

Poly(ether ether ketone)과 열방성 액정 고분자 블렌드의 열적 성질에 관한 연구

이헌상 · 김명섭 · 김우년 · 현재천

고려대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 11월 17일 접수)

Thermal Properties of Blends of Poly(ether ether ketone) and a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer

H. S. Lee, M. S. Kim, W. N. Kim and J. C. Hyun

Department of Chemical Engineering, Korea University,
Anam-Dong, Seoul 136-701, Korea
(Received November 17, 1995)

요 약

스크류 압출기로 제조한 poly(ether ether ketone) (PEEK)과 p-hydroxy benzoic acid/poly(ethylene terephthalate) (HBA/PET)의 공중합체인 열방성 액정 고분자의 블렌드를 전조성에 대하여 시차 주사 열분석기 (DSC)와 주사 전자 현미경 (SEM)을 이용하여 연구하였다. 측정된 유리 전이 온도와 유리 전이 온도에서의 열용량 증가분으로부터 PEEK가 액정 고분자에 녹아 들어가는 양보다 액정 고분자가 PEEK에 녹아들어가는 양이 더 많음을 알 수 있었다. 고분자-고분자 상호작용계수 (χ_{12}) 값은 350°C에서 0.069 ± 0.004 이었고, 짝상 (conjugate phase)에서 액정 고분자의 degree of disorder는 PEEK의 질량분율이 증가함에 따라 증가하였다. 블렌드에서 PEEK의 결정화에 액정 고분자는 거의 영향을 주지 않았고, 액정 고분자의 결정화 역시 PEEK에 영향을 받지 않았다. 모폴로지연구에서는 액정 고분자를 PEEK에 10%첨가시에 PEEK의 매트릭스상에서 액정 고분자가 신장된 타원형을 형성하였으며, 액정 고분자를 20% 첨가시에는 액정 고분자가 섬유상 구조를 가지고 있었다.

Abstract - Blends of poly(ether ether ketone) (PEEK) and thermotropic liquid crystalline polymer (LCP) based on poly(ethylene terephthalate) (PET) and p-hydroxy benzoic acid (HBA) prepared by screw extrusion have been studied over entire composition range using a differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). From the measured glass transition temperature (T_g) and specific heat increment (ΔC_p) at the T_g , it shows that the LCP dissolves more in the PEEK-rich phase than does the PEEK in the LCP-rich phase. The χ_{12} was found to be 0.069 ± 0.004 at 350°C. The degree of disorder of LCP in conjugate phase was found to be increased with the increase of PEEK weight fraction in PEEK-LCP blends. SEM studies indicate that fibrillar structure is formed at 20 wt. % LCP in the PEEK-LCP blend.

Keywords: Liquid crystalline polymer, PEEK, glass transition temperature, polymer-polymer interaction parameter, blend.

1. 서 론

Poly(ether ether ketone) (PEEK)은 고온, 고강도 물성을 요구하는 상업적 응용에 널리 이용되는 열가소성 고성능 엔지니어링 고분자로서, 복합재료의 매트릭스(matrix)와 고도의 정밀성형에도 이용된다[1]. 또한 PEEK는 방향족 화합물로서 내화축성이 뛰어나기도하다. PEEK와 같은 유연한 고분자에 액정 고분자(LCP)를 소량첨가하면 기계적 물성과 가공성이 향상될 가능성이 있기 때문에 최근에는 이에 대한 연구가 광범위하게 이루어지고 있다[2-8]. Mehta와 Isayev [2,3]는 PEEK와 열방성 액정고분자인 Vectra 950 A와의 블렌드에서 두 고분자는 상용성은 없지만 소량의 LCP가 PEEK의 가공성을 향상시켜준다고 보고하였다.

고분자 블렌드의 상용성은 블렌드 물성 및 가공성에 미치는 영향이 매우 크기 때문에 활발한 연구가 이루어지고 있다. 상용성의 측정기준으로서는 유리 전이 온도를 들 수 있는데 Acierno와 Naddeo[4]는 PEEK와 열방성 액정고분자인 poly(ethylene terephthalate)/p-hydroxy benzoic acid 공중합체와의 블렌드에서 하나의 유리 전이 온도를 관찰하였으며 이로부터 두 고분자가 상용성이 있다고 보고하였다. Bretas와 Baird[5]는 PEEK와 열방성 액정고분자인 HX 4000과의 블렌드에서 유리 전이 온도의 연구를 통하여 LCP의 무게분율이 50%이하인 경우에는 상용성이 있지만 LCP의 무게분율이 50%이상인 경우에는 부분적으로 상용성이 있다고 보고하였다.

유리 전이 온도는 고분자 블렌드의 상용성을 측정할 수 있는 간단한 방법으로서 열역학적인 상용성 측정기준으로서는 Flory-Huggins 이론이 가장 널리 사용된다. LCP를 포함한 고분자 블렌드의 Flory-Huggins 고분자-고분자간 상호작용계수 (χ_{12})에 관하여서는 Krause[9]가 solubility parameter 방법을 이용하여 poly(butylene terephthalate)와 LCP와의 χ_{12} 를 구하였으며, Meuse와 Jaffe[10]는 Brinke 등[11]이 제안한 binary interaction 이론을 이용하여 LCP를 포함한 블렌드의 χ_{12} 를 결정하는 방법을 제안하였다. 그러나 이 방법은 Meuse와 Jaffe[10]가 지적한 바와 같이 LCP의 이방성(anisotropy)이 고려되지 않았기 때문에 LCP를 포함한 블렌드에서 LCP의 이방성을 고려한 χ_{12} 에 관

한 연구가 필요하여 본 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 PEEK와 LCP 블렌드의 결정화도에 따른 열적 거동을 시차 주사 열분석기를 이용하여 조사하였다. 또한 Flory 그룹에 의하여 제안된 LCP의 이방성을 고려한 격자 이론(lattice theory)[12-19]을 LCP와 유연한 고분자와의 블렌드에 적용하여 분배함수(configurational partition function)를 유도하였으며 이로부터 Flory-Huggins 고분자-고분자 상호작용계수(χ_{12})와 동일한 물리적 의미를 갖는 고분자-고분자 상호작용계수(χ_{12})를 결정할 수 있는 식을 제안하고자 한다. 또한, 유리 전이 온도 방법[20-22]을 이용하여 실험으로부터 결정된 각 상(each phase)의 겉보기 부피분율로부터 PEEK와 LCP의 χ_{12} 를 결정하였다. 또한 블렌드의 상용성과 morphology와의 관계를 연구하기 위하여 주사 전자 현미경을 이용하여 제조한 블렌드의 단면을 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 고분자시료

본 연구에서 사용된 고분자는 poly(ether ether ketone) (PEEK)의 경우 영국 ICI사의 VICTREX 380G이고, LCP의 경우는 일본 Unitika사의 Rodrun 5000이다. Rodrun 5000은 80 mol% HBA/20 mol% PET의 랜덤 공중합체이다. 각 고분자의 특징을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 블렌드 제조

Table 1. Characteristics of Polymer Samples Used in the PEEK-LCP Blends.

	M_w	M_n	T_m^a (°C)	T_g^a (°C)	ΔC_p^a (J/g °C)	ρ^b (g/cm ³)
PEEK ^c	39,000 ^d	14,000	338.3	146.0	0.308	1.26
LCP ^e (R-5000)	-	19,500 ^f	281.7	70.2	0.036	1.41

^aMeasured in our laboratory using DSC.

^bMeasured in our laboratory using specific gravity chain balance.

^cSupplied by ICI Co.

^dData from ref. 34.

^eSupplied by Unitika Co.

^fData from ref. 35.

블렌드는 LCP의 무게분율을 0.1에서 0.9까지 하여 20 mm 지름을 가진 중형비가 24:1인 실험실용 스크류 압출기를 이용하여 배럴영역에서는 350°C에서, 다이영역에서는 320°C에서, 유속은 30 rpm 조건에서 제조하였다. 블렌드를 제조하기 전에 구성 고분자들을 진공오븐에서 120°C에서 24시간동안 진공건조하였다.

2.3. Differential Scanning Calorimeter (DSC)

DSC실험은 Perkin-Elmer사의 DSC-7으로 하였으며, 온도검정은 인듐 ($T_m=156.6^\circ\text{C}$, $\Delta H_f=28.5\text{ J/g}$)을 이용하였다. PEEK와 LCP는 모두 결정성 고분자로서 냉각속도를 다르게 하면 결정화도가 다르게 된다. 따라서 본 연구에서는 결정화도에 따른 PEEK-LCP 블렌드의 열적거동을 조사하기 위하여 DSC에서 냉각속도를 다르게 하여 실험하였다.

첫번째 실험은 압출기에서 나온 extrudate를 열처리 없이 25°C에서 370°C까지 승온속도는 20 K/min으로, 냉각 속도는 320 K/min으로하여 이 과정을 세 번 반복했다. 두번째 실험은 25°C에서 370°C까지 20 K/min으로 승온을 한 뒤 370°C에서 7분간 머무른 후 다시 20 K/min의 속도로 냉각한 후, 20 K/min으로 승온하였다. 세번째 실험은 25°C에서 370°C까지 20 K/min으로 승온한 뒤, 370°C에서 7분간 열처리해서 액체질소에 급냉한 다음 다시 25°C에서 370°C까지 20 K/min으로 승온해서 열분석을 하였다.

본 연구에서 측정된 유리 전이 온도는 접선의 선택에 따라 $\pm 0.5\text{ K}$ 의 오차가 있었으며 T_g 에서의 열용량 증가분 (specific heat increment) (ΔC_p)은 $0.02\text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 의 오차가 있었다.

2.4. Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM으로는 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-MK 3이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PEEK-LCP 블렌드의 T_g

PEEK-LCP 블렌드에서 시차 주사 열분석기 (DSC)

로 분석한 결과 두개의 유리 전이 온도 (T_g)를 관찰할 수 있었으며 이를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1은 PEEK와 LCP 블렌드에서 조성에 따른 PEEK의 유리 전이 온도 (T_g)의 변화를 보여주고 있다. Fig. 1에서 액체질소에서 급냉한 블렌드의 경우 PEEK의

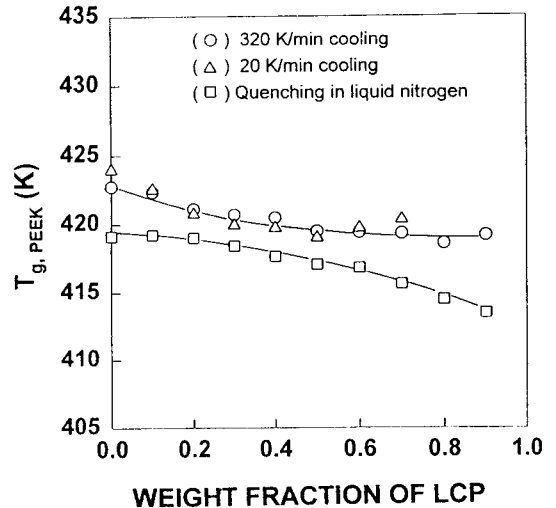


Fig. 1. Effect of blend composition on the T_g of PEEK in PEEK-LCP blends obtained (Δ) by 20 K/min cooling, (\circ) by 320 K/min cooling, (\square) by liquid nitrogen cooling.

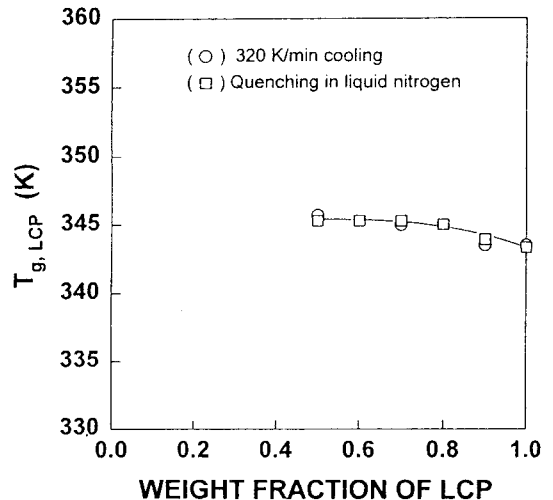


Fig. 2. Effect of blend composition on the T_g of LCP in PEEK-LCP blends obtained (\circ) by 320 K/min cooling, (\square) by liquid nitrogen cooling.

유리 전이 온도는 상대적으로 서서히 냉각한 (20 또는 320 K/min) 블렌드의 경우 보다 유리 전이 온도가 낮음을 볼 수 있다. 이는 블렌드에서 PEEK의 결정부분의 영향으로 설명할 수 있다. 냉각속도를 빠르게 하면 결정부분이 생성될 시간이 작아지게 되기 때문에 블렌드에서 결정화도가 작아지게 된다. 결정부분은 무정형부분의 운동성을 방해하는 역할을 하는 것으로 알려져 있으며 따라서 결정화도가 작아지게 되면 유리 전이 온도는 감소하게 된다. 이와 유사한 결과는 Crevecoeur와 Groeninckx[23]에 의해서 보고된 바 있다. 또한 PEEK-LCP 블렌드에서 PEEK의 유리 전이 온도는 LCP가 첨가됨에 따라 약 6 K정도 감소함을 Fig. 1에서 볼 수 있다. 이는 LCP가 PEEK에 어느정도 녹아들었기 때문이라고 해석할 수 있으며 이로부터 PEEK-LCP 블렌드는 부분적으로 상용성이 있음을 알 수 있다.

Fig. 2에는 PEEK-LCP 블렌드에서 LCP의 유리 전이 온도를 조성에 따라 나타낸 그림이다. Fig. 2에서 보면 블렌드상에서 LCP의 유리 전이 온도는 약 2K 정도 증가하였다. LCP의 유리 전이 온도는 냉각속도에 따라 변화가 거의 없음을 Fig. 2에서 볼 수 있는데 이는 LCP의 구조 때문이라고 사료된다. PEEK와 같은 유연한 고분자의 결정은 접힌사슬 (folded chain) 구조를 가지는데 반하여 열방성 LCP인 Rodrun 5000의 결정은 접힌사슬 구조를 가지지 않으며 한쪽 방향으로 배향을 한 nonperiodic layer (NPL) 구조를 갖는다. 즉 네메틱 상태에서 같은 종류의 단량체가 서로 이웃하게 되는 경우 고체결정 상태 (solid state crystalline)를 보이게 된다. 이러한 nonperiodic layer 구조는 Amundson 등[24]이 Rodrun 5000에 대하여 NMR의 연구를 통하여 제안한 바 있다. 또한 LCP는 용융상태에서도 한쪽 방향으로 배향을 하는 네메틱 상태를 나타내므로 [25] 용융상태와 고체결정상태에서 구조의 변화가 크지 않다. 이는 LCP의 용융엔탈피가 3 J/g으로 매우 작게 나타나는 것에서도 확인 할 수 있다. 따라서 LCP는 냉각속도에 따른 구조의 변화가 크지 않기 때문에 냉각속도에 따른 유리 전이 온도의 변화는 무시할 수 있다. PEEK-LCP 블렌드에서 PEEK의 유리 전이 온도가 감소하며 LCP의 유리 전이 온도가 증가하는 결과로부터 PEEK와 LCP는 부분적으로 상용성이 있음을 알 수 있었다. 이와 유사한 결과는 Bretas와 Baird[5]에 의해서도 보고된 바 있다.

3.2. PEEK-LCP 블렌드의 결정화도

Fig. 3에는 PEEK-LCP 블렌드에서 PEEK의 결정화도를 조성에 따라 나타내었다. 결정화도는 다음의 식으로부터 계산하였다: $X_c = \Delta H_f / \Delta H_0$. 여기서 ΔH_0 는 순수한 100% 결정의 용융엔탈피이며 문헌으로부터 130 J/g의 값을 사용하였다[26]. ΔH_f 는 DSC로 측정된 시료의 용융엔탈피이다. Fig. 3에서 보면 액체질소에서 급냉한 경우의 PEEK의 결정화도는 0.1 정도로서 거의 무정형상태임을 나타내고 있다. 냉각속도를 느리게 (20, 320 K/min) 한 경우의 PEEK의 결정화도는 0.3~0.35의 값을 가짐을 볼 수 있다. Zhong 등[6,7]은 소량의 LCP가 첨가되면 LCP는 PEEK 결정화의 기핵제 역할을 하여 PEEK의 결정화도를 증가시킨다고 보고한 바 있다. 그러나 본 연구의 결과 LCP의 첨가에 따른 PEEK의 결정화도는 큰 변화가 없음을 Fig. 3에서 볼 수 있다.

Fig. 4에는 PEEK-LCP 블렌드를 320 K/min으로 냉각한 후 20 K/min으로 승온할 때의 DSC thermogram을 나타내었다. 550 K 부근에서의 흡열 피크는 LCP의 용융을 나타내고 600 K 부근에서의 흡열 피크는 PEEK의 용융을 나타낸다. 그림에서 보듯이 PEEK-LCP 블렌드에서 PEEK와 LCP의 용융온도는 블렌드의 조성에 따라 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. Fig. 5는

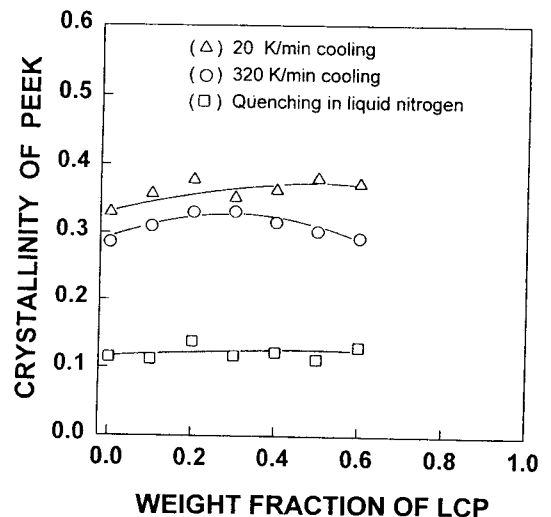


Fig. 3. Effect of blend composition on the crystallinity of PEEK in PEEK-LCP blends obtained (Δ) by 20 K/min cooling, (O) by 320 K/min cooling, (□) by liquid nitrogen cooling.

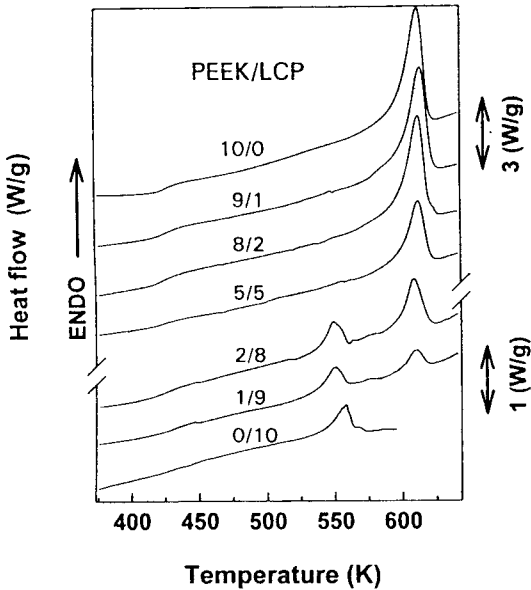


Fig. 4. DSC thermograms of PEEK/LCP blends at different LCP compositions at heating rate of 20 K/min.

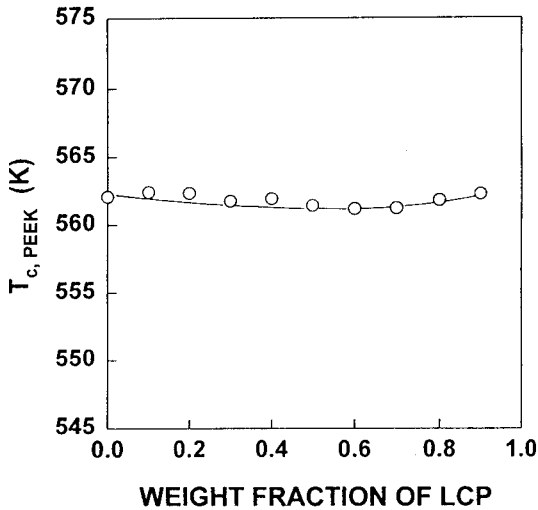


Fig. 5. Effect of blend composition on the crystallization temperature of PEEK in PEEK-LCP blends at cooling rate of 20 K/min.

PEEK-LCP 블렌드를 20 K/min 으로 냉각하는 과정에서 측정된 PEEK의 결정화온도를 조성에 따라 나타내었다. PEEK의 결정화온도는 LCP가 첨가되더라도 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. Fig. 4와 Fig. 5의 결과로부터

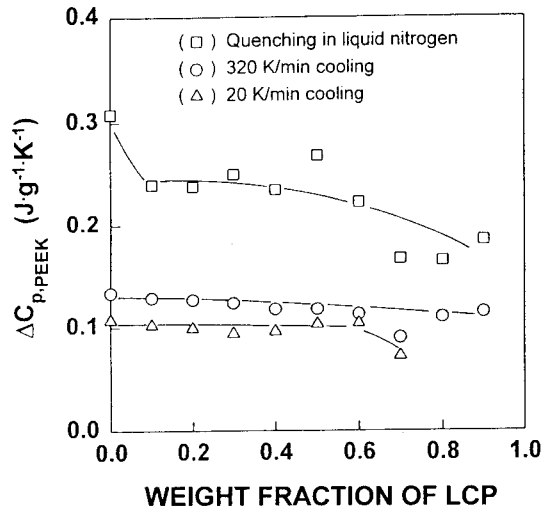


Fig. 6. Specific heat increment (ΔC_p) at the T_g of PEEK in PEEK/LCP blends obtained (Δ) by 20 K/min cooling, (O) by 320 K/min cooling, (\square) by liquid nitrogen cooling.

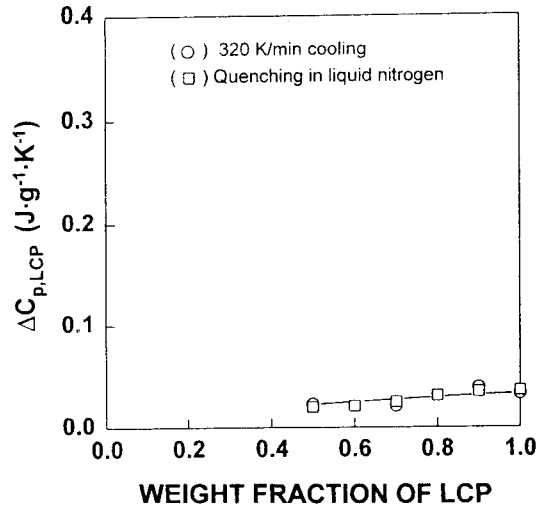


Fig. 7. Specific heat increment (ΔC_p) at the T_g of LCP in PEEK/LCP blends obtained (O) by 320 K/min cooling, (\square) by liquid nitrogen cooling.

PEEK와 LCP는 결정화에 서로 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다.

3.3. PEEK-LCP 블렌드에서 열용량 증가분 (ΔC_p)

Fig. 6과 Fig. 7에는 블렌드에서의 PEEK와 LCP의

열용량 증가분을 나타내었다. 열용량 증가분 (ΔC_p)은 유리 전이 온도의 크기를 나타내는 것으로서 무정형부분의 양과 직접적인 연관이 있다. Fig. 6에서 보면 액체질소에서 급냉한 경우 PEEK의 ΔC_p 는 냉각속도를 상대적으로 느리게 (20 또는 320 K/min) 한 경우 보다 크게 나타났으며 이는 냉각속도가 빠른 경우 결정화도가 감소하여 무정형 부분이 증가하였기 때문이라고 설명할 수 있다. 이는 Fig. 3의 결정화도의 결과와 일치함을 알 수 있다. LCP의 구조는 냉각속도에 따라 큰 변화가 없으므로 LCP의 ΔC_p 역시 냉각속도에 따라서는 큰 변화가 없음을 Fig. 7에서 볼 수 있다. Fig. 6과 7에서 보면 PEEK-LCP 블렌드에서 PEEK의 ΔC_p 는 LCP가 첨가됨에 따라서 감소하며 LCP의 ΔC_p 역시 PEEK가 첨가됨에 따라서 감소함을 볼 수 있다. T_g 에서의 ΔC_p 감소를 설명하기 위해 몇 가지 해석이 제안되었는데[21,22] 그중 하나가 분산상의 크기가 아주 작아서 각 상에서의 ΔC_p 의 크기가 약간 줄어들기 때문이라는 설명이며, 또 다른 해석은 PC와 LCP가 계면에서 서로 확산되어 계면 영역을 형성하게 되며 이때 블렌드의 녹지 않은 부분이 DSC에 의해 ΔC_p 의 크기가 감소되는 것으로 보여진다는 설명이다. Kim과 Burns[21,22]에 의하면, T_g 에서의 ΔC_p 감소를 각 성분들이 서로 다른 상들속으로 용해되기 때문에 일어나는 것으로 보았다. 따라서 Fig. 6과 Fig. 7의 결과는 PC가 LCP-rich 상에 어느 정도 녹아 있고 마찬가지로 PC-rich 상에 LCP가 어느 정도

녹아 있는 사실을 설명해 준다고 볼 수 있다.

3.4. 각 상에 녹아있는 겉보기 무게분율

각 상 (phase)에 녹아들어가는 PEEK와 LCP의 겉보기 무게분율 (apparent weight fraction)은 조성 과 유리 전이 온도와의 관계식인 Fox 식[29]으로부터 계산할 수 있다. Fox 식은 다음과 같다[29].

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

식 (1)을 다시 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있다 [20].

$$w_1' = \frac{T_{g1}(T_{g1,b} - T_{g2})}{T_{g1,b}(T_{g1} - T_{g2})} \quad (2)$$

여기서 w_1' 은 고분자 1-rich 상에 녹아있는 고분자 1의 겉보기 무게분율이고, $T_{g1, b}$ 는 블렌드에서 측정된 고분자 1-rich 상 (phase)의 유리 전이 온도, 그리고 T_{g1} 과 T_{g2} 는 각각 순수한 고분자 1과 2의 유리 전이 온도이다. 식 (2)에 시차 주사 열분석기로 측정된 T_g (PEEK)와 T_g (LCP)를 대입하면 PEEK-rich 상에서의 PEEK와 LCP의 겉보기 무게분율과 LCP-rich 상에서의 PEEK와 LCP의 겉보기 무게분율을 계산할 수 있다. 겉보기 무게분율을 고분자의 밀도로 나누어 주면 겉보기 부피분율을 구할 수 있다. PEEK-LCP 블렌드에서 측정된 유리

Table 2. Apparent Weight Fractions (w) and Apparent Volume Fractions (v) of PEEK and LCP Components in the PEEK-rich Phase and the LCP-rich Phase From Fox Equation.

Blend ^a	$T_{g1,b}$ (K)	$T_{g2,b}$ (K)	w_2'	$w_1'^b$	$v_2'^b$	$v_1'^b$
0.0	-	419.2	-	-	-	-
0.1	-	419.2	-	0.0000	-	0.0000
0.2	-	419.3	-	0.0022	-	0.0019
0.3	-	418.4	-	0.0086	-	0.0077
0.4	-	417.7	-	0.0162	-	0.0145
0.5	346.0	417.1	0.0320	0.0228	0.0357	0.0204
0.6	345.6	416.9	0.0320	0.0250	0.0357	0.0224
0.7	345.3	415.7	0.0320	0.0391	0.0357	0.0342
0.8	345.0	414.5	0.0272	0.0513	0.0304	0.0461
0.9	343.9	413.5	0.0196	0.0623	0.0108	0.0561
1.0	343.3	-	0.0000	-	0.0000	-

^aBlend composition given as overall weight fraction LCP in the PEEK-LCP blend.

^bSingle prime and double prime denote LCP-rich phase and PEEK-rich phase, respectively, and subscripts 1 and 2 denote LCP and PEEK components, respectively. Weight fractions are calculated from Fox eq.: $w_2' = 1 - w_1'$ and $w_2'' = 1 - w_1''$. $v_2' = 1 - v_1'$ and $v_2'' = 1 - v_1''$.

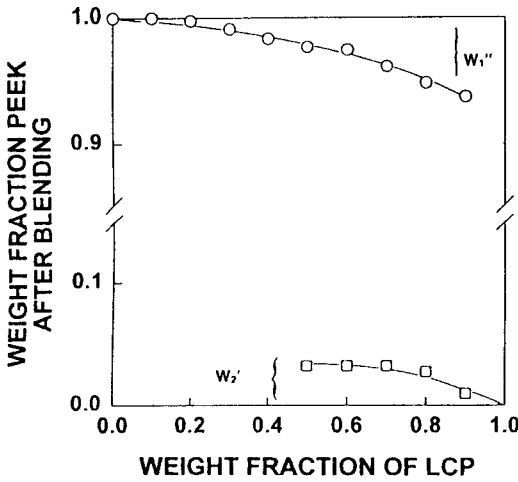


Fig. 8. Phase composition diagram of PEEK/LCP blends by the Fox eq.: (□) weight fraction of PEEK in the LCP-rich phase; (O) weight fraction of PEEK in the PEEK-rich phase.

전이 온도로부터 식 (2)를 이용하여 계산한 각상 (each phase)의 겔보기 무게분율과 부피분율을 Table 2에 나타내었다. PEEK의 겔정화도가 유리 전이 온도에 미치는 영향을 제거하기 위하여 본 연구에서는 액체질소에 급냉한 경우의 블렌드에서 측정된 유리 전이 온도를 이용하여 각 상의 겔보기 무게분율을 계산하였다.

Fig. 8에는 Fox식에서 얻어진 겔보기 무게분율을 보여주고 있다. Fig. 8에서 보면 LCP가 PEEK-rich 상에 녹아들어가는 양이 PEEK가 LCP-rich 상에 녹아들어가는 양보다 많음을 볼 수 있다. Flory[16]는 LCP의 구조가 강직 (rigid)해서 다른 고분자가 침투하기가 더욱 힘들다고 보고한 바 있다.

3.5. 고분자-고분자 상호작용계수 (χ_{12})

열방성 액정 고분자는 Flory[17]에 의하여 논의되었듯이 m개의 유연한 열결고리 (flexible joint)로 연결된 막대형 분절 (rigid-like segment)로 생각할 수 있다. LCP와 유연한 고분자와의 블렌드는 빈자리 (0), LCP (1), 그리고 유연한 고분자 (2)로 구성된 가상의 삼성분계라고 가정할 수 있다. 본 연구에서는 Flory 그룹이 제안한 이방성을 고려한 격자이론 (lattice theory)[12-19]을 이용하여 LCP와 유연한 고분자 블렌드의 배열분배함수 (configurational partition function)를 다음과 같이 유도하였다.

$$Z_M = \left[\frac{[n_T - n_1(mx_1 - my)]!}{(n_T - x_1mn_1)!n_1!n_T^{n_1(my-1)}} \right] \times \left[\frac{(n_T - x_1mn_1)!z_2^{n_2}}{(n_T - x_1mn_1 - x_2n_2)!n_2!n_T^{n_2(x_2-1)}} \right] \times [y^{2mn_1}] \quad (3)$$

여기서 $n_T = n_0 + n_1mx_1 + n_2x_2$ 이고, m은 LCP의 flexible joint의 수이다. x_1 는 LCP를 구성하는 m개의 유연한 열결고리로 연결된 각각의 축비(axis ratio)이다. x_2 는 유연한 고분자의 전장(contour length)이다. 유연한 고분자의 반복단위의 몰당 부피는 1로 간주한다. y는 disorientation factor이고 $y = x_1 \sin \phi$ 이다[12]. ϕ 는 LCP가 축방향으로부터 배향을 한 각도이다. z_2 는 유연한 고분자의 내부(internal) 배열분배함수이다[16]. n_0, n_1, n_2 는 각각 빈자리, LCP, 유연한 고분자의 몰수를 나타낸다. 또한 식 (3)에서 첫번째 항과 두번째 항은 각각 LCP와 유연한 고분자의 조합 부분이다. 마지막 항은 배향 (orientation)을 고려한 부분이다[12,18]. LCP가 배향을 하지 않아 유연한 고분자와 같게 되는 disorientation factor의 한계는 $y = x_1$ 이다[12,18]. LCP가 완전한 배향을 한 구조일 때 y값은 1이 된다. 따라서 disorientation factor는 1에서 x_1 사이의 값을 가지게 된다. 빈 공간을 고려하면 고분자 블렌드의 자유부피 (free volume)의 변화에 의한 항을 분배함수에 첨가할 수 있으나 LCP가 배향을 하지않아 disorientation factor (y)가 x_1 의 값을 갖는다고 할 때 ($y = x_1$) Flory-Huggins 이론과 동일성을 부여하기 위하여 본 연구에서는 빈 공간을 무시하였다. 자유부피 (free volume)를 무시함으로써 생기기 되는 이론상의 오차는 조성의존성 상호작용계수를 도입함으로써 상쇄될 수 있다고 Monte Carlo Simulation을 통해 1994년 증명된 바 있다[30]. 자유부피 (free volume)를 무시하면 혼합엔탈피는 배열분배함수의 조합 부분과 배향 부분으로부터 구할 수 있으며, 잔류부분 (residual properties)은 혼합엔탈피에서 나타난다고 생각할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Flory-Huggins 고분자-고분자 상호작용계수 (χ_{12})와 동일한 물리적 의미를 갖는 상호작용계수를 혼합엔탈피에서 정의하여 LCP와 유연한 고분자와의 블렌드에서의 고분자-고분자 상호작용계수를 구하고자한다. 빈공간의 분율을 0으로 극한을 취했을 때, 식 (3)은 다음 식과 같이 간단하게 나타낼 수 있다.

$$Z_M = \frac{[n_2 x_2 + y m n_1]! y^{2m n_1} z_2^{n_2}}{n_1! n_2! (n_1 m x_1 + n_2 x_2)^{n_1(m y - 1) + n_2(x_1 - 1)}} \quad (4)$$

$\frac{\partial \ln Z_M}{\partial y}$ 를 0으로 취하면 다음과 같은 표현식을 얻을 수 있다[12].

$$\exp\left(\frac{-2}{y}\right) = 1 - v_1 \left(1 - \frac{y}{x_1}\right) \quad (5)$$

식 (4)와 (5)로부터 혼합엔트로피를 구하고 혼합엔탈피 항[31,32]을 첨가하여 본 연구에서는 다음과 같은 화학 포텐셜을 얻을 수 있었다.

$$\begin{aligned} \frac{(\mu_1 - \mu_1^0)}{RT} &= \ln\left(\frac{v_1}{x_1 m}\right) + v_1 x_1 m \left(\frac{y}{x_1} - \frac{1}{x_1 m}\right) \\ &+ v_2 x_1 m \left(1 - \frac{1}{x_1 m}\right) + 2m(1 - \ln y) \\ &+ x_1 m \chi_{12} v_1^2 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{(\mu_2 - \mu_2^0)}{RT} &= \ln\left(\frac{v_2}{x_2}\right) + v_1 x_1 \left(\frac{y}{x_1} - \frac{1}{x_1 m}\right) \\ &+ v_2 (x_2 - 1) + \frac{2x_2}{y} - \ln z_2 + x_2 \chi_{12} v_1^2 \end{aligned} \quad (7)$$

식 (6)와 식 (7)에서 LCP의 이방성 (anisotropy)를 무시하면 Flory-Huggins 이론과 동일한 결론을 얻을 수 있음을 예상할 수 있으며 이는 본 연구의 결과 및 고찰 부분에서 논의할 예정이다. 등방성상 (isotropic phase)에 대하여 화학 포텐셜은 $y = x_1$ 인 조건으로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{(\mu_1 - \mu_1^0)}{RT} &= \ln\left(\frac{v_1}{x_1 m}\right) + v_1 (x_1 m - 1) \\ &+ v_2 x_1 m \left(1 - \frac{1}{x_2}\right) - 2m \ln x_1 + x_1 m \chi_{12} v_1^2 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{(\mu_2 - \mu_2^0)}{RT} &= \ln\left(\frac{v_2}{x_2}\right) + v_1 x_2 \left(1 - \frac{1}{x_1 m}\right) \\ &+ v_2 (x_2 - 1) - \ln z_2 + x_2 \chi_{12} v_1^2 \end{aligned} \quad (9)$$

평형상태에서 각 성분의 화학 포텐셜은 두개의 상에서 같아야만 한다. 이방성상 (anisotropic)은 single prime으로 표현하였고 등방성상 (isotropic phase)은 double prime으로 표현하였다. 따라서 LCP 성분에 대하여 다음과 같이 나타낼 수가 있다.

$$\Delta\mu_1' = \Delta\mu_1''$$

그러면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{v_1'}{v_1''}\right) + v_1' x_1 m \left(\frac{y}{x_1} - \frac{1}{x_1 m}\right) - v_1'' (x_1 m - 1) \\ + x_1 m \left(1 - \frac{1}{x_2}\right) (v_2' - v_2'') + 2m \left[1 + \ln\left(\frac{x_1}{y}\right)\right] \\ + x_1 m \chi_{12} (v_2'^2 - v_2''^2) = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

유사하게 유연한 고분자 성분에 대하여도 다음과 같이 나타낼 수가 있다.

$$\begin{aligned} \Delta\mu_2' = \Delta\mu_2'' \\ \ln\left(\frac{v_2'}{v_2''}\right) + v_1' x_2 \left(\frac{y}{x_1} - \frac{1}{x_1 m}\right) - v_1'' x_2 \left(1 - \frac{1}{x_1 m}\right) \\ + (x_2 - 1) (v_2' - v_2'') + \frac{2x_2}{y} + x_2 \chi_{12} (v_1'^2 - v_1''^2) = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

여기서 실험적으로 두 상의 부피분율이 구해진다면 고분자 고분자 상호작용계수 (χ_{12})와 degree of disorder (y/x_1)는 평형상태에서 식 (5), (10) 그리고 (11)에 의하여 계산되어질 수 있다.

고분자-고분자 상호작용계수 (χ_{12})의 임계값은 앞에서 유도한 화학 포텐셜의 binodal과 spinodal이 만나는 점에서부터 다음과 같이 유도할 수 있다.

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

식 (12)에서 보면 LCP와 유연한 고분자 (flexible polymer)의 임계상호작용계수 ($(\chi_{12})_c$)는 고분자의 중합도 (degree of polymerization) 만의 함수임을 알 수 있으며, 이는 Scott과 Tompa[31,32]가 결정된 유연한 고분자와 유연한 고분자와의 블렌드에서 임계상호작용계수와 동일한 형태임을 알 수 있다.

LCP의 이방성을 고려하지 않은 경우 부분적으로 상용성이 있는 고분자 블렌드에서는 이미 알려진 다음의 식 (13)을 이용하여 Flory-Huggins 고분자-고분자 상호작용계수 (χ_{12})를 계산 할 수 있다[20,21].

$$\begin{aligned} \chi_{12} = & \frac{(\phi_1'^2 - \phi_1''^2) [m_2 \ln(\phi_1''/\phi_1') + (m_1 - m_2)(\phi_2' - \phi_2'')]}{2m_1 m_2 (\phi_1'^2 - \phi_1''^2) (\phi_2'^2 - \phi_2''^2)} \\ & + \frac{(\phi_2''^2 - \phi_2'^2) [m_1 \ln(\phi_2''/\phi_2') + (m_2 - m_1)(\phi_1' - \phi_1'')]}{2m_1 m_2 (\phi_1'^2 - \phi_1''^2) (\phi_2'^2 - \phi_2''^2)} \end{aligned} \quad (13)$$

식 (5), (10), 그리고 (11)과 실험에 의해 결정된 겉보기 부피분율로부터 LCP의 이방성을 고려한 χ_{12} 와 degree of disorder (y/x_1)를 구하였다. 이방성을 고려하여 구한 χ_{12} 와 비교하기 위하여 이방성을 고려하지 않은 식 (13)을 이용하여 χ_{12} 를 계산하였으며, 이를 Table 3에 나타내었다. 계산에서 PEEK의 전체 길이와 LCP의 전체 길이는 다음과 같은 관계로부터 구하였다.

$$\frac{x_1 m}{x_2} = \frac{\overline{M}_{n1}/\rho_1}{\overline{M}_{n2}/\rho_2} = \frac{v_1}{v_2} \quad (14)$$

여기에서 \overline{M}_n 은 고분자의 수평균 분자량이고 ρ 는 고분자의 밀도이다. v_1 과 v_2 는 각각 LCP와 PEEK의 몰 부피이다. 격자 site의 부피는 임의로 결정될 수 있으나 한 성분에 대하여 격자 site의 부피를 결정을 하면 다른 성분에 대하여서도 같은 크기의 격자 site의 부피를 사용하여야 한다(20). 본 연구에서는 PEEK의 반복단위 (repeating unit)를 격자 site의 부피로 사용하였다. LCP와 PEEK에 대하여 $x_{1m}=60.5$ 그리고 $x_2=48.6$ 의 값이 사용되었다. Table 3에서 보면 350°C 에서 Fox의 식을 이용하여 구한 각상 (each phase)의 겉보기 부피분율과 식 (5), (10), 그리고 (11)을 이용하여 계산한 PEEK와 LCP의 χ_{12} 는 350°C에서 0.069±0.004의 값을 가짐을 알 수 있으며, LCP의 이방성을 고려하지 않은 식 (13)으로 부터 계산한 χ_{12} 는 350°C에서 0.070±0.004의 값을 가짐을 알 수 있다. 블렌드의 작상에서 LCP의 degree of disorder (y/x_1)는 PEEK가 첨가됨에 증가하였으며, 이는 Dowell(33)의 결과와도 일치한다. LCP의 배향을 고려하면 혼합엔트로피가 작아지게 되기 때문에 측정된 겉보기 부피분율로부터 계산된 χ_{12} 는

LCP의 이방성을 고려한 경우가 이방성을 고려하지 않은 경우보다 다소 작은 값을 가지는 것으로 사료된다. 또한 PEEK-LCP 블렌드의 작상에서 LCP의 degree of di-

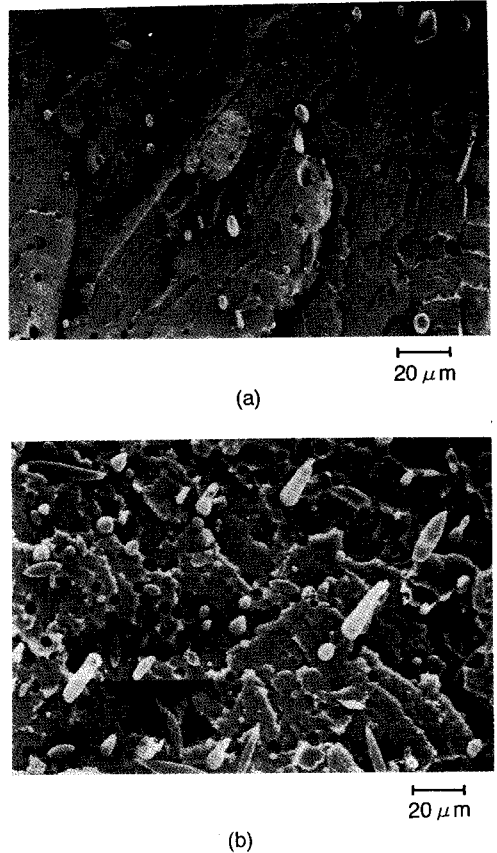


Fig. 9. Scanning electron micrographs obtained from cryogenically fractured cross-section surfaces of PEEK/LCP blends: (a) 9/1; (b) 8/2.

Table 3. Degree of disorder (y/x_1) and the Polymer-Polymer Interaction Parameter (χ_{12}) Between PEEK and LCP in PEEK-LCP.

Blend ^a	v_1^b	$v_1''^b$	y^c	y/x_1^c	χ_{12}^c	χ_{12}^d
0.7	0.9643	0.0342	25.68	0.92	0.066	0.066
0.8	0.9696	0.0461	17.77	0.89	0.065	0.066
0.9	0.9892	0.0561	10.48	0.82	0.073	0.074

^aBlend composition given as overall weight fraction LCP in the PEEK-LCP blend.

^bVolume fractions (v) were obtained from the weight fractions divided by densities of each component. Single prime and double prime denote LCP-rich phase and PEEK-rich phase, respectively, and subscript 1 and 2 denote LCP and PEEK component, respectively.

^cAll y/x_1 and χ_{12} values were calculated from eqs.(5), (10), and (11).

^dAll χ_{12} values were calculated from eq.(13).

sorder (y/x_1)가 0.82~0.92로 상당히 크기 때문에 LCP의 이방성을 고려한 경우와 고려하지 않은 경우의 χ_{12} 가 큰 차이를 보이지 않는 것으로 사료된다. PEEK-LCP 블렌드의 고분자-고분자 상호작용계수 (χ_{12})의 임계값은 0.037로서 위에서 구한 χ_{12} 가 임계값보다 큰 값을 나타내므로 상분리를 예상할 수 있다.

3.6. Morphology

Fig. 9는 스크류 압출기에서 나온 블렌드 시료의 단면을 주사 전자 현미경 (SEM)으로 관찰한 사진이다. Fig. 9-(a)는 LCP의 질량분율이 0.1인 조성에서의 사진으로서 PEEK의 매트릭스상에서 LCP가 타원형구조로 미세하게 분포(fine dispersion)되어 있음을 볼 수 있다. Fig. 9-(b)는 LCP의 질량분율이 0.2인 상으로서 이 조성부터는 LCP가 섬유상구조를 가짐을 볼 수 있다. 블렌드 내에서 LCP가 섬유상의 구조를 나타내면 블렌드의 용융점도가 감소하는 결과가 여러논문에서 발표된 바 있으나 본 연구에서는 열적성질에 관한것에 국한하여 발표하고자 한다.

4. 결 론

PEEK-LCP 블렌드의 DSC실험으로부터 두 개의 유리 전이 온도 (T_g)를 관찰할 수 있었다. PEEK의 T_g 는 LCP가 첨가됨에 따라 약 6 K 정도 감소하였고, LCP의 T_g 는 PEEK가 첨가됨에 따라 약 2 K 정도 증가함을 알 수 있었다. 이 결과로부터 두 고분자간에 부분적인 상용성이 있음을 알 수 있었다.

PEEK와 LCP와의 블렌드에서 PEEK 또는 LCP-rich 상에서의 열용량 증가분의 감소의 결과로부터 LCP-rich 상에는 PEEK가 그리고 PEEK-rich 상에는 LCP가 각각 녹아있음을 알 수 있었다.

PEEK-LCP 블렌드에서 PEEK의 결정화도는 LCP의 조성에 따라 거의 변화가 없음을 알 수 있었으며, 용융온도 (T_m)와 결정화온도 (T_c) 역시 LCP의 조성에 따라 변화가 없었다. 이로부터 LCP는 PEEK의 결정화에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

PEEK와 LCP의 고분자-고분자 상호작용계수 (χ_{12})를 LCP의 이방성을 고려하여 결정하였으며 350°C에서 0.069 ± 0.004 의 값을 가짐을 알 수 있었다. LCP의 이방성을 고려하지 않은 Flory-Huggins 식을 이용하

여 계산한 경우 χ_{12} 는 0.070 ± 0.004 로서 이방성을 고려한 경우와 큰 차이가 없었는데 이는 짝상 (conjugate phase)에서 LCP의 degree of disorder (y/x_1)가 0.82에서 0.92로서 상당히 큰 값을 가지기 때문이었다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 한국 과학 재단의 지원에 의해 이루어졌음(과제번호 : 93-0300-02-01-3).

기 호

- ΔC_{p1} : difference in specific heat at T_g of LCP
- ΔC_{p2} : difference in specific heat at T_g of PEEK
- ΔH : enthalpy of mixing
- m : the number of freely rotating joint of x_1 molecule
- n_1 : the number of moles of LCP
- n_2 : the number of moles of PEEK
- R : ideal gas constant
- $\overline{\Delta S_1}$: the partial molar entropy of mixing of LCP
- $\overline{\Delta S_2}$: the partial molar entropy of mixing of PEEK
- $T_{g,b}$: T_g in blend
- T_{g1} : T_g of pure LCP
- T_{g2} : T_g of pure PEEK
- v_1 : the volume fraction of LCP in the blend
- v_2 : the volume fraction of PEEK in the blend
- w_1 : weight fraction of LCP
- w_2 : weight fraction of PEEK
- w_1' : apparent weight fraction of LCP
- x_1 : the axis ratios of each of the m rods comprising the LCP molecules
- x_2 : contour length of PEEK
- y : disorientation
- Z_M : configurational partition function
- z_2 : the internal configuration partition func-

tion for PEEK

χ_{12} : polymer-polymer interaction parameter
between the LCP and PEEK

$\Delta\mu_i$: chemical potential of i

참고문헌

1. H.X. Nguyen and H. Ishida, *Polym. Compos.*, **8**, 57 (1987).
2. A. Mehta and A.I. Isayev, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 963 (1991).
3. A. Mehta and A.I. Isayev, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 971 (1991).
4. D. Acierno and C. Naddeo, *Polymer*, **35**, 1994 (1994).
5. R.E.S. Bretas and D.G. Baird, *Polymer*, **33**, 5233 (1992).
6. Y. Zhong, J. Xu and H. Zeng, *Polymer J.*, **24**, 999 (1992).
7. Y. Zhong, J. Xu and H. Zeng, *Polymer*, **33**, 3893 (1992).
8. A.I. Isayev and P.R. Subramanian, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 85 (1992).
9. S. Krause, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **7**, 251 (1972).
10. M.T. Meuse and M. Jaffe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.*, **157**, 535 (1988).
11. G. Brinke, F.E. Karaz, and W.J. Macknight, *Macromolecules*, **19**, 2274 (1986).
12. P.J. Flory and A. Abe, *Macromolecules*, **11**, 1119 (1978).
13. A. Abe and P.J. Flory, *Macromolecules*, **11**, 1122 (1978).
14. P.J. Flory and R.S. Frost, *Macromolecules*, **11**, 1126 (1978).
15. R.S. Frost and P.J. Flory, *Macromolecules*, **11**, 1134 (1978).
16. P.J. Flory, *Macromolecules*, **11**, 1138 (1978).
17. P.J. Flory, *Macromolecules*, **11**, 1141 (1978).
18. P.J. Flory and G. Ronca, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **54**, 289 (1979).
19. P.J. Flory and G. Ronca, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **54**, 311 (1979).
20. W.N. Kim and C.M. Burns, *Macromolecules*, **31**, 1876 (1987).
21. C.M. Burns and W.N. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1362 (1988).
22. W.N. Kim and C.M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 2989 (1986).
23. G. Crevecoeur and G. Groeninckx, *Macromolecules*, **24**, 190 (1991).
24. K.R. Amundson, J.A. Reimer, and M.M. Denn, *Macromolecules*, **24**, 3250 (1991).
25. T. Sun and R.S. Porter, *Polym. Commun.*, **31**, 70 (1990).
26. D.J. Blundell and B.N. Osburn, *Polymer*, **24**, 953 (1983).
27. R.E. Wetton, J.D. Moore, and P. Ingram, *Polymer*, **14**, 161 (1973).
28. J. Letz, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **7**, 1987 (1969).
29. T.G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**(2), 123 (1956).
30. S.K. Kumar, *Macromolecules*, **27**, 260 (1994).
31. R.L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **17**, 279 (1949).
32. H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 1142 (1949).
33. F. Dowell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **155**, 457 (1988).
34. S.D. Hudson, D.D. Davis, and A.J. Lovinger, *Macromolecules*, **25**, 1759 (1992).
35. K. Friedrich, M. Hess, and R. Kosfeld, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **16**, 251 (1988).