The Korean Journal of Rheology,
Vol. 3, No. 1, April 1991 pp.68-75

〈연구논문〉

열방성 액정 폴리에스터를 함유한 PET의 유변학적 특성 연구

김연철 · 김윤수 · 정인재

한국과학기술원 화공과

(1991년 4월 20일 접수)

Rheological Properties of PET Containing Thermotropic Polyester

Youn Cheol Kim, Yun Su Kim and In Jae Chung

Department of Chemical Engineering, KAIST P.O. Box 150, Cheongryangri, Seoul, Korea

(Received April 20, 1991)

요 약

상업적으로 많이 이용되는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)에 액정중합체(LCP)인 열방성 폴리에스터를 첨가하여 유변학적 특성을 조사하고 전단속도와 혼합비에 따른 LCP domain의 형태 변화를 고찰하였다. 모체고분자 내 구형과 타원형을 이루는 LCP domain들은 신장력에 의해 피브릴 구조로 변형되고 이 피브릴은 흐름 방향으로 배향되어 용융체에 윤활제와 같은 역할을 함으로써 용융점도의 감소를 보이는데 특히 높은 전단속도 영역에서 LCP가 30 wt%까지 첨가될수록 큰 폭으로 감소하였다. 주사식 현미경(SEM)의 관찰로부터 LCP domain의 피브릴 구조를 확인할 수 있었고 또한 LCP domain의 형태 변화가 용융점도의 감소에 직접 관계됨을 확인할 수 있었다.

Abstract—Rheological properties and morphological changes of thermotropic polyester-poly (ethylene terephthalate) blends were observed by capillary rheometer, rheometric dynamic spectrometer and scanning electron microscopy (SEM). The spherical or ellipsoidal domains of liquid crystalline polymer (LCP) in the matrix were formed and deformed to fibrous structure by the elongational flow. The melt viscosities of the blends measured by capillary rheometer showed much lower values than pure PET since the oriented liquid crystalline domain lubricated the melt. Especially, in a high shear rate the viscosity was sharply decreased as LCP content increased up to 30 wt%. By using SEM the fibrous structure formation of LCP domain was observed between 10 and 30 wt% of LCP supporting the fact of sharp reduction of viscosity.

Keywords: The blend of LCP and PET, Rheological property, Morphology

1. 서 론

고분자 중합체의 공업적 이용에 있어서 특수한 용도를 위해 새로운 중합체의 합성도 요구되지만 생산성의 문제와 합성만으로는 얻을 수 없는 물성을 얻기 위하여 현재 사용되는 중합체에 다른 첨가물(additive)을 넣어 사용목적에 맞게 이용되기도 한다. 그러나, 중합체에 첨가제를 넣으면 필요로하는 특성의 혼합물을 얻을 수는 있으나 그 외 다른 특성이 나빠지는 현상이 종종 일어난다. 예를 들어 유리섬유(Glass fiber)나 탄소섬유(Carbon fiber) 등을 첨가하면 인장강도나 내마모성, 경도 등을 증가시킬 수 있으나 이와 같은 충진제(filler)의 첨가는 용융점도가 높아져 가공성이 떨어지게 된다.

이런 문제점을 해결코자 용융상태에서 배향된 구조를 이루어 용융점도가 낮은 특성을 가지면서도 가공된 고체상태에서 좋은 기계적 물성을 나타내는 열방성 액정중합체(thermotropic liquid crystalline

polymer)를 가공조제(processing aid)와 강화제(reinforcement)로 용융하는 블랜드에 관한 연구가 많이 진행되어 왔다. 즉 모세관 입구에서 신장력(elongational force)를 받아 액정중합체 입자들이 피브릴을 형성하여 모체 고분자의 용융점도를 감소시키고 또한 고체 상태로 냉각시킬 때 완화시간(relaxation time)이 긴 특성으로 인하여 피브릴 구조를 유지함으로써 기계적인 물성을 증가시켜 준다. 이에 관한 연구를 살펴보면 Malik와 Bassett 등[1, 2]은 각각 Vectra/PC와 Vectra B900/PS 블랜드계에 있어서 용융점도는 등방성의 것보다 낮고 기계적인 물성이 액정중합체의 피브릴 형성으로 인해 크게 향상됨을 보여 주었다. 또한 Siegmann과 Weiss등[3, 4]은 p(HBA-HNA)/PA와 LCP/PS 블랜드계에 있어서 액정 중합체가 가공조제로서 충분히 이용될 수 있음을 보여 주었다. 특히 Siegmann은 p(HBA-HNA)/PA 블랜드 계에서 블랜드의 용융점도가 각 성분의 점도보다도 낮고 p(HBA-HNA)가 5 wt% 첨가되었을 경우에 최저 용융점도를 나타냄을 보여 주었다. Siegmann과 Isayev등[3, 5]은 액정 중합체 블랜드에서 흐름 조건이나 액정 중합체의 wt%에 따른 morphology 변화를 조사하고 이들 액정 중합체의 morphology 변화가 가공품의 기계적 특성에 미치는 영향에 관한 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 유연격자를 포함한 열방성 액정 중합체가 PET와의 블랜드에서 PET의 유변학적 특성에 미치는 영향을 살펴보고, 열방성 액정중합체의 형태변화가 용융점도의 거동에 미치는 영향에 관해 연구하고 기존의 충진제가 가지는 점도증가 문제를 해결해 줄 수 있는가에 대해서 알아 보았다.

2. 실 험

2.1. 시료

실험에 사용된 물질로서 열방성 액정 폴리에스터(LCP)는 4, 4′-dihydroxydiphenoxy decane(DHDPD)과 terephthaloyl dichloride(TPC)를 당량비 1 : 1로 하여 중축합 반응으로 합성하였다. 액정 폴리에스터의 구조식은 다음과 같다.

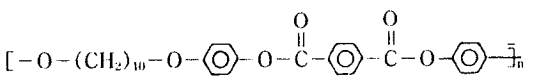


Table 1. Materials

Material	I.V.(dl/g)	T_g(℃)	T_m(℃)	T_i(℃)	Source
LCP	0.90	182	273	330	Synthesis
PET	0.62	–	260	–	SKC

(주) LCP I.V.(inherent viscosity) : 75℃에서 p-chlorophenol을 이용 0.2 g/dl 농도로 측정
T_g: glass transition temperature
T_m: melting temperature
T_i: isotropic transition temperature

모체 중합체로 사용되는 PET는 고유 점도가 0.62인 SKC 제품을 이용하였으며 이들 시료의 특성은 Table 1에 정리하였다.

2.2. 혼합

PET에 합성한 액정중합체를 질량분율(weight percent, wt%)이 10, 30, 50, 75 wt%되게 섞은 다음 먼저 110℃의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조시킨다. 이를 혼합기에 넣고 290℃ 질소분위기 하에서 10분간 용융 혼합하였다. 이때 stirrer는 stainless steel로 제작된 gate type을 사용했으며 혼합이 끝난후에 물로 급냉시켰다. 여기서 질소분위기는 degradation을 방지하기 위함이었고 최근 연구되고 있는 에스테르 교환(transesterification)에 관한 문제는 10분간의 용융 혼합으로는 무시될 수 있다[6, 7].

2.3. 시험

질량분율이 10, 30, 50, 75 wt%로 액정중합체가 첨가된 PET/LCP 블랜드에 대하여 모세관 점도계(Capillary rheometer, model 3211)와 동력학적 유변측정기(Rheometric dynamic spectrometer, RDS-7700)를 이용하여 유변학적 특성을 측정하였다. 모세관 점도계의 모세관의 L/D는 40(D=0.1245 cm)이 이용되었고, RDS는 concentric pararell-plate mode(plate 간격이 1.2 mm, plate diameter 25 mm, strain 10)를 이용하여 실험하였다. 모세관 점도계로부터 나온 압출물은 용매(phenol(60)/tetra-chloroethane(40))를 이용 PET를 추출한 후 블랜드율과 전단속도에 따른 액정중합체의 형태 변화를 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열방성 액정중합체의 유변학적 성질

액정 폴리에스터의 RDS 실험은 concentric parallel-plate mode를 이용하여 frequency(w)가 0.1~100 sec^{-1}인 영역에서 수행되었다. Fig. 1은 액정중합체의 저장탄성률(storage modulus, G′)과 손실탄성률(loss modulus, G″), 복소수 점도(complex viscosity $|\eta^*|$)를 frequency(w)에 따라 나타낸 것이다. Fig. 1에서 G′, G″의 *값은 w가 감소함에 따라 감소하다가 낮은 w영역에서 거의 일정한 값을 보여준다. 이와 같은 현상은 항복응력의 존재로 설명될 수 있는데 이를 알아보기 위해 전단응력(shear stress)과 유사한 $|\eta^*|\cdot w$를 w에 대해 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 보듯이 액정중합체는 w를 영으로 외삽했을 경우에 응력을 갖는 것으로 겉보기 항복응력을 가짐을 알 수 있고, 이 항복응력으로 인해 Fig. 1에서 나타내듯이 복소수 점도가 낮은 w영역에서 강한 shear thinning현상을 보이는 것을 설명할 수 있는데 이런 현상은 겉보기 항복응력을 가지는 충진제로 충진된 고분자계(filled polymer system)에서도 보여지고 있다[8]. 즉 낮은 w영역에서 w가 증가함에 따라 복소수 점도가 급격히 감소하는 것은 액정 domain들이 흐름장(flow field)에 의해 변형을 이루는 것으로 설명된다[9].

3.2. 블랜드의 유변학적 성질

이 블랜드 계(LCP/PET)는 DSC를 이용하여 측정한 유리전이온도의 이동을 볼 수 없고[7], 또한 Fig. 3의 SEM 사진에서 LCP domain들이 5~10 μm로 분산되어 나타남을 볼 수 있다. 이들 결과로부터 블랜드 계는 비혼화성임을 알 수 있다.

LCP/PET 블랜드의 G′, G″와 $|\eta^*|$들은 0.1~100 sec^{-1}의 frequency(w) 영역에서 특정되었다. Fig. 4는 w에 따라 $|\eta^*|$, $|\eta^*|\cdot w$를 액정중합체의 질량분율을 변화시키면서 나타낸 것으로 우선 $|\eta^*|$를 살펴보면 액정중합체의 경우에는 강한 shear thinning 현상을 보여주고 PET의 질량분율이 증가할수록 shear thinning의 경향이 감소하다가 액정 중합체가 30 wt% 이하로 첨가되었을 때 거의 Newtonian 거동을 보여준다. Fig. 4에서 낮은 w 영역에서는 PET의 $|\eta^*|$의 값과 비교할 때 액정중합체의 $|\eta^*|$는 아주 높게 나타났으나 w가 커짐에 따라 급격히 감소하며 PET의 $|\eta^*|$와 거의 같은 값으로 낮아지는데 이는 액정중합체가 낮은 frequency 영역에서 형성하고 있던 어떤 구조 형태가 항복응력 이상의 힘을 받아 깨어지면서 shear thinning을 보이는 독특한 현상 때문이다[9]. 또한 $|\eta^*|\cdot w$의 frequency에 따른 거동을 살펴보면 액정중합체의 경우 w 감소에 따라 감소하는 경향을 보이다가 항복응력의 존재로 낮은 w 영역에서는 거의 일정한

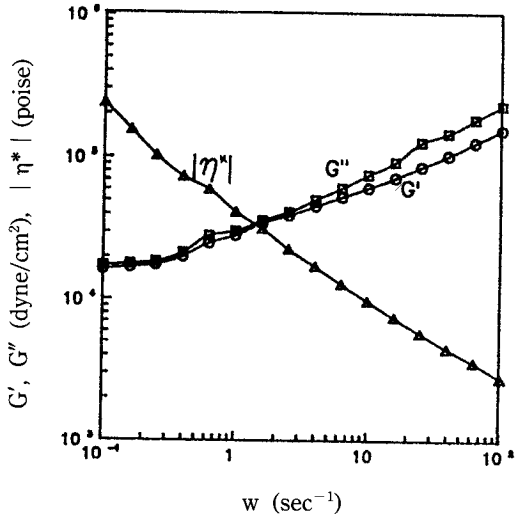


Fig. 1. Complex viscosity (△), storage modulus (○) and loss modulus (□) of LCP at 275℃

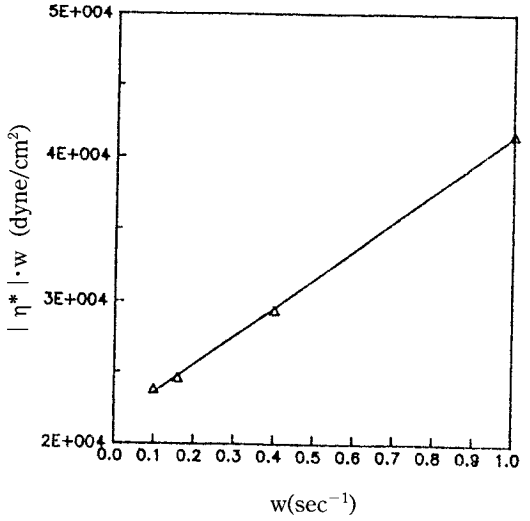


Fig. 2. Complex viscosity product with frequency *vs.* shear rate plot for LCP at 275℃

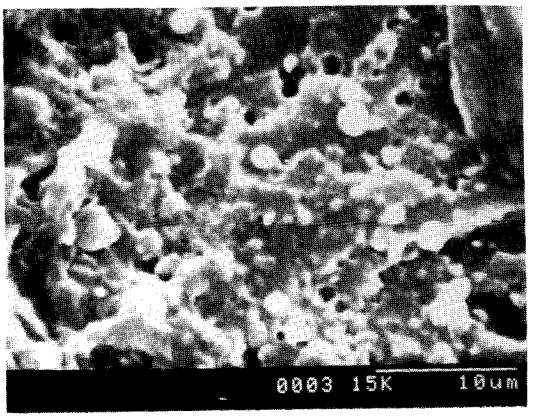


Fig. 3. Fracture surface for the LCP/PET blend; (a) 30 wt% LCP, (b) 50 wt% LCP (×1500)

값을 갖는다. PET의 질량분율의 증가에 따라 w 의존성은 더욱 커진다.

액정중합체의 질량분율에 따른 $|\eta^*|$는 Fig. 5에 보여주는 것과 같이 액정중합체가 첨가되면서 S자 형태로 증가하는데 이는 액정중합체의 질량분율이 낮은 영역에서는 PET의 용융점도 거동을 따르고 액정중합체의 질량분율이 높은 영역에서는 액정중합체의 용융점도 거동을 따르기 때문이다.

Fig. 6은 RDS data를 이용해서 구한 완화시간(relaxation time)을 w에 따라 나타낸 것이다. 완화시간 λ는 다음 식에서 구해진다[9].

$$J' = G'/(|\eta^*| \cdot w)^2$$
$$\lambda = J' \cdot |\eta^*|$$

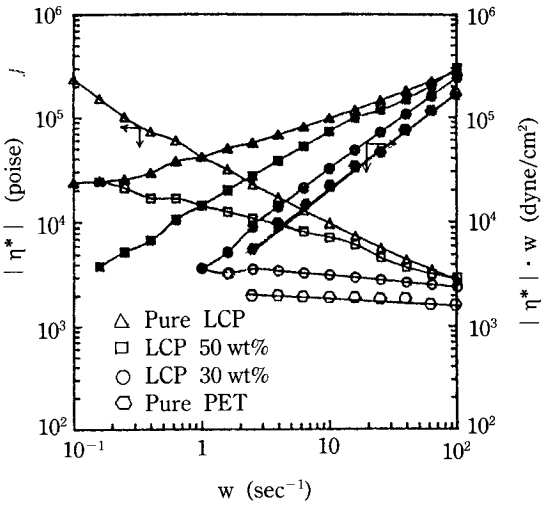


Fig. 4. Complex viscosity (open symbol) and the product with frequency (filled symbol) *vs.* shear rate plot for LCP/PET blend at 275℃.

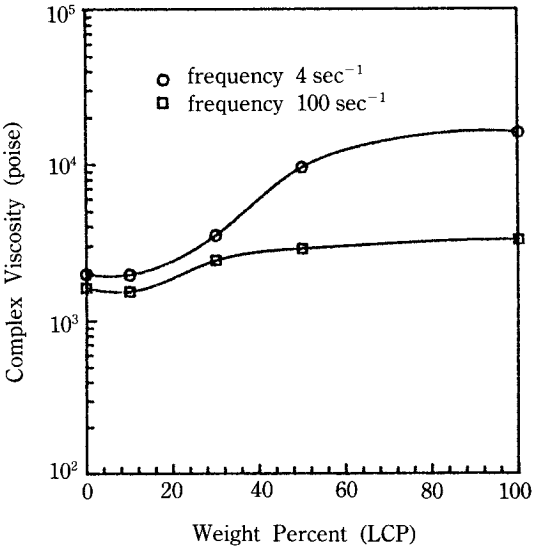


Fig. 5. Composition dependence of complex viscosity of the LCP/PET blend at 275℃

낮은 w에서 액정중합체의 완화시간은 PET에 비해 길게 나타남을 알 수 있고 w의 영향을 크게 받는 반면 PET의 함량이 증가하면서 완화시간이 감소함을 보여준다. 이와 같이 완화시간이 긴 현상은 열방성 액정중합체에서 일반적으로 나타나는 현상이며 유방성 계에서도 보여지고 있다[10]. 이와 같은 현상은 rigid-rod molecule들이 용융이나 용액상태에

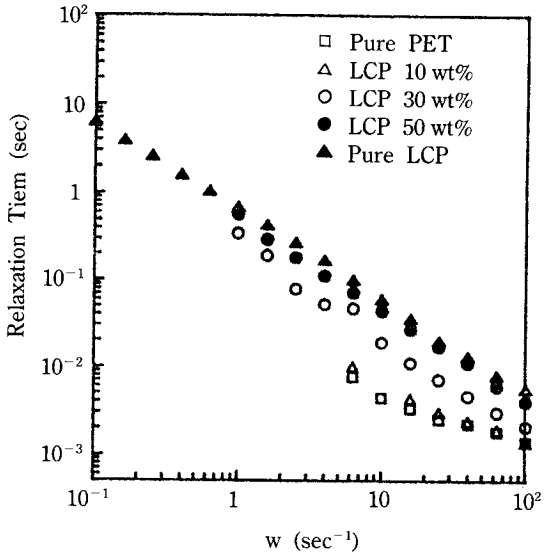


Fig. 6. Relaxation time of LCP/PET blend with frequency at 275℃

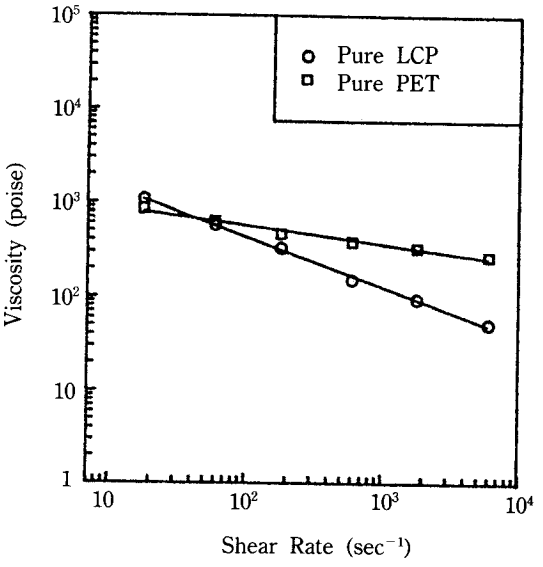


Fig. 7. Shear rate dependence of the melt viscosity for LCP and PET (T=280℃ and Capillary L/D=40)

서 비등방성을 이루는 특성 때문으로 설명된다. 즉 용융상태에서 배향된 molecule들의 움직임이 다른 molecule에 의해 방해를 받으므로 완화시간이 길게 나타난다.

이와 같은 액정중합체의 긴 완화시간으로 인해 모세관 점도계로부터 얻은 fiber를 고체 상태로 냉각시켰을 때 형성된 피브릴을 그대로 유지함으로서 기계적인 강도를 증가시킬 수 있고, SEM으로 피브릴의 형성여부와 블랜드 율이나 전단속도에 따른 형태 변화를 확인할 수 있다.

LCP/PET 블랜드의 용융점도는 280℃에서 모세관 점도계를 이용 L/D가 40(D=0.1245 cm)인 모세관을 사용하여 액정중합체의 질량분율을 0, 10, 30, 50, 75, 100으로 변화시켜 측정하였다. Fig. 7은 전단속도에 따른 액정중합체와 PET의 용융점도 거동으로 전단속도가 10-1,000 sec^{-1}인 영역에서 PET는 약한 shear thinning 현상을 나타내나 Newtonian에 가까운 용융점도 거동을 보이는 반면 액정중합체는 용융상태에서 나타나는 열방성 액정중합체의 특성으로 인해 전단속도에 따라 강한 shear thinning 현상을 보인다. 또한 전단속도가 25 sec^{-1} 정도에서 용융점도가 교차함을 볼 수 있다.

Fig. 8은 여러 전단속도에서 액정중합체의 질량분율에 따라 용융점도 거동을 보인 것이다. 높은 전단속도 영역에서의 거동을 살펴보면 액정중합체가 30 wt%까지 점점 많이 첨가될수록 용융점도가 큰 폭으로 감소함을 볼 수 있는데, 이와 같은 거동은

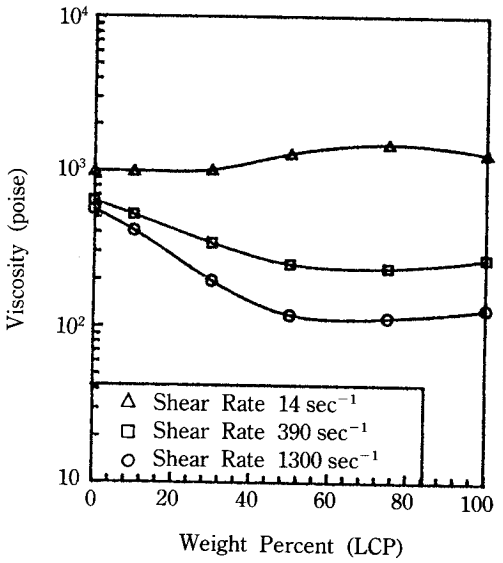


Fig. 8. Composition dependence of the melt viscosity of LCP/PET blend as a function of shear rate (T=280℃ and Capillary L/D=40)

액정중합체가 10 wt% 이상 첨가되는 경우 어떤 높은 전단속도를 받을 때 피브릴 구조를 형성하여 모체 중합체에 윤활제와 같은 역할을 하기 때문으로 설명된다. 반면, 낮은 전단속도 영역에서는 액정중합체의 첨가에 따라 용융점도가 감소하지 않음을 살펴볼 수 있는데 이는 domain을 변형시키기 위해 필요한 모세관 입구에서의 elongational force가 충분치 못해 피브릴 구조로의 형태 변화를 가져오지 못하고 단지 고체입자가 첨가되는 경우와 같기 때문이다[11, 12]. 이와 같은 피브릴 구조의 형성 여부는 PET를 추출(extraction)시킨 후에 본 SEM 사진으로부터 확인할 수 있다. Fig. 9는 전단속도에 따라 블랜드의 용융점도 거동을 보여주고 있다. 전단속도가 낮은 영역에서 블랜드의 용융점도는 PET와 액정중합체 사이 혹은 이들보다 약간 높은 값을 나타낸다. 반면, 전단속도가 높은 영역의 거동에서는 액정중합체의 질량분율이 50과 75인 경우 개개의 용융점도 보다 낮게 나타나는 것을 살펴볼 수 있다. 이와 유사한 거동은 다른 액정중합체 블랜드 계에서도 나타난다[4, 13]. Han[12]과 Oene [14] 등은 고분자 블랜드(polyblend)에서 유변학적 특성은 분산되어 있는 domain들의 구조에 영향을 받는다고 하였다. 고분자 블랜드에 나타나는 구조의 기본적인 단위는 droplet, ribbon, 그리고 fibril로 구분될 수 있으며, 이들 구조들은 블랜드의 조성과 흐름조건 등에 의해 한 형태에서 다른 형태로 바뀐다. 이와 같은 구조변화가 용융점도에 영향을 줌으로 인해 어떤 특정 조건에서 개개의 점도보다 블랜드의 점도가 낮게 나타날 수 있다.

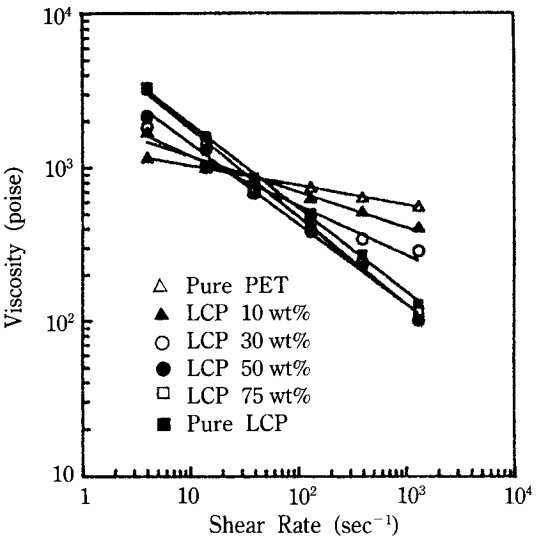


Fig. 9. Shear rate dependence of the melt viscosity of LCP/PET blend (T=280℃ and Capillary L/D=40)

3.3. 압출물의 형태 변화

Figs. 10과 11에 보여준 SEM 사진은 전단속도와 액정 중합체의 질량분율의 변화에 따라 모세관을 통하여 나온 압출물을 액체 질소에 냉각시켜 상온에서 용매로 PET에 대해서 phenol/tetrachloroethane의 부피비가 60/40인 혼합용매를 사용하여 모체 중합체를 추출(extraction)시킨 시료를 관찰한 것이다. Fig. 10은 LCP/PET 블랜드에서 전단속도를

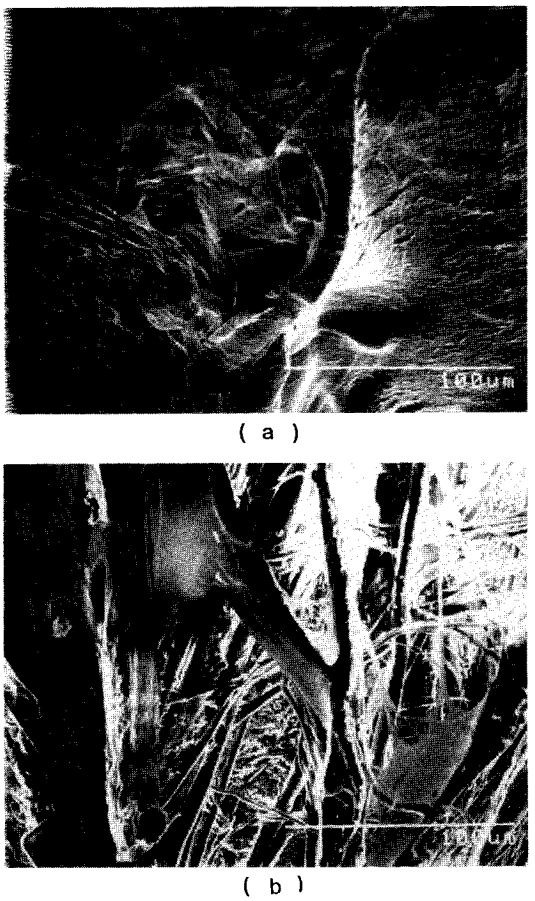
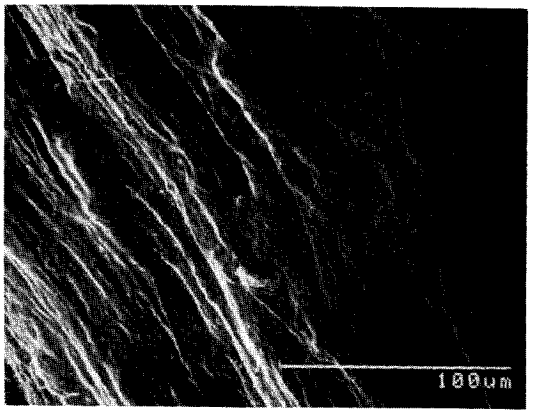
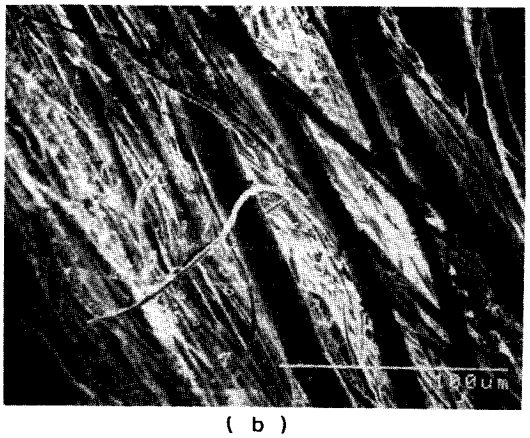


Fig. 10. Composition dependence of morphology for extrudates of LCP/PET blend after extraction of PET (shear rate=390 sec^{-1}); (a) 10 wt% LCP, (b) 30 wt% LCP (×500)



(a)



(b)

Fig. 11. Shear rate dependence of morphology for extrudates of LCP/PET blend after extraction of PET (LCP 50 wt%); (a) 14 sec^{-1}, (b) 390 sec^{-1} (×500)

390 sec^{-1}로 고정시키고 액정중합체의 질량분율에 따라 관찰한 것으로 액정중합체가 10 wt% 첨가 되었을 경우에는 피브릴 형성을 볼 수 없다가 30 wt %에서는 피브릴이 형성되어 있으며 50 wt%가 되면서 피브릴 형성이 두드러졌음을 볼 수 있다. 이는 피브릴이 형성되기 위해서는 액정 중합체 domain의 합체(coalescence)가 일어나야 하는데 어느 농도 이하에서는 합체가 일어나지 않아 피브릴을 형성하지 못하기 때문이다[15]. 같은 블랜드 계에 대해 전단속도에 따른 morphology는 액정 중합체가 50 wt% 첨가된 블랜드에서 전단속도가 증가할수록 액정 중합체 domain의 변형으로 피브릴 형성이 잘 일어남을 Fig. 11를 통하여 알 수 있다.

이들 블랜드 계에서 액정중합체의 질량분율이 10-30 wt% 사이에 피브릴이 형성되기 시작하고, 또한 높은 전단속도 영역에서 피브릴이 잘 형성되었음을 볼 수 있다. 이와 같은 morphology 변화로 인해 용융점도가 피브릴 형성이 시작되는 10-30 wt% 영역에서 가장 큰 폭으로 떨어지고, 또한 높은 전단속도 영역에서의 용융점도가 낮은 전단속도 영역에서 보다 액정중합체의 질량분율의 의존성이 크게 나타난 결과들을 설명할 수 있다. 이 결과로부터 액정 중합체 domain의 피브릴 형성으로 인한 morphology 변화가 용융점도에 직접적인 영향을 주는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 얻은 결론을 종합해 보면 다음과 같다.

1. 이 열방성 액정중합체는 일반적인 등방성 중합체와는 다른 특성들이 나타남을 RDS 실험을 통하여 확인하였다. 즉 낮은 frequency 영역에서는 frequency의 증가에 따라 복소수 점도가 강한 shear thining현상을 보였으며, G′, G″의 frequency의존성을 일반 중합체에 비하여 적었고 G″이 G′보다 항상 크게 나타났다. 또한 항복응력의 존재와 긴완화시간 등의 특성도 확인 할 수 있었다.

2. 모세관 점도계를 이용하여 측정한 용융점도의 거동은 전단속도가 10-1,000 sec^{-1}의 영역에서 PET는 Newtonian에 가까운 반면 액정중합체의 강한 shear thinning 현상은 흐름장에 의해 나타나는 액정중합체의 특성 때문이다. LCP/PET 블랜드에서 전단속도가 높은 경우에 액정 중합체 domain이 피브릴을 형성하여 윤활제와 같은 역할을 함으로써 액정 중합체의 질량분율이 10-30 wt% 사이에서 용융점도가 큰 폭으로 감소하였으며, 50-75 wt% 사이에서는 각각의 점도보다 블랜드의 점도가 낮게 나타났다. 또한 블랜드의 RDS 실험은 낮은 frequency 영역에서 frequency가 감소함에 따라 액정중합체의 복소수 정도는 모체 중합체보다 크게 나타나며 액정중합체의 완화시간은 모체 중합체에 비해 특히 낮은 frequency 영역에서 크게 나타남을 보여주었다.

3. 전단속도와 액정중합체 질량분율에 따른 액정중합체 domain의 변형을 SEM을 이용 관찰하였다.

용융점도가 큰 폭으로 감소하는 높은 전단속도 영역과 액정 중합체의 질량분율이 10 wt% 이상에서 피브릴이 잘 형성되어짐을 알 수 있었다.

4. 흐름 조건이나 액정 중합체 질량분율에 따른 morphology 변화는 이들 블랜드 계에서 용융점도 거동에 큰 영향을 주었고, 또한 높은 전단속도 영역에서 비교적 적게 액정중합체가 첨가되었을 때 (10-30 wt%) 용융점도가 감소하는 현상을 보이므로 이들 비혼화성 블랜드 계에서 열방성 액정중합체는 가공조제로서 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. T.M. Malik, P.J. Carreau and N. Chapleau, *Polym. Eng. & Sci.*, **29**, 600-608 (1989).
2. B.R. Bassett and A.F. Yee, *Polym. Compos.*, **11**, 10-18 (1990).
3. A. Siegmann, A. Dagan and S. Koenig, *Polymer*, **26**, 1325-1330 (1985).
4. R.A. Weiss, W. Huh and L. Nicolais, *Polym. Eng. & Sci.*, **27**, 684-691 (1987).
5. A.I. Isayev and M.J. Modic, *Polym. Compos.*, **8**, 158-175 (1987).
6. T. Suzuki, H. Tanaka and T. Nishi, *Polymer*, **30**, 1287-1297 (1989).
7. B.Y. Shin, Ph.D. Thesis, KAIST (1989); *Polym. Comm.*, **29**, 99-102 (1988).
8. J.L. White and J.W. Crowder, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1013-1038 (1974).
9. K.F. Wissbrun and A.C. Griffin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1835-1845 (1982).
10. C.P. Weng and G.C. Berry, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **65**, 173-192 (1978).
11. M.V. Tsebrenko, A.V. Yudin and T.I. Ablazova, *Polymer*, **17**, 831-834 (1976).
12. C.D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic press, New York, 1981. Chap. 4.
13. S.H. Chung, Ph.D. Thesis, KAIST (1987).
14. H.V. Oene, in Polymr Blends Vol. 1, D.R. Paul Ed., Academic press, New York, 1978, Chap. 7.
15. K.G. Blizard and D.G. Baird, *Polym. Eng. & Sci.*, **27**, 653-662 (1987).