. Kohli, *Polym. Eng. & Sci.*, **29**, 573 (1989).
2. G. Kiss, *Polym. Eng. & Sci.*, **27**, 410 (1987).
3. A.I. Isayev and M. Modic, *Polym. Compos.*, **8**, 158 (1987).
4. T.M. Malik, P.J. Carreau, and N. Chapoeau, *Polym. Eng. & Sci.*, **29**, 600 (1989).
5. K.G. Blizare, C. Feterci, O. Federico, and L. Chapoy, *Polym. Eng. & Sci.*, **30**, 1442 (1990).
6. P. Zhuany, T. Kyu, and J.L. White, *Polym. Eng. & Sci.*, **28**, 1095 (1985).
7. W. Brostow, T.S. Dziemianowicz, J. Romanski, and

- W. Werber, *Polym. Eng. & Sci.*, **28**, 785 (1988).
8. M. Kimura and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1697 (1984).
9. M. Amano and K. Nakagawa, *Polymer*, **28**, 263 (1987).
10. A.M. Sukhadia, D. Done, and D.G. Baird, *Polym. Eng. & Sci.*, **30**, 519 (1990).
11. J.X. Li, M.S. Silverstein, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1531 (1992).
12. M.S. Silverstein, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 157 (1991).
13. M. Kimura and R.S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1697 (1984).
14. F.P. LaMantia, A. Valenza, M. Paci, and P.C. Magagnini, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 584 (1989).
15. T.S. Chung, *Plast. Eng.*, **43**, 39 (1987).
16. K.G. Blizard and D.G. Baird, *SPE ANTEC*, **44**, 311 (1986).
17. A. Siegmann, A. Dagan, and S. Kenig, *Polymer*, **26**, 1325 (1985).
18. R. Ramanathan, K. Blizard, and D. Baird, *SPE ANTEC*, **46**, 1123 (1988).
19. H. Seppala, M. Heino, and C. Kaparen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1051 (1992).
20. M.T. Heino and J.V. Seppala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2185 (1992).
21. A. Tsuruta, H. Kawaguchi, T. Ishikawa, and Y. Kordo, *Eur. Pat.* 321236 (1988).
22. M.R. Nobile, D. Acierno, L. Incarnato, E. Amendola, K. Nicolais, and C. Carfagna, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1723 (1990).
23. B.L. Lee, *Polym. Eng. & Sci.*, **28**, 1107 (1988).
24. Y.S. Kim, J.W. Lee, and S.H. Lee, *Korean J. Rheol.*, **2**, 56 (1990).
25. M.S. Ju, M.H. Suh, and S.H. Lee, *Polymer(Korea)*, **16**, 36 (1992).
26. M.S. Yang, M.H. Suh, and S.H. Lee, Submitted to The Korean J. of Rheology.