

## 엔지니어링 고분자와 열방성 액정고분자 블렌드의 상용성에 관한 연구

정현철 · 전용성 · 이현상 · 김상범<sup>1</sup> · 김우년\*

고려대학교 공과대학 화학공학과, <sup>1</sup>한국가스공사 연구개발원  
(1997년 3월 5일 접수)

## Compatibility Studies of Blends of Engineering Polymers and Thermotropic Liquid Crystalline Polymers

H. C. Jung, Y. S. Chun, H. S. Lee, S. B. Kim<sup>1</sup> and W. N. Kim\*

Department of Chemical Engineering, Korea University, Anam-Dong, Seongbuk-Gu, Seoul 136-701, Korea  
<sup>1</sup>R&D Center, Korea Gas Corporation, Ansan-City 425-150, Korea

(Received March 5, 1997)

### 요 약

열방성 액정고분자(LCP)와 polycarbonate (PC), poly(ether imide) (PEI), poly(ether ether ketone) (PEEK), polysulfone (PSF), 그리고 polyarylsulfone (PAS)과의 블렌드에 대한 상용성을 연구하였다. 제조된 블렌드의 상거동에서 액정고분자가 PC-, PEI-, PEEK-, PSF-, 그리고 PAS-rich 상에 녹아 들어가는 양이 PC, PEI, PEEK, PSF, 그리고 PAS가 액정고분자-rich 상에 녹아 들어가는 양보다 많음을 알 수 있었다. 측정된 블렌드의 유리전이온도 결과로부터 PC, PEI, PEEK와 액정 고분자 사이의 상용성이 PSF, PAS와 액정 고분자 사이의 상용성에 비하여 더 좋음을 알 수 있었다. 액정 고분자의 이방성을 고려하여 고분자-고분자 상호작용계수( $\chi_{12}$ )를 결정하였으며, PC, PEI, PEEK, PSF, 그리고 PAS를 포함한 액정 고분자 블렌드에서  $\chi_{12}$ 는 0.078-0.183으로 나타났다.

**Abstract**— Thermal properties and compatibility of the blends of a liquid crystalline polymer (LCP) with polycarbonate (PC), poly(ether imide) (PEI), poly(ether ether ketone) (PEEK), polysulfone (PSF), and polyarylsulfone (PAS) have been investigated. Blends were prepared by screw extrusion with weight fractions of LCP in the blends varying from 0.9 to 0.1. From the phase diagram of the blends, it shows that LCP dissolves more in the PC-, PEI-, PEEK-, PSF-, and PAS-rich phases than does the PC, PEI, PEEK, PSF, and PAS in the LCP-rich phase. Also, from the measured glass transition temperatures ( $T_g$ ) of the blends, it is concluded that compatibility increases more in the blends of LCP with PC, PEI and PEEK than in the blends of LCP with PSF and PAS. Polymer-polymer interaction parameters ( $\chi_{12}$ ) were calculated and found to be 0.078 to 0.183 in the blends of LCP with PC, PEI, PEEK, PSF, and PC.

**Keywords:** Liquid crystalline polymer, engineering polymers, blends, glass transition temperature, polymer-polymer interaction parameter.

### 1. 서 론

고분자 블렌드는 향상된 물성이나 경제성 등을 얻을수 있는 손쉬운 방법으로 새로운 고분자를 합성하는 경우보다 시간과 경비 면에서 우위에 있어 폭넓은 연구가 이루어지고 있다[1]. 액정고분자(LCP)는 분자 단위의 배향 특성으로 열방성 액정고분자(thermotropic liquid crystalline polymer)의 경우 열가소성 고분자와 용융 가공될 경우에 기계적 강도를 향상시켜주거나 점도를 감소시켜 가공성을 향상시키기도 한다[2,3]. 최근에는 LCP와 엔지니어링 고분자의 블렌드에 관한 연구가 광범위하게 이루어지고 있다[2-8]. Kosfeld 등[4]은 LCP-polycarbonate (PC) 블렌드의 화학적 상호작용에 대하여 연구한바 있으며, Nobile 등[5]도 LCP-PC 블렌드에 대한 유변학적 연구결과를

발표한 바 있다. Acierno와 Naddeo[6], Bretas와 Baird[7]는 LCP-poly(ether ether ketone) (PEEK) 블렌드의 유리전이온도를 관찰하여 LCP-PEEK 블렌드의 상용성을 연구하였고, Kulichikhin 등[2]은 LCP-polysulfone (PSF) 블렌드의 유변학적 물성과 모폴로지에 관한 연구결과를 보고한바 있다. Lin과 Winter[8]는 두 종류의 LCP간의 블렌드를 DSC로 조사하여 두 LCP 사이에는 상용성이 없음을 보였다. LCP와 엔지니어링 고분자간의 상용성은 엔지니어링 고분자들의 블렌드의 상용성에 비해 좋지 않다고 보고되고 있는데 이는 LCP 구조의 강직성에 기인한다[9].

고분자 블렌드의 상용성은 가공성 및 최종 물성에 미치는 영향이 매우 크기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다. 부분적으로 상용성이 있는 고분자 블렌드의 고분자-고분자 상호작용

계수( $\chi_{12}$ )를 측정하는 방법으로서 Flory-Huggins 이론을 이용한 유리전이온도법이 널리 사용되고 있다[10,11]. 그러나 Flory-Huggins 이론은 분자구조가 유연한 고분자(flexible polymer)-유연한 고분자 계를 기반으로 하였으므로 액정 고분자의 배향으로 인한 이방성(anisotropy)이 고려되어 있지 않다[12].

본 연구에서는 LCP와 같이 강직한 고분자(rigid polymer)와 분자구조가 유연한 엔지니어링 고분자(flexible polymer)의 블렌드에 대한 상용성을 조사하였다. 열방성 액정 고분자와 엔지니어링 고분자인 polycarbonate (PC), poly(ether imide) (PEI), poly(ether ether ketone) (PEEK), polysulfone (PSF), 그리고 polyarylsulfone (PAS)과의 블렌드를 용융 압출기를 이용하여 제조하여 시차 주사 열분석기를 이용하여 열적 거동을 연구하였다. 또한 LCP의 이방성이 고려된 식[13,14]으로부터 LCP의 이방성이 고려된 고분자-고분자 상호작용계수( $\chi_{12}$ )를 결정하였으며, LCP의 배향이 LCP를 포함한 블렌드의 상거동에 미치는 영향을 수치모사를 통하여 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 고분자 시료

본 연구에서 사용한 고분자는 모두 상업용 제품으로서 LCP는 일본 Unitika사의 Rodrun을 사용하였다. Rodrun은 *p*-hydroxybenzoic acid (HBA)와 poly(ethylene terephthalate) (PET)의 랜덤 공중합체로서 Rodrun 3000은 HBA와 PET의 60 : 40 mole % 공중합체이고, Rodrun 5000은 HBA와 PET의 80 : 20 mole % 공중합체이다. 엔지니어링 고분자로 PC는 삼양사의 Trirex 3022A이었고, PEI는 미국 General Electric사의 Ultem을 사용하였다. PEEK는 일본 ICI사의 제품이었고, PSF, PAS는 모두 미국 Amoco사의 제품을 사용하였다. PEEK는 결정성 고분자이고 PC, PEI, PSF, PAS는 모두 무정형 고분자로서 PEI, PEEK, PSF, PAS는 각각 액정 고분자로 Rodrun 5000과의 블렌드를 제조하였고, PC는 액정 고분자로 Rodrun 3000과의 블렌드를 제조하였다. 이와같이 PC의 경우 액정고분자를 달리 하여 블렌드를 제조한 이유는 Rodrun 5000 ( $T_m=281.7^\circ\text{C}$ )의 경우 높은 용융온도로 인하여  $320^\circ\text{C}$  이상의 가공온도가 요구되며, 고온에서 에스터 교환반응이 일어날 가능성이 있으므로 Rodrun 5000에 비해 용융점이 낮은 Rodrun 3000 ( $T_m=201.0^\circ\text{C}$ )과의 블렌드를 제조하였다. 본 연구에서 사용한 고분자 시료들의 구조식을 Fig. 1에, 이들의 물성치를 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. 고분자 블렌드의 제조

LCP를 포함한 고분자 블렌드를 LCP의 무게 분율을 0.1에서 0.9까지 0.1씩 증가시키면서 스크류 압출기를 사용하여 제조하였다. 용융 블렌드를 제조하기 전 수분의 영향을 제거하기 위하여 모든 고분자 시료는 진공 오븐을 이용  $120^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 건조시켰다. 사용된 압출기는 실험실용으로서 스크류는 종횡비(L/D)는 24 : 1이고 지름은 20 mm이었으며 다이의 종횡비는 20 : 1이었다. 용융 블렌드 가공시에 스크류의 회전속도

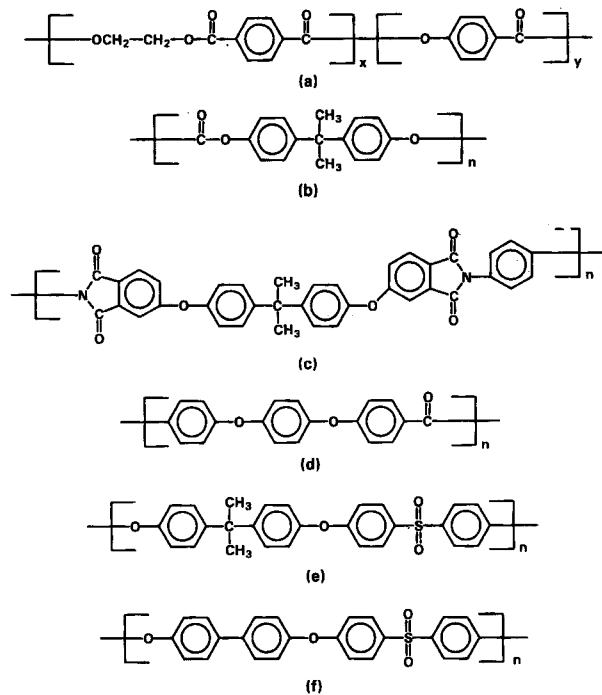


Fig. 1. Structure of polymer samples used in this study: (a) LCP; (b) PC; (c) PEI; (d) PEEK; (e) PSF; (f) PAS.

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

	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$T_g^a$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta C_p^a$ (J/g $^\circ\text{C}$ )	$T_m^a$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\rho^b$ (g/cm $^3$ )
R3000 <sup>c</sup>	-	21,500 <sup>d</sup>	58.4	0.052	201.0	1.40
R5000 <sup>c</sup>	-	19,500 <sup>d</sup>	70.2	0.036	281.7	1.41
PC <sup>e</sup>	22,800 <sup>f</sup>	9,760 <sup>f</sup>	151.2	0.231	-	1.20
PEI <sup>g</sup>	-	12,000 <sup>h</sup>	218.9	0.241	-	1.27
PEEK <sup>i</sup>	39,400 <sup>j</sup>	14,000 <sup>j</sup>	146.0	0.308	338.9	1.26
PSF <sup>k</sup>	50,000 <sup>l</sup>	22,400 <sup>l</sup>	190.7	0.235	-	1.23
PAS <sup>k</sup>	-	20,300 <sup>l</sup>	221.8	0.227	-	1.32

<sup>a</sup>Measured in our laboratory using DSC. <sup>b</sup>Measured in our laboratory using specific gravity chain balance. <sup>c</sup>Supplied by Unitika Co. <sup>d</sup>Data from ref. [4]. <sup>e</sup>Supplied by Samyang-Kasei Co. <sup>f</sup>Data from supplier. <sup>g</sup>Supplied by General Electric Co. <sup>h</sup>Data from ref. [15]. <sup>i</sup>Supplied by ICI Co. <sup>j</sup>Data from ref. [16]. <sup>k</sup>Supplied by Amoco Co. <sup>l</sup>Data from ref. [3].

(r.p.m.)은 약 45~50으로 유지하였으나 LCP-PEEK 블렌드의 경우 스크류 회전속도를 50 r.p.m.으로 할 경우는 melt fracture가 발생하는 등 가공의 문제가 있어서 30 r.p.m.으로 낮추었다. 각 블렌드에 따른 제조조건을 Table 2에 나타내었다.

### 2.3. 시차 주사 열분석기(differential scanning calorimeter)

제조된 고분자 블렌드의 열적 성질 및 상용성을 조사하기 위하여 열분석 데이터 처리장치를 갖춘 Perkin-Elmer사의 시차 주사 열분석기(DSC), 모델 DSC-7을 이용하였다. 모든 열분석 실험은 고온에서 고분자의 분해 또는 반응을 막기 위하여 질소 분위기에서 행하였다. 온도 검정은 인듐( $T_m=156.6^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_f=28.5$  J/g)을 이용하였다.  $25^\circ\text{C}$ 에서  $350^\circ\text{C}$ 까지 20 K/min의

**Table 2.** Experimental condition of screw extruder for melt blending.

Blends	Zone 1 <sup>a</sup> (°C)	Zone 2 <sup>b</sup> (°C)	Zone 3 <sup>c</sup> (°C)	Die(°C)	r.p.m. <sup>d</sup>
LCP-PC	240	250	250	240	50
LCP-PEI	305	320	320	305	50
LCP-PEEK	265	350	350	345	30
LCP-PSF	270	320	320	283	45
LCP-PAS	270	320	320	283	45

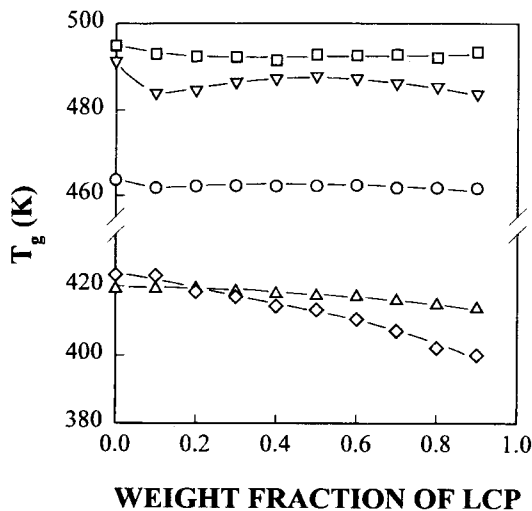
<sup>a</sup>Temperature of feed zone. <sup>b</sup>Temperature of compressing zone. <sup>c</sup>Temperature of metering zone. <sup>d</sup>Rotation per minute.

승온속도로 승온하여 제조된 고분자 블렌드의 열이력(thermal history)를 제거한 후 냉각하여 다시 승온하면서 관찰하였다. LCP-PEEK 블렌드의 경우에는 결정성 고분자인 PEEK의 결정화도에 따른 영향을 배제하기 위하여 DSC 상에서 용융시킨후 액체 질소에 급냉하여 제조한 무정형 블렌드를 열분석 하였다. 재현성을 관찰하기 위하여 모든 실험은 여러번 반복되었으며 본 연구에서 취한 모든 열분석 데이터는 이들의 평균값을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 고분자 블렌드의 유리전이온도(T<sub>g</sub>)

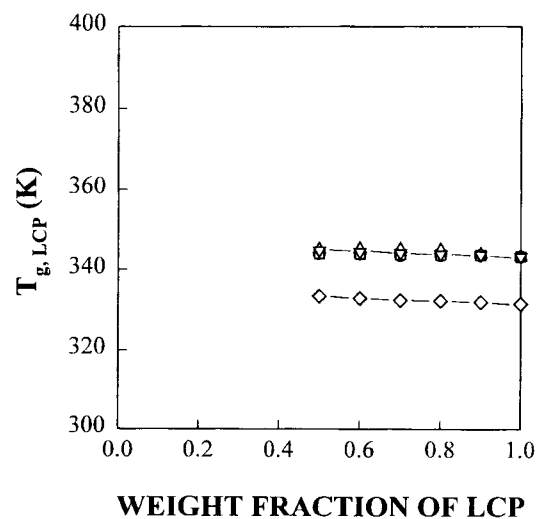
Fig. 2에 LCP-PC, LCP-PEI, LCP-PEEK, LCP-PSF, 그리고 LCP-PAS 블렌드에서 엔지니어링 고분자 성분의 유리전이온도(T<sub>g</sub>)를 나타내었다. 블렌드에서 LCP의 조성에 따라 LCP-PC 블렌드에서 T<sub>g</sub>(PC)는 24K 정도의 감소가 관찰되었으며, LCP-PEI, LCP-PEEK 블렌드에서 각각 T<sub>g</sub>(PEI)는 8K, T<sub>g</sub>(PEEK)는 6K 정도의 감소가 일어났다. LCP-PSF, LCP-PAS 블렌드에서는 각각 T<sub>g</sub>(PSF)는 약 2K, T<sub>g</sub>(PAS)는 3K정도가 감소되어 큰 변화를 보이지 않았다. 상용성이 있는 블렌드에서는 두 T<sub>g</sub>사이



**Fig. 2.** Effect of blend composition on the T<sub>g</sub>s for blends: (◇) T<sub>g</sub>(PC) of the LCP-PC; (▽) T<sub>g</sub>(PEI) of the LCP-PEI; (△) T<sub>g</sub>(PEEK) of the LCP-PEEK; (○) T<sub>g</sub>(PSF) of the LCP-PSF; (□) T<sub>g</sub>(PAS) of the LCP-PAS.

에 하나의 T<sub>g</sub>만이 관찰되며 부분적으로 상용성이 있는 블렌드에서 두 성분의 T<sub>g</sub>는 두 T<sub>g</sub>사이로 전이된 두개의 T<sub>g</sub>를 나타낸다[1]. 이는 한 성분이 다른 성분으로 녹아 들어가면서 낮은 T<sub>g</sub>를 갖는 성분은 녹아 들어간 높은 T<sub>g</sub>의 성분에 의하여 T<sub>g</sub> 상승이 일어나고 높은 T<sub>g</sub>를 갖는 성분은 녹아 들어간 낮은 T<sub>g</sub>를 갖는 성분에 의하여 T<sub>g</sub>가 감소된다고 해석할 수 있다[1,10,17]. Fig. 2의 결과에서 PC, PEI, PEEK, PSF, 그리고 PAS 모두 LCP와 부분적으로 상용성이 있음을 알 수 있다. 또한 T<sub>g</sub> 변화의 크기로부터 LCP와 PC사이의 상용성이 LCP와 PEI, PEEK, PSF, PAS 사이의 상용성보다 좋음을 알 수 있다. LCP와 PC 사이에서는 에스터 교환반응(transesterification)이 존재할 수 있으나 Nobile 등[5]은 LCP-PC 블렌드에서 일반적인 공정온도인 260°C에서 짧은 가공시간 동안에는 에스터 교환반응이 진행되지 않음을 FTIR을 이용하여 관찰하였으며, Kosfeld 등[4]과 Lee 등[14]도 LCP-PC 블렌드에서 270°C에서 30분이상 열처리한 시료에서만 에스터 교환반응을 관찰할 수 있다고 보고하였다. 본 연구에서는 LCP-PC 블렌드를 250°C에서 제조하였으므로 LCP-PC 블렌드의 T<sub>g</sub>(PC) 감소는 에스터 교환반응이 아닌 물리적인 혼합에 의한 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 3에는 블렌드에서 LCP의 T<sub>g</sub>를 나타내었다. 조성에 따라 LCP의 T<sub>g</sub> 증가는 블렌드에 따라 0.6~2K 정도로 매우 작거나 거의 변화가 없는데 이것은 엔지니어링 고분자가 많은 상(flexible polymer-rich phase)에 녹아 들어가는 LCP의 양보다 LCP가 많은 상(LCP-rich phase)에 녹아 들어가는 엔지니어링 고분자의 양이 더 적음을 의미한다[10,13,14]. LCP-PC 블렌드에서 LCP의 T<sub>g</sub>는 다른 블렌드보다 작는데 이는 다른 네 블렌드는 LPC로서 T<sub>g</sub>가 높은 Rodrun 5000 (T<sub>g</sub>=70.2°C)를 사용하였고 PC는 T<sub>g</sub>가 낮은 Rodrun 3000 (T<sub>g</sub>=58.4°C)를 사용하였기 때문이다. DSC로 측정된 T<sub>g</sub>는 접선의 선택에 따라 0.5°C 정도의 차이가 나타났다. 열분석 결과 블렌드에서 LCP-rich 상의



**Fig. 3.** Effect of blend composition on the T<sub>g</sub>(LCP) for blends: (◇) LCP-PC; (▽) LCP-PEI; (△) LCP-PEEK; (○) LCP-PSF; (□) LCP-PAS.

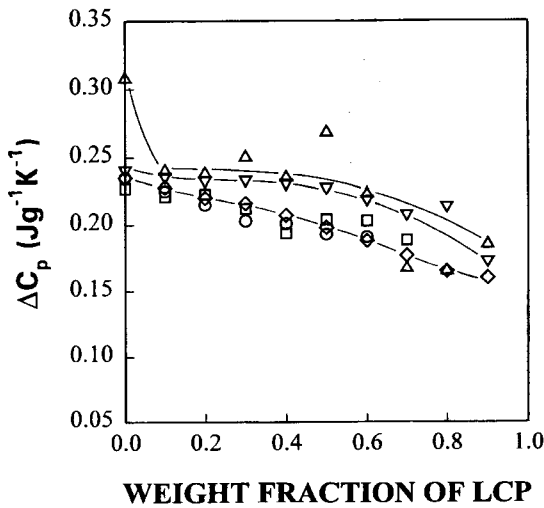


Fig. 4. Specific heat increment ( $\Delta C_p$ ) at the  $T_g$  of the blends: ( $\diamond$ )  $\Delta C_p(\text{PC})$  of LCP-PC; ( $\nabla$ )  $\Delta C_p(\text{PEI})$  of LCP-PEI; ( $\triangle$ )  $\Delta C_p(\text{PEEK})$  of LCP-PEEK; ( $\circ$ )  $\Delta C_p(\text{PSF})$  of LCP-PSF; ( $\square$ )  $\Delta C_p(\text{PAS})$  of LCP-PAS.

LCP의  $T_g$ 는 0.6~2°C 정도 소량 변화하여 실험오차 범위에 들었으나  $\chi_{12}$  계산을 위하여 그대로 사용하였다. LCP를 포함한 고분자 블렌드에서 LCP는 그 구조의 강직함으로 인하여 유연한 엔지니어링 고분자가 녹아들기 어려우므로  $T_g$ 의 상승은 작다. 따라서 블렌드의  $\chi_{12}$ 에 큰 영향을 미치는 것은 엔지니어링 고분자-rich 상의 엔지니어링 고분자의  $T_g$  변화이며, 이는 LCP의  $T_g$  변화보다 크므로 LCP의  $T_g$  측정과정에서 발생한 오차가  $\chi_{12}$ 에 미치는 영향은 크지 않을 것으로 생각된다.

### 3.2. 블렌드에서의 열용량 증가분( $\Delta C_p$ )

Fig. 4와 Fig. 5에 각각 블렌드에서의 엔지니어링 고분자와 LCP의 열용량 증가분을 나타내었다. 열용량 증가분( $\Delta C_p$ )은 유리전이온도의 크기(magnitude)를 나타내는 것으로서 무정형 부분과 직접적인 관계가 있다[10]. Fig. 4와 Fig. 5에서 엔지니어링 고분자와 액정고분자의 열용량 증가분( $\Delta C_p$ ) 모두 선형적으로 감소하고 있음을 볼 수 있다.  $T_g$ 에서의  $\Delta C_p$  감소를 설명하기 위하여 몇 가지 해석이 제안되었다. Kim과 Burns[10,18]는  $T_g$ 에서의  $\Delta C_p$  감소를 각 성분들이 서로 다른 상들속으로 용해되기 때문에 일어나는 것으로 보았다. 이에 의하면 Fig. 4와 Fig. 5의 결과는 엔지니어링 고분자가 LCP가 많은 상(LCP-rich phase)에, LCP가 엔지니어링 고분자가 많은 상(flexible polymer-rich phase)에 어느 정도 녹아 들어가는 사실을 설명해 준다고 볼 수 있다.

### 3.3. 블렌드의 상거동

조성과 유리전이온도와의 관계식인 Fox 식[19]은 다음과 같다.

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

유변학, 제 9권, 제 2호, 1997

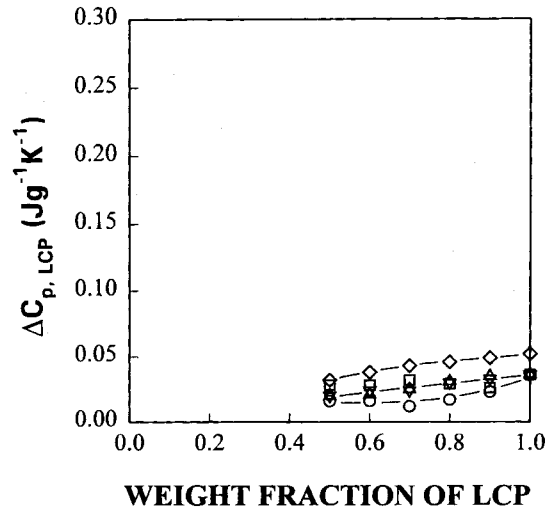


Fig. 5. Specific heat increment ( $\Delta C_p$ ) at the  $T_g$  of LCP for blends: ( $\diamond$ ) LCP-PC; ( $\nabla$ ) LCP-PEI; ( $\triangle$ ) LCP-PEEK; ( $\circ$ ) LCP-PSF; ( $\square$ ) LCP-PAS.

식 (1)을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

식 (2)로부터 각 상(phase)에 녹아 들어가는 엔지니어링 고분자와 LCP의 겉보기 무게분율(apparent weight fraction)을 계산할 수 있다. 블렌드에서 조성과 유리전이온도와의 관계식은 Fox 식 이외에도 Couchman 식[20], Gordon-Taylor 식[21] 등이 있다. 그러나 액정고분자의 경우는 고분자의 대부분이 강직한 결정으로 존재함으로서 다른 유연한 고분자보다는 무정형 부분이 매우 작아서,  $\Delta C_p$ 가 매우 작게 나타나 Couchman 식이나 Gordon-Taylor 식 등의 사용에 상대적으로 제한이 따른다. 따라서 본 연구에서는 Fox 식만을 사용하였다. 그러나 분자구조가 유연한 고분자들의 블렌드의 경우에는 Kim과 Burns[22]는 Fox 식, Couchman 식, 그리고 Wood 식 등을 사용하여 블렌드의 부피분율 및  $\chi_{12}$ 를 결정하여, 여러 상관식을 이용하여 구한 부피분율로부터 결정된  $\chi_{12}$ 는 유사한 값을 나타낸다고 보고하였다. 식에서 하첨자 1은 고분자 1성분을, 하첨자 2는 고분자 2성분을 나타내며, 상첨자 '은 고분자 1-rich 상을, 상첨자 '는 고분자 2-rich 상을 각각 나타낸다.  $w_1'$ 은 고분자 1-rich 상에서 고분자 1의 겉보기 무게분율이고,  $T_{g1,b}$ 는 블렌드에서 측정된 고분자 1-rich 상의 유리전이온도, 그리고  $T_{g1}$ 과  $T_{g2}$ 는 각각 순수한 고분자 1과 2의 유리전이온도이다. 식 (2)에 열분석 결과 얻어진 블렌드에서의 LCP와 엔지니어링 고분자의 유리전이온도를 대입하면 LCP-rich 상에서 엔지니어링 고분자의 겉보기 무게분율과 엔지니어링 고분자-rich 상에서 LCP의 겉보기 무게분율을 얻을 수 있다. 겉보기 무게분율로부터 각 고분자의 밀도를 이용하여 각 고분자의 겉보기 부피분율을 얻을 수 있다. Fig. 6에 LCP-PC, LCP-PEI, LCP-PEEK, LCP-PSF, LCP-PAS 블렌드에서 Fox 식을 이용하여 구한 겉보기 무게분율을

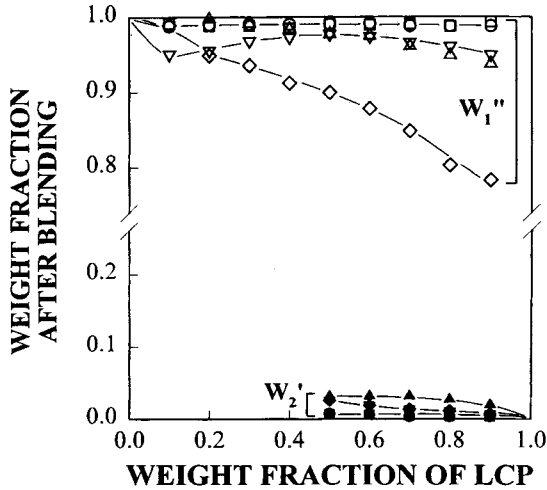


Fig. 6. Phase composition diagram of the LCP-containing blends: ( $\diamond$ ) weight fraction of PC in the PC-rich phase; ( $\blacklozenge$ ) weight fraction of PC in the LCP-rich phase; ( $\nabla$ ) weight fraction of PEI in the PEI-rich phase; ( $\blacktriangledown$ ) weight fraction of PEI in the LCP-rich phase; ( $\triangle$ ) weight fraction of PEEK in the PEEK-rich phase; ( $\blacktriangle$ ) weight fraction of PEEK in the LCP-rich phase; ( $\circ$ ) weight fraction of PSF in the PSF-rich phase; ( $\bullet$ ) weight fraction of PSF in the LCP-rich phase; ( $\square$ ) weight fraction of PAS in the PAS-rich phase; ( $\blacksquare$ ) weight fraction of PAS in the LCP-rich phase.

나타내었으며 고분자 1성분은 액정고분자를 고분자 2성분은 엔지니어링 고분자를 나타낸다. Fig. 6에서  $w_2'$ 은 LCP-rich 상에 녹아있는 엔지니어링 고분자의 양이며  $w_1''$ 은 엔지니어링 고분자-rich 상에 녹아있는 LCP의 양으로서, LCP-rich 상에 녹아 들어가는 엔지니어링 고분자의 양( $w_2'$ )은 엔지니어링 고분자-rich 상에 녹아 들어가는 LCP의 양( $w_1''$ )보다 작음을 알 수 있다. 이는 액정 고분자의 사슬이 매우 강직하기 때문에 엔지니어링 고분자의 사슬이 침투하기가 어렵기 때문이다[9].

3.4. 고분자-고분자 상호작용계수( $\chi_{12}$ )

고분자 블렌드의 열역학적 성질로서 두 성분사이의 Flory-Huggins 고분자-고분자 상호작용계수(interaction parameter,  $\chi_{12}$ )가 많이 연구되어지고 있는데, 특히 상용성이 있는 고분자 블렌드 성분들 사이에  $\chi_{12}$ 를 결정하는 방법은 여러 연구자들에 의하여 폭넓게 연구되어져 왔다[23-25]. Kim과 Burns[10,18]는 유리전이온도를 이용하여 부분적으로 상용성이 있는 블렌드에서의  $\chi_{12}$ 를 계산하였는데 이는 Flory-Huggins 이론[12,26,27]에 기초를 두고 있으며 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$\chi_{12} = \frac{(\phi_1'^2 - \phi_1''^2)[m_2 \ln(\phi_1''/\phi_1') + (m_1 - m_2)(\phi_2' - \phi_2'')] + (\phi_2'^2 - \phi_2''^2)[m_1 \ln(\phi_2''/\phi_2') + (m_2 - m_1)(\phi_1' - \phi_1'')]}{2m_1 m_2 (\phi_1'^2 - \phi_1''^2)(\phi_2'^2 - \phi_2''^2)} \quad (3)$$

여기서 하첨자 1은 액정고분자 성분을, 하첨자 2는 엔지니어링 고분자 성분을, 상첨자 '은 LCP-rich 상을 상첨자 ''는 엔지니어링 고분자-rich 상을 각각 나타낸다.  $\phi_1'$ 은 LCP-rich 상에

녹아 있는 LCP의 겉보기 부피분율(apparent volume fraction)로서 겉보기 무게분율을 밀도로 나누어서 얻을 수 있다.  $\phi_1''$ 은 엔지니어링 고분자-rich 상에 녹아 있는 액정고분자의 겉보기 부피분율을 나타낸다.  $m_1$ 과  $m_2$ 는 액정고분자와 엔지니어링 고분자의 중합도와 관련된 상수이다[10,18].

액정고분자는 용융 상태에서 배향을 함으로서 이방성(anisotropy)을 갖게 되는데 식 (3)에는 액정고분자의 이방성이 고려되지 않았다. 따라서 본 연구실에서는 액정고분자의 이방성을 고려한 식을 제안한 바 있으며[13,14] 이는 다음과 같다.

$$\exp\left(\frac{-2}{y}\right) = 1 - \phi_1' \left(1 - \frac{y}{x_1}\right) \quad (4)$$

$$\ln\left(\frac{\phi_1'}{\phi_1''}\right) + \phi_1' x_1 m \left(\frac{y}{x_1} - \frac{1}{x_1 m}\right) - \phi_1'' (x_1 m - 1) + x_1 m \left(1 - \frac{1}{x_2}\right) (\phi_2' - \phi_2'') + 2m \left[1 + \ln\left(\frac{x_1}{y}\right)\right] + x_1 m \chi_{12} (\phi_2'^2 - \phi_2''^2) = 0 \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{\phi_2'}{\phi_2''}\right) + \phi_1' x_2 \left(\frac{y}{x_1} - \frac{1}{x_1 m}\right) - \phi_1'' x_2 \left(1 - \frac{1}{x_1 m}\right) + (x_2 - 1)(\phi_2' - \phi_2'') + \frac{2x_2}{y} + x_2 \chi_{12} (\phi_1'^2 - \phi_1''^2) = 0 \quad (6)$$

$\phi_1'$ 과  $\phi_2''$ 은 각각 LCP-rich 상에 녹아있는 LCP의 겉보기 부피분율과 엔지니어링 고분자-rich 상에 녹아있는 엔지니어링 고분자의 겉보기 부피분율을 나타낸다.  $x_1 m$ 과  $x_2$ 는 각각 LCP와 엔지니어링 고분자의 전체 길이로서 각각의 블렌드에서 엔지니어링 고분자의 반복단위를 1로 계산하였다.  $m$ 은 LCP에 포함된 유연한 연결고리의 수이고,  $y$ 는 LCP의 disorder factor이며  $y/x_1$ 은 LCP 무정형상의 배향정도를 나타내는 degree of disorder이다[13,14]. 실험적으로 두상의 부피분율이 정해지면 식 (4), (5) 그리고 (6)을 이용하여 이방성이 고려된  $\chi_{12}$ 를 구할 수 있다.  $\chi_{12}$ 가 임계값보다 작은 경우에는 두 고분자가 상용성이 있지만 임계값보다 큰 경우에는 상분리가 일어난다고 알려져 있다.  $\chi_{12}$ 의 임계값은 다음의 식을 이용하여 구할 수 있다[13,14].

$$(\chi_{12})_c = \frac{1}{2} (x_1 m^{-1/2} + x_2^{-1/2})^2 \quad (7)$$

LCP-PC, LCP-PEI, LCP-PEEK, LCP-PSF, LCP-PAS 블렌드에서 LCP의 조성이 0.8일 때 (3)식을 이용하여 구한  $\chi_{12}$ 와 LCP의 이방성을 고려하여 식 (4), (5), (6)으로부터 구한  $\chi_{12}$ 과  $y/x_1$ , 그리고 식 (7)로부터 구한  $(\chi_{12})_c$ 를 Table 3에 나타내었다.  $y/x_1$ 은 LCP의 배향정도를 나타내는 인자로서  $y/x_1$ 이 1일 경우 LCP는 배향을 잃고 유연한 고분자(flexible polymer)와 같이 거동한다. Table 3에서 LCP의 이방성을 고려한  $\chi_{12}$ 가 이방성을 고려하지 않은 경우와 비슷한 값을 나타내었는데 이는 LCP-

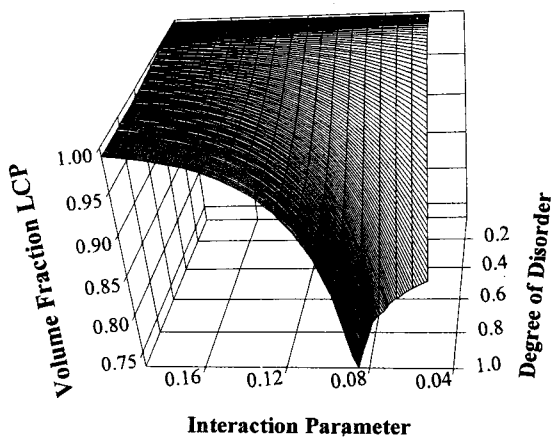
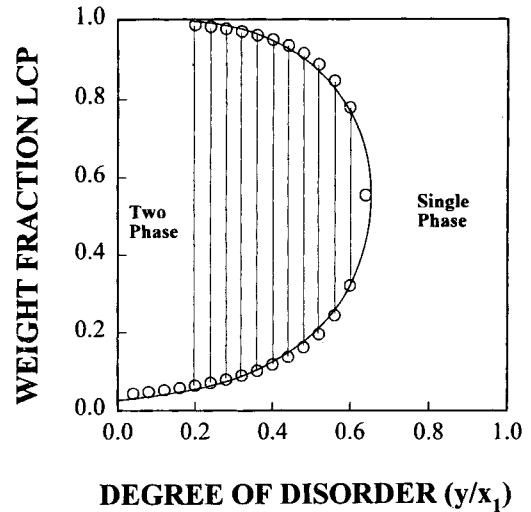
**Table 3.** Polymer-polymer interaction parameter ( $\chi_{12}$ ) and degree of disorder ( $y/x_1$ ) of blends of LCP and engineering polymers

Blends	Composition <sup>a</sup>	$\chi_{12}$ <sup>b</sup>	$\chi_{12}$ <sup>c</sup>	$(\chi_{12})_c$ <sup>d</sup>	$y/x_1$ <sup>e</sup>
LCP-PC	0.8	0.077	0.078	0.039	0.80
LCP-PEI	0.8	0.191	0.183	0.082	0.76
LCP-PEEK	0.8	0.066	0.065	0.037	0.92
LCP-PSF	0.8	0.116	0.115	0.046	0.95
LCP-PAS	0.8	0.104	0.104	0.042	0.93

<sup>a</sup>Blend composition given as overall weight fraction of LCP in the each blend. <sup>b</sup>All values were calculated from eq. (3). <sup>c</sup>All values were calculated from eqs. (4), (5) and (6). <sup>d</sup>All values were calculated from eq. (7).

PEI를 제외한 나머지 블렌드에서 각각의  $y/x_1$ 가 1에 가까운 매우 큰 값을 나타내기 때문이다. 또한 블렌드들의  $\chi_{12}$ 는 각각의  $(\chi_{12})_c$ 보다 모두 큰 값을 나타내어 상분리가 일어남을 예측할 수 있었다.

액정고분자의 이방성을 고려하지 않을 경우 고분자 블렌드의 상분리 여부는  $\chi_{12}$ 와  $(\chi_{12})_c$ 의 비교만으로 예측할 수 있으나 액정고분자의 이방성을 고려할 경우에는  $\chi_{12}$  이외에 액정고분자 무정형상의 배향정도를 나타내는  $y/x_1$ 를 고려하여야 한다. Fig. 8과 Fig. 9에 LCP의  $x_1m$ 과 분자 구조가 유연한 고분자의  $x_2$ 를 25로 같게 놓고 계산한 수치모사 결과를 나타내었다. Fig. 8에서  $\chi_{12}$ 가 작을수록 LCP-rich 상에 녹아들어가는 유연한 고분자의 양이 증가하여 상용성이 향상됨을 볼 수 있다. 또한 LCP의  $y/x_1$ 가 클수록 LCP-rich 상에 녹아들어가는 엔지니어링 고분자의 양이 증가하여 상용성이 향상됨을 볼 수 있다. Fig. 9에서는  $\chi_{12}$ 가 0인 경우에 있어서 LCP의  $y/x_1$ 에 따른 블렌드의 상거동을 나타내었다. LCP의  $x_1m$ 과 엔지니어링 고분자의  $x_2$ 가 모두 25인 경우  $(\chi_{12})_c$ 는 0.08로서  $\chi_{12}$ 가 0인 경우로 계산하였으므로 유연한 고분자-유연한 고분자 블렌드에 있어서는 상용성이 있어 homogeneous phase를 형성함을 예측할 수 있으나, LCP-유연한 고분자 블렌드에 있어서는  $\chi_{12}$ 가  $(\chi_{12})_c$ 보다 작아도,  $y/x_1$ 가 임계  $y/x_1$ 보다 작은 경우에는 LCP의 배향으로 인

**Fig. 7.** Model calculation of the polymer-polymer interaction parameter ( $\chi_{12}$ ) with apparent volume fraction and degree of disorder ( $y/x_1$ ) with  $x_1m=x_2=25$ .**Fig. 8.** Model calculations for the spinodal with  $\chi_{12}=0$  and  $x_1m=x_2=25$ .

한 상분리가 일어남을 예측할 수 있다.

$\chi_{12}$ 를 결정하기 위하여는 평형 상태에서 제조된 블렌드의  $T_g$ 를 측정하여야 한다. 공용매를 사용하는 블렌딩하는 방법은 용융 블렌딩하는 방법보다 평형 상태에 더 근접할 수 있다. 그러나 LCP는 고분자 대부분이 결정상태로 존재함으로써 용매를 찾기 어려워 본 연구에서는 용융 압출기를 이용하여 블렌드를 제조하였다. 이 경우 평형 상태에서 구한  $T_g$ 라고 보기는 힘들다, 앞선 연구의 분자구조가 유연한 고분자들의 블렌드 연구결과[20]에서는 공용매를 사용한 블렌딩과 용융 블렌딩을 한 경우에 큰 차이를 보이지 않았으므로, 이로부터 LCP가 포함된 용융 블렌드에서 평형 상태를 가정하여  $\chi_{12}$ 를 구하였다.

#### 4. 결 론

LCP-PC, LCP-PEI, LCP-PEEK, LCP-PSF, 그리고 LCP-PAS 블렌드의 DSC 실험으로부터 두개의  $T_g$ 를 관찰할 수 있었으며,  $T_g$  (PC),  $T_g$  (PEI),  $T_g$  (PEEK)는 각각 24K, 8K, 그리고 6K 감소하였으나,  $T_g$  (PSF)와  $T_g$  (PAS)는 2K~3K 정도 감소하여 거의 변화가 없었다.

각각의 블렌드에서 고분자의  $T_g$  변화와 각상에서의 열용량 증가분의 감소로부터 본 연구에서 사용된 엔지니어링 고분자들인 PC, PEI, PEEK는 LCP와 부분적인 상용성이 있음을 알 수 있었으며, PSF와 PAS는 LCP와 상용성이 거의 없음을 알 수 있었다. 또한  $T_g$ 의 변화량으로부터 LCP와 PC 사이의 상용성이 PEI, PEEK, PSF, PAS와 LCP 사이의 상용성에 비하여 좋음을 알 수 있었다.

LCP의 이방성을 고려하여 결정한  $\chi_{12}$ 는 0.078~0.183으로 결정되었으며 블렌드의  $y/x_1$ 가 1에 가까운 큰 값을 가지기 때문에 LCP의 이방성을 고려하지 않은 경우와 큰 차이를 보이지 않았다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다(과제번호: 96-0502-07-01-3).

## 참고문헌

- O. Olabisi, L.M. Robeson, and M.T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979, Chap. 1.
- V.G. Kulichikhin, O.V. Vasileva, I.A. Litvinov, E.M. Antipov, I. L. Parsamyan, and N.A. Plate, *J. Polym. Sci.*, **42**, 363 (1991).
- A. Golovoy, M. Kozlowski, and M. Narkis, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 854 (1992).
- R. Kosfeld, M. Hess, and K. Friedrich, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **16**, 251 (1988).
- M.R. Nobile, E. Amendola, L. Nicolais, D. Acierno, and C. Carfagna, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 244 (1989).
- D. Acierno and C. Naddeo, *Polymer*, **35**, 1994 (1994).
- R.E.S. Bretas and D.G. Baird, *Polymer*, **33**, 5233 (1992).
- Y.G. Lin and H.H. Winter, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 773 (1992).
- P.J. Flory, *Macromolecules*, **11**, 1138 (1978).
- W.N. Kim and C.M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 2989 (1986).
- M. Vanneste and G. Groeninckx, *Polymer*, **35**, 162 (1994).
- P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, Chap. 12.
- H.S. Lee, M.S. Kim, W.N. Kim, and J.C. Hyun, *Korean J. Rheol.*, **7**, 250 (1995).
- H.S. Lee, W.H. Jung, and W.N. Kim, *Polym. Bull.*, **37**, 503 (1996).
- H.L. Chen and R.S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1870 (1992).
- S.D. Hudson, D.D. Davis, and A.J. Leivinger, *Macromolecules*, **25**, 1759 (1992).
- D.R. Paul and S. Newman, Eds., "Polymer Blends", Academic Press, New York, 1978.
- C.M. Burns and W.N. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1362 (1988).
- T.G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956).
- P.R. Couchman, *Macromolecules*, **11**, 1156 (1978).
- M. Gordon and J.S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, **2**, 493 (1952).
- W.N. Kim and C.M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876 (1987).
- T. Nishi and T.T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
- J.E. Harris, D.R. Paul, and J.W. Barlow, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 676 (1983).
- O. Olabisi, *Macromolecules*, **19**, 648 (1986).
- R.L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **17**, 279 (1949).
- H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 1142 (1949).