

액정고분자를 포함한 고분자 블렌드의 형구학적 성질에 대한 신장유동의 효과

정현욱 · 조길원* · 현재천

고려대학교 화학공학과, *포항공과대학교 화학공학과
(1997년 8월 6일 접수)

The Effect of Extensional Flow on the Morphology of Polyblends Containing a Liquid Crystalline Polymer

Hyun Wook Jung, Kilwon Cho* and Jae Chun Hyun

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

*Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology, Pohang, Kyungbuk 790-784, Korea

(Received August 6, 1997)

요 약

대표적인 신장유동의 하나인 방사공정을 통해 액정고분자를 포함한 블렌드 섬유는 신장유동의 특성과 형구학적 성질간의 관계를 고찰하였다. 신장유동에 의해 분산상인 액정고분자는 미세섬유구조로 바뀌었고 압출온도가 높을수록 더욱 발달된 미세섬유구조를 가졌다. 이러한 분산상의 미세구조 변화에 대한 설명은 블렌드의 신장유동 특성을 나타내는 신장점도비로서 가능하였다. 즉, 압출온도가 높을수록 방사사선에서 신장변형률속도가 커지고 신장점도비가 작아지므로 분산상의 신장변형이 더 많이 되었다고 판단된다. 방사 이전의 블렌드내의 분산상은 압출온도를 달리하여도 모두 구형으로 존재함을 발견하였고 이 사실로부터 분산상의 미세섬유구조는 방사사선에서의 신장변형에 의해 주로 이루어졌음을 확인하였다.

Abstract— The relationship between the extensional flow properties and the morphology of fibers made from the thermoplastic blends (PS) containing a liquid crystalline polymer in spinning process, a typical extensional flow, has been investigated. The dispersed phase of the LCP exhibited microfibrillar structure which was more pronounced as the extrusion temperature increased. It turns out that the development of this structure could be explained using the information of the ratio of the extensional viscosities of both the dispersed and the matrix phases of the blends. This is because, as the extrusion temperature gets higher, the extensional strain rate in the spinline becomes larger resulting in a lower extensional viscosity ratio. Based on the fact that without spinning, no fibrillar structure was detected for all samples made with any extrusion temperatures, we also have found that the spinline extensional deformation, not the deformation within the capillary prior to the spinneret, is mainly responsible for the development of the microfibrillar structure of the LCP dispersed phase of the blends.

Keywords: Dispersed phase, extensional viscosity ratio, fiber spinning, microfibrillar structure, PS/LCP blends, spinline extensional deformation.

1. 서 론

액정고분자를 포함한 폴리블렌드에 관한 연구가 최근 고분자 블렌드와 복합재료(composites) 신소재에 관련된 분야에서 주목을 받고 있다[1-3]. 액정고분자의 섬유강화복합재료("in-situ" composites) 형성[4-6]과 공정조제(processing aids)로서의 효과[7,8]가 블렌드의 물성 향상, 좋은 공정성, 조업기계의 마찰손실 감소 등 복합소재 생산공정에 있어서 상당한 잇점이 되기 때문이다.

블렌드 제품의 물성은 블렌드의 형구학적 성질, 특히 분산상인 액정고분자가 형성할 수 있는 미세섬유구조에 따라 달라진다. 즉, 충격강도, 인장강도, 용매에 대한 비투과도 등 블렌드의 물성이 액정고분자상의 크기, 모양, 배향 등에 의해

크게 좌우된다. 이러한 액정고분자상의 형태는 액정고분자의 양이나 공정조건 등에 따라 다르게 되기 때문에 분산상의 미세구조 변형을 규명하고, 미세섬유 형성에 대한 공정변수의 효과를 이해하는 것이 중요하다. 기왕에 알려진 분산상의 미세섬유구조를 조절할 수 있는 변수들로는 조성, 전단점도비, 탄성비, 계면장력(capillary number), 전단응력과 전단변형률속도와의 관계, 가공조건(혼합시간, 스크류 속도, 제조온도, 연신) 등이 있으며 이 변수들과 블렌드의 변형관계에 대한 이론적/실험적인 결과가 많이 보고되고 있다[9-16]. 그러나, 블렌드내 분산상의 변형(deformation), 뭉침(coalescence), 깨짐(break-up), 이완(relaxation) 현상의 복잡한 상호작용으로 인해 블렌드의 미세구조 생성과정의 체계적인 이론이 확립되지 않은 상태다.

한편, 최근 신장유동이 전단유동보다 미세섬유구조 생성에 더 효과적임이 밝혀졌으며 신장점도의 중요성이 대두되고 있다[17-19]. 그러나 아직 신장유동을 중심으로 블렌드의 거동을 규명하려는 시도는 체계성을 띠지 못한 것이 사실이다.

본 연구에서는 PS/LCP 블렌드계를 대상으로 중요한 신장유동의 하나인 방사공정을 통해 방사사선에서의 신장유동 특성에 따른 블렌드의 형구학적 변화를 설명하고자 한다. 특히, 고분자 블렌드 가공시 입자 변형을 조절할 수 있는 변수들 중에서 블렌드의 전단유동의 특성을 나타내는 전단점도비와 신장유동의 특성을 나타내는 신장점도비를 가지고 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1. 블렌드의 제조

블렌드 제조를 위해 액정고분자로는 Unitika사가 생산한 제품인 p-hydroxy benzoic acid(HBA)와 PET의 공중합체인 상품명 Rodrun(HBA 60 mol%/PET 40 mol%)을 사용하였고[20,21], 열가소성 고분자로는 polystyrene(PS)을 사용하였다. 이 고분자들의 중요한 물성은 Table 1에 나타나 있다. 신장점도 측정을 위해 압출기를 사용하여 순수 PS, 순수 액정고분자 시편(strands)을 제조하였다. 블렌드에 투입되는 액정고분자의 양을 25무게%로 하여 큰 연신비를 가지는 방사장치를 이용했고 그 실험 조건은 2.3절에 있다.

2.2. 순수 PS와 순수 액정고분자의 전단점도/신장점도 측정

순수 PS와 순수 액정고분자의 전단유동장에서의 유변학적 거동을 살펴보기 위하여 대림연구소의 capillary rheometer (Capirograph)를 사용하였고 측정 온도는 200°C, 210°C, 230°C, 250°C였다. 또한, 신장유동장에서의 유변학적 정보를 얻기 위해 본 연구실에서 자체 제작한 Meissner type의 신장점도기를 사용하였으며 측정 온도는 200°C, 210°C였다. 두 유동장으로부터 측정된 전단점도, 신장점도 데이터로부터 전단점도비, 신장점도비를 구하였으며 이 두 비(ratio)와 블렌드의 전단, 신장유동장에서의 블렌드내 분산상 변형과의 관계를 설명하고자 한다.

2.3. 방사 실험

신장변형이 분산상 입자 변형에 미치는 영향을 알아보기 위해 강한 신장유동(strong flow)을 유발시키는 방사실험을 수행하였다. 압출량은 1.64 cm³/min으로 하였고 지름 1 mm, 길이 45 mm(L/D: 45)의 die를 사용하였다. 이 때 연신비(방사구

(spinneret)에서의 유체속도에 대한 권취기(take-up)에서의 유체속도비)는 10.6으로 일정하게 하고 압출 온도를 200°C, 230°C, 250°C로 다르게 하여 비등은 방사실험을 수행, 방사사선(spinline)을 촬영하여 아래와 같은 방사사선에서의 신장유동 정보를 얻었다.

$$\text{방사사선의 지름: } D(x) \quad (x: \text{방사구로부터의 거리}) \quad (1)$$

$$\text{속도 분포: } (x) = Q / \frac{\pi D(x)^2}{4} \quad (Q: \text{압출량}) \quad (2)$$

$$\text{신장변형률속도 분포: } \dot{\epsilon}(x) = \frac{dv(x)}{dx} \quad (3)$$

2.4. 형구학적 관찰

블렌드내 분산상의 형구학적 변화를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscope)를 사용해서 gold coating시킨 시편과 단면의 사진을 찍었다. 특히, 연신 전·후의 분산상의 미세섬유구조를 관찰하여 점도비, 신장유동장과의 관계를 연관지어 설명하고자 한다.

3. 실험 결과 및 토의

3.1. 전단 실험

강한 신장유동을 나타낼 수 있는 방사공정에 의한 분산상의 미세구조 변화를 살펴보기에 앞서 방사 이전의 전단유동 효과에 의한 미세구조 변화를 먼저 설명하고자 한다. 이 결과가 압출 이후 방사사선에서 신장유동의 효과를 설명하기 위한 기초를 제공하기 때문이다.

여러 온도에서 측정된 순수 PS, 순수 액정고분자의 전단점도를 Fig. 1(a)와 Fig. 1(b)에 각각 나타내었다. 두 고분자 모두 전단담화의 거동을 보였고 온도가 증가할수록 전단점도가 감소하였는데, 특이할 것은 PS보다 액정고분자의 전단점도 감소하는 폭이 더 크다. 이는 액정고분자가 온도가 증가함에 따라 점점 mesophase를 형성하여 점도에 대한 전단변형률속도의 영향이 커지기 때문으로 생각된다.

PS(연속상)의 전단점도에 대한 액정고분자(분산상)의 전단점도의 비율인 전단점도비의 값은 전단변형률속도를 변화시키는 것보다 온도를 변화시키는 것에 따라 더 크게 변한다(Fig. 2(a), (b)). 즉, 전단점도비는 전단변형률속도를 증가시켜도 거의 일정한 값을 가지는 반면 온도를 증가시키면 급격하게 감소한다.

이런 전단점도비의 감소는 분산상 입자의 변형을 잘 되게 하는 결정적인 변수로 알려져 왔으나[22] 액정고분자가 미세섬유구조를 갖기 위한 충분한 조건이 아님을 다음 절의 형구학적 관찰에서 설명한다.

3.2. 블렌드 구조의 형구학적 관찰

연신없이 방사된(연신비=1) 시편에 대한 과단면을 살펴보면 압출온도 변화(전단점도비의 변화)에도 불구하고 분산상은 거의 구형의 형태를 유지하였다(Fig. 3). 블렌드의 분산상의 변형은 die 내부의 모세관부분에서 일어나는 전단유동과 모세관 입

Table 1. Characteristics of polymer samples used in this study.

	ρ^a (g/cm ³)	T_g^b (°C)	T_m^b (°C)	Maker
LCP	1.40	58.4	200	Unitika Co.
PS	1.06	93	-	Miwon Co.

^a measured in our laboratory by specific gravity chain balance

^b measured in our laboratory by DSC

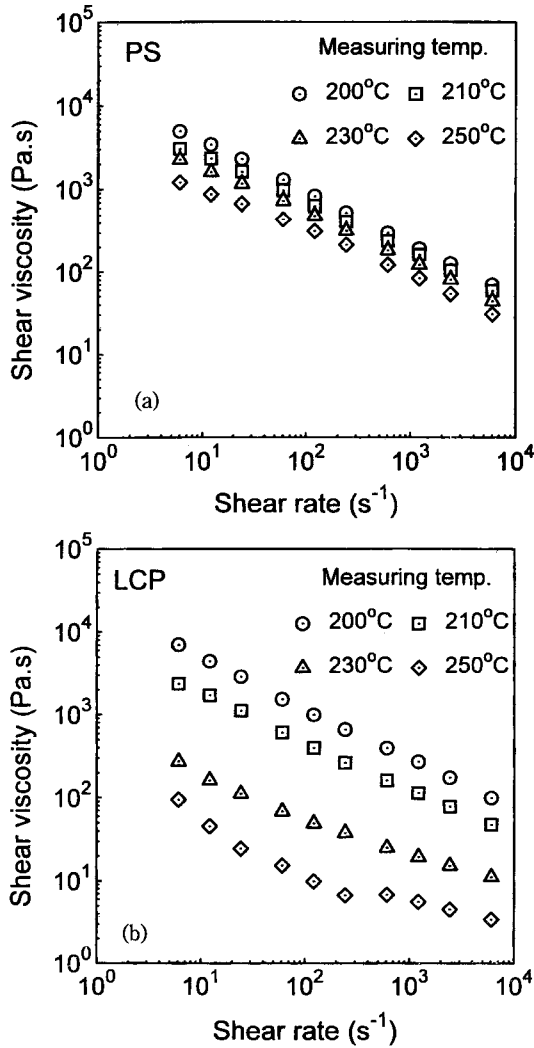


Fig. 1. Shear viscosity data of (a) pure PS and (b) LCP.

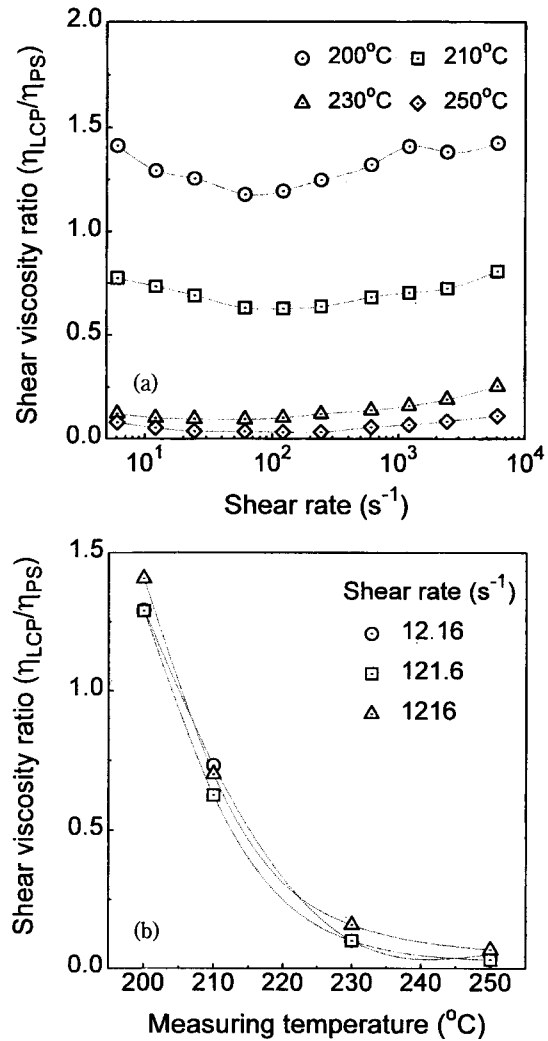


Fig. 2. Shear viscosity ratio of LCP to PS as a function of (a) shear rate and (b) temperature.

구부분(converging entrance)에서 일어나는 신장유동에 의해 일어나는데 본 실험에서는 큰 L/D(여기서는 45)를 가진 모세관을 지날 때의 액정고분자의 이완시간이 유체체류시간보다 작기 때문에 분산상의 변형이 완료되어 변형이 전과 같은 구형을 띠게 되고, 모세관내의 지배적인 전단유동으로 인해서 미세섬유의 깨짐이 발생하는 것으로 생각된다. 또한, 온도가 증가하면 전단점도비가 크게 감소하였는데도 분산상의 변형이 되지 않은 다른 이유로는 계면에서 낮은 점도로 인해서 응력이 충분히 전달되지 않은 때문이라고 생각된다.

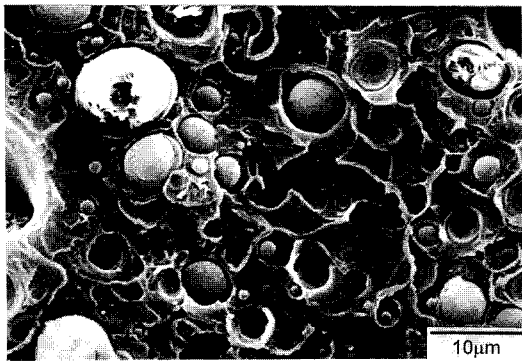
이러한 본 연구의 결과는 다른 연구자들이 발표한 전단유동장에서 액정고분자가 미세섬유를 형성하지 않고 다만 작은 구형으로 깨지고 die 입구의 신장유동 하에서도 모세관내에서의 이완으로 인해서 액정고분자의 미세섬유화는 일어나지 않는다는 것과 일치한다[23]. 따라서 전단점도비는 분산상의 미세섬유화에 대한 충분한 변수가 아님을 알 수 있다.

반면에 압출 이후 연신과정(연신비=10.6)을 통해서 강한 신장유동을 가하면 Fig. 4와 같이 분산상의 미세섬유구조가 잘

형성되었다. 특히 압출 이후 연신을 주지 않은 Fig. 3과는 달리 온도가 증가할수록 미세섬유화가 잘 되었다. 방사 이전의 분산상은 온도를 달리하여도 모두 구형의 형태를 띠었으므로(Fig. 3) 분산상의 미세섬유구조는 압출 이전 die내 전단유동, 신장유동에 의함이 아니고 방사사선의 신장유동에 의함을 알 수 있다. 따라서 온도 변화에 따른 미세섬유구조의 변화는 전단점도비로는 설명할 수 없으며 다음 절에서와 같이 신장점도비와 방사사선에서의 신장유동 특성으로 설명이 가능하다.

3.3. 신장 실험

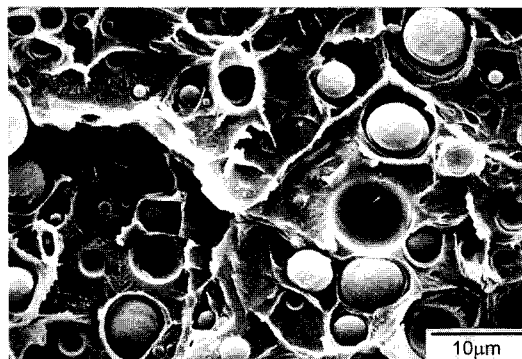
위 3.2절에서 밝혀진 분산상의 미세섬유화에 대한 신장유동의 효과를 더 분명히 고찰하기 위해서 순수 PS, 순수 액정고분자의 신장점도를 측정, 신장점도비를 계산하였다. 전단유동장에서 블렌드 거동을 나타낼 수 있는 수치인 전단점도비와 같은 개념으로 신장유동장에서는 신장점도비를 제안하였다. 순수 PS, 순수 액정고분자의 신장점도 성장곡선(Fig. 5, 6)을 살펴보면 순수 PS는 기존의 연구 결과와 같이 신장변형률속도가



(a)



(b)



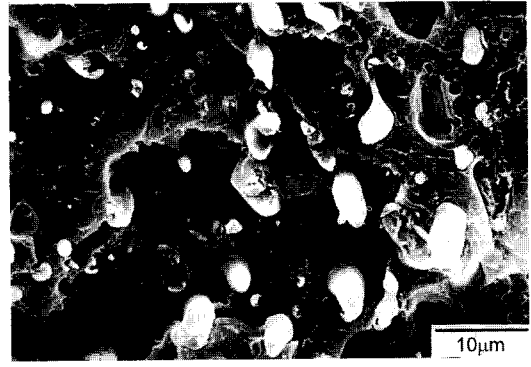
(c)

Fig. 3. Scanning electron micrographs of cryogenically-fractured cross-sectional surfaces of PS/LCP (75/25) blends (draw ratio =1) extruded at (a) 200°C, (b) 230°C, and (c) 250°C.

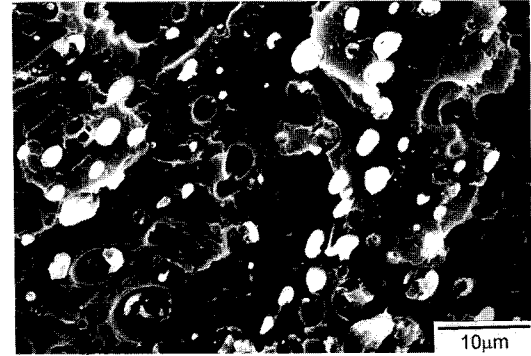
증가함에 따라 신장점도가 증가하는 신장농화(extension thickening)의 거동을 보이고[24] 액정고분자는 신장변형률속도가 증가함에 따라 신장점도가 감소하는 신장담화(extension thinning)의 거동을 보인다. 즉, 순수 액정고분자의 신장점도 거동은 선형의 폴리올레핀(HDPE etc.)과 같은 것으로 알려져 있다[25]. 액정고분자의 신장거동에 대한 정보가 그다지 많이 보고되어 있지 않은 현실로 볼 때 본 실험 결과는 상당한 중요성을 가진다고 생각된다.

위의 실험 결과를 이용하여 최대 신장점도를 구하였고(Fig. 7) 각 성분의 최대신장점도값을 이용하여 신장점도비를 계산하였다(Fig. 8). PS는 신장농화 거동을 보이고 액정고분자는

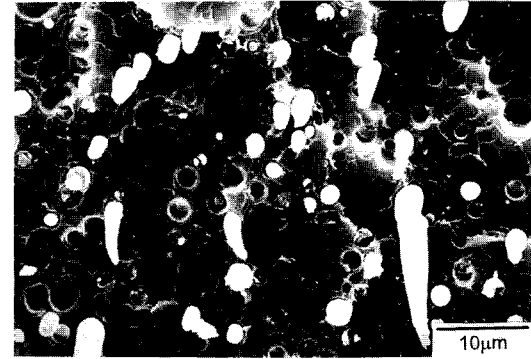
유변학, 제 9권, 제 3호, 1997년



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Scanning electron micrographs of cryogenically-fractured cross-sectional surfaces of PS/LCP (75/25) blends (draw ratio =10.6) extruded at (a) 200°C, (b) 230°C, and (c) 250°C.

신장담화 거동을 보이므로 신장변형률속도를 크게 하면(강한 신장유동) 신장점도비가 급격히 감소한다. 이는 전단변형률속도에 대해 비교적 일정한 값을 보인 전단점도비(Fig. 2(a))와 좋은 대조를 이룬다. 신장점도비의 온도에 대한 효과를 살펴보면 신장점도비는 약 1이하의 신장변형률속도에서 온도가 커질수록 신장점도비가 감소하였고 1 이상의 신장변형률속도에서는 신장점도비가 매우 작은 값으로 변하지 않았다.

3.4. 방사 실험

신장실험을 통해 블렌드의 신장거동을 나타낼 수 있는 수치로서 신장점도비를 구하였으며 이를 바탕으로 방사온도만을

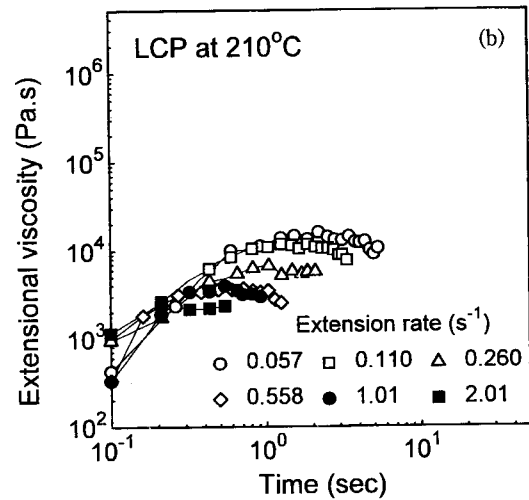
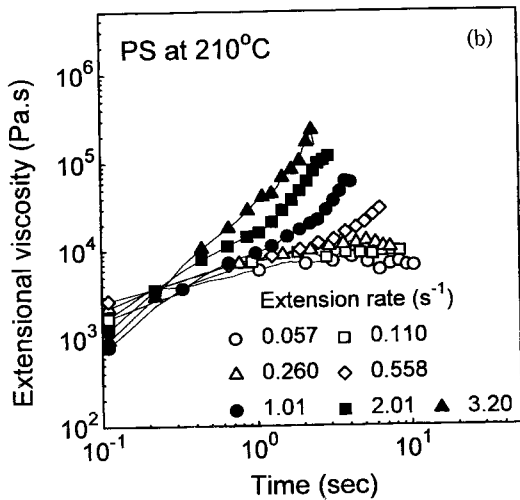
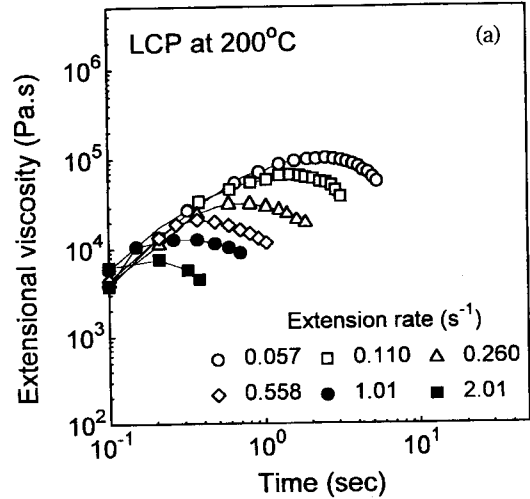
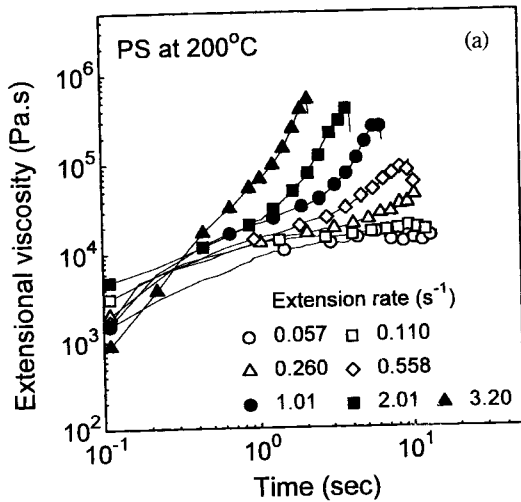


Fig. 5. Extensional viscosity growth function of pure PS measured at (a) 200°C and (b) 210°C.

Fig. 6. Extensional viscosity growth function of pure LCP measured at (a) 200°C and (b) 210°C.

달리한 방사사선에서의 거동을 분석함으로써 3.2절에서 언급한 방사섬유의 미세섬유화 차이를 설명하고자 한다.

여러 방사온도에서 블렌드 용융체를 같은 연신비로 연신시키면 방사사선의 거동이 달라진다(Fig. 9). 즉, 압출 온도가 높을수록 같은 방사사선의 위치에서 유체의 속도가 커지는데 이는 온도가 높을수록 점도가 작아지므로 더 빨리 세화됨을 의미한다. 또한, 냉각의 효과로 인해 방사구 근처에서 빨리 세화되고 권취점 근처에서는 변형이 덜 일어나서 속도 곡선이 sigmoidal 형태를 띠게 된다. 이 속도 분포로부터 속도의 기울기인 신장변형률속도 분포를 구할 수 있는데(Fig. 10) 방사사선 초기에는 방사속도변화의 증가로 인해 신장변형률속도가 증가하여 최대를 보이다가 냉각의 효과로 속도 증가율이 둔화하고 따라서 신장변형률속도는 다시 감소하게 된다. 분산상의 미세섬유화는 전구간의 방사사선에서 일어나기보다는 최대신장변형률속도를 가지는 방사사선의 위치까지 주로 일어날 것으로 판단된다(200°C에서의 방사사선에서 신장변형률속도 변화의 범위는 약 $0.04 \sim 2.6s^{-1}$, 230°C에서는 $0.4 \sim 2.9s^{-1}$, 250°C에서는

$0.9 \sim 3.1s^{-1}$ 였다.). 이는 방사사선의 냉각과 결정화로 인한 액정 고분자 점도의 급격한 증가로 하부 부분의 방사사선에서는 분

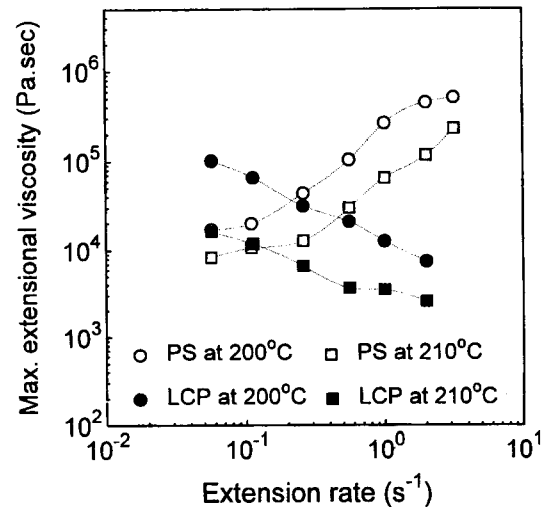


Fig. 7. Maximum extensional viscosity of pure PS and LCP.

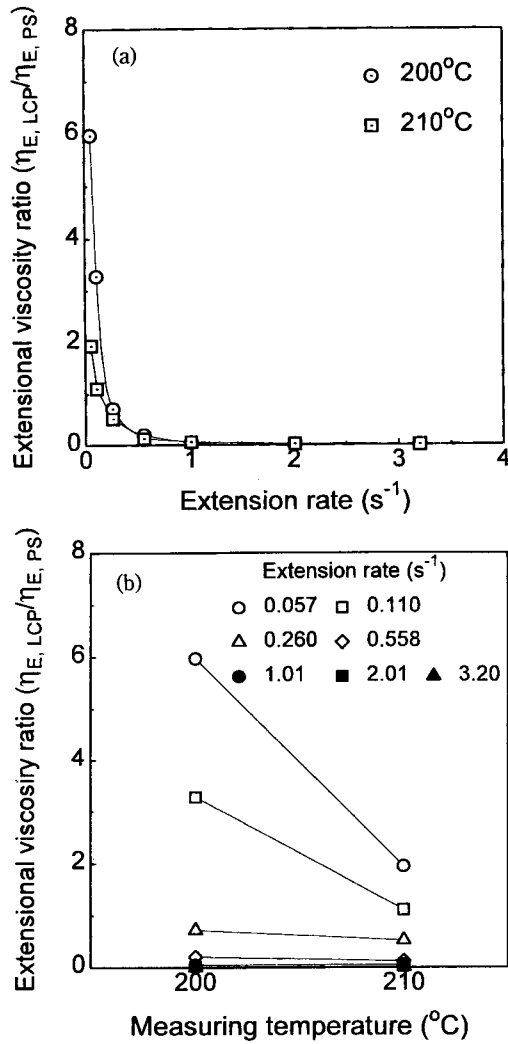


Fig. 8. Maximum extensional viscosity ratio of LCP to PS as a function of (a) extension rate and (b) temperature.

산상 액정고분자의 신장변형이 작아지기 때문이다.

실제적으로 비등온 방사에서 압출 이후 방사사선의 온도는 냉각의 효과로 인하여 압출 이전의 온도와는 다를 것이므로 방사사선에서 블렌드의 실제온도를 측정하고 그 온도에서의 점도를 비교하는 것이 더 정확하겠으나 본 비등온 방사실험에서는 방사사선구간이 짧아서 압출 전후의 온도차이가 크지 않을 것으로 보이고 냉각의 효과가 있더라도 압출온도가 높은 경우의 방사사선의 온도가 압출온도가 낮은 경우의 것보다 높을 것이므로 온도차이에 따른 블렌드 점유의 거동을 충분히 설명할 수 있으리라 생각된다.

이런 관점에서 살펴보면 압출온도가 높을수록 신장변형률속도가 같은 방사사선위치에서 증가하였고(연신비는 일정했지만 온도가 높을수록 방사사선내에 더 큰 신장유동이 유발되었음) 신장점도기로부터 측정된 결과에서 알 수 있듯이 신장변형률속도가 커질수록 신장점도비는 감소하므로 높은 온도에서 분산상의 미세섬유화가 더 잘 된 것으로 판단되고 이 결과는 형구학적 결과와도 일치하였다.

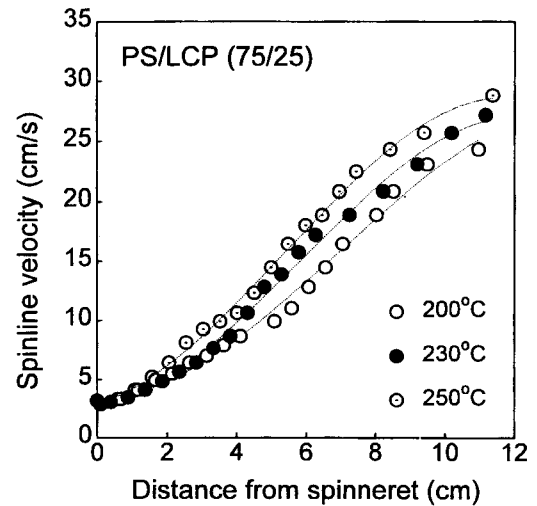


Fig. 9. Spinline velocity profiles of PS/LCP (75/25) blend fibers.

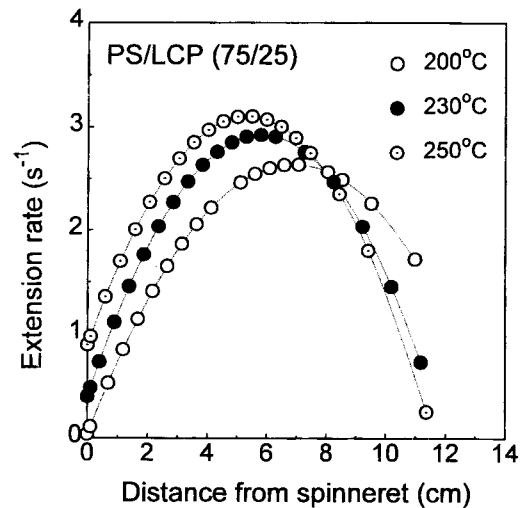


Fig. 10. Spinline extension rate profiles of PS/LCP (75/25) blend fibers.

4. 결 론

열가소성 고분자 PS와 열방성 액정고분자 Rodrun의 무계조성비 75/25인 블렌드에 대해 대표적인 신장유동의 하나인 방사공정에서 생기는 신장유동의 특성과 형구학적 성질간의 관계를 고찰하였다. 압출 이후 방사에 의한 강한 신장유동으로 블렌드 섬유내 분산상인 액정고분자는 미세섬유구조로 바뀌며 압출온도가 높을수록 더욱 발달된 미세섬유구조를 가지는데, 이러한 분산상의 미세구조 변화를 블렌드의 신장유동 특성을 나타낼 수 있는 신장점도비로 설명하였다. 즉, 압출온도가 높을수록 방사사선에서 신장변형률속도가 증가하고 신장변형률속도가 커질수록 신장점도비는 더욱 작아지므로 액정고분자의 변형이 더 많이 이루어진 것으로 사료된다. 또한, 방사구 이전의 블렌드내 분산상은 압출온도를 달리하여도 모두 구형으로 존재한 것으로 보아 분산상의 미세섬유구조 형성에 압출 이전

die내 전단유동이나 신장유동에 의한 영향은 거의 없고 압출 이후 방사사선에서의 신장변형에 의한 영향이 결정적임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1996)에 의해 이루어졌으며 이에 감사를 표합니다.

참고문헌

1. W. Brostow, *Polymer*, **31**, 980 (1990).
2. D. Dutta, H. Fruitwala, A. Kohli, and R. A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1005 (1990).
3. L.A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 2 (1995).
4. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410 (1987).
5. A.G.C. Machiels, K.F.J. Denys, J. Van Dam, and A. P. De Boer, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2451 (1996).
6. W. Lee and A.T. Dibenedetto, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 400 (1992).
7. M.R. Nobile, D. Acierno, L. Incarnato, E. Amendola, L. Nicolais, and C. Carfagna, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2723 (1990).
8. F.P. La Mantia, A. Valenza, and P.L. Magagnini, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1257 (1992).
9. Y. Seo, S.S. Hwang, S.M. Hong, T.S. Park, and K.U. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1621 (1995).
10. B.D. Favis, P. Cigana, M. Matos, and A. Tremblay, *Canadian J. Chem. Eng.*, **75**, 273 (1997).
11. R. Gonzalez-Nenez, B.D. Favis, P.J. Carreau, and C. Lavallee, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 851 (1993).
12. K.G. Blizard and D.G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653 (1987).
13. D. Beery, S. Kenig, and A. Siegmann, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 451 (1991).
14. D.E. Turek, G.P. Simon, and C. Tiu, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 52 (1995).
15. C.D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic Press, New York (1981).
16. H. Gramespacher and J. Meissner, *J. Rheol.*, **41**, 27 (1997).
17. W.J. Milliken and L.G. Leal, *J. non-Newt. Fluid Mech.*, **40**, 355 (1991).
18. I. Delaby, B. Ernst, D. Froelich, and R. Muller, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1627 (1996).
19. I. Delaby, B. Ernst, and R. Muller, *Rheol. Acta*, **34**, 525 (1995).
20. H. Sugiyama, D.N. Lewis, J.L. White, and J.F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2329 (1985).
21. K. Huang, Y.G. Lin, and H.H. Winter, *Polymer*, **33**, 4533 (1992).
22. J. He, W. Bu, and H. Zhang, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1695 (1995).
23. A. Kohli, N. Chung, and R.A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 573 (1989).
24. Y. Ide and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1061 (1978).
25. T.S. Wilson and D.G. Baird, *J. non-Newt. Fluid Mech.*, **44**, 85 (1992).