

<연구논문>

Polyarylate와 열방성 액정고분자 블렌드의 상용성 및 에스터 교환반응에 대한 연구

전용성 · 진선우 · 정현철 · 김우년 · 김상범¹

고려대학교 공과대학 화학공학과, ¹경기대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 2월 27일)

Miscibility and Transesterification Reaction of Blends of Polyarylate and Thermotropic Liquid Crystalline Polymer

Y. S. Chun, S. W. Cheen, H. C. Jung, W. N. Kim* and S. B. Kim¹

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

¹Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

(Received February 27, 1998)

요 약

폴리아릴레이트(PAr)와 열방성 액정고분자(LCP) 블렌드의 상용성과 두 고분자 사이의 에스터 교환반응을 시차 주사 열분석기(DSC)와 Fourier transform 적외선 분광분석기(FT-IR spectroscopy)로 연구하였다. DSC를 이용하여 PAr-LCP 블렌드의 유리 전이 온도(T_g)를 관찰한 결과, 두 개의 T_g 가 관찰되었다. 측정된 T_g 결과로부터 블렌드 각 상에 녹아 있는 두 성분의 상거동을 조사했으며, 그 결과 LCP가 PAr-rich 상에 녹아 들어간 양이 PAr이 LCP-rich 상에 녹아 들어간 양보다 더 많음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 두 고분자 사이에 부분적으로 상용성이 있음을 의미한다. 액정고분자의 이방성(anisotropy)을 고려하여 PAr-LCP 블렌드의 고분자-고분자 상호작용계수(χ_{12})를 결정하였으며, χ_{12} 는 0.069~0.076의 값으로 계산되었다. 두 고분자사이의 에스터 교환반응을 조사하기 위하여 DSC내에서 열처리한 결과, 열처리 후에 PAr과 LCP의 T_g 는 열처리하기 전에 비해 더 큰 폭으로 두 T_g 의 중간값으로 이동하였다. 열처리한 PAr-LCP 블렌드를 FT-IR spectroscopy로 분석한 결과, 순수한 PAr과 LCP에 없는 새로운 에스터기의 특성 피크가 발견되었다. 이와 같은 열분석과 FT-IR spectroscopy 연구 결과로부터 주어진 열처리 조건에서 PAr과 LCP 사이에 에스터 교환반응이 일어났음을 확인할 수 있었다.

Abstract— Miscibility and transesterification reaction of blends of polyarylate (PAr) and a thermotropic liquid crystalline polymer (LCP) were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier Transform infrared (FT-IR) spectroscopy. In the thermogram of PAr-LCP blends, two glass transition temperatures (T_g s) were observed. Phase behavior of the blends revealed that the LCP dissolved more in the PAr-rich phase than did the PAr in the LCP-rich phase, indicating partial miscibility between two polymers. The polymer-polymer interaction parameter (χ_{12}) calculated ranged from 0.069 to 0.076. In the calculation of the χ_{12} , the anisotropy of the LCP was considered. After annealing, the two T_g s of the blends were shifted toward the center. In the FT-IR spectroscopy study of the annealed PAr-LCP blends, three new characteristic peaks of ester group were detected. The DSC and FT-IR results suggested that transesterification reaction between PAr and LCP occurred under the annealed conditions.

Keywords: polyarylate, liquid crystalline polymer, blend, miscibility, transesterification reaction.

1. 서 론

고분자 블렌드는 원하는 물성을 갖는 새로운 물질을 경제적이고 손쉬운 방법으로 개발할 수 있다는 측면에서 그 연구가 폭넓게 진행되어 왔다[1-3]. 액정고분자(LCP)는 분자 단위의 배향 특성을 가지며 이러한 특성 때문에 열방성 액정고분자는 엔지니어링 고분자와 용융 가공될 경우 엔지니어링 고분자의 기계적 성질을 향상시켜주거나 용융 점도를 감소시켜 가공을 용이하게 해주기도 한다[2,4-7]. 폴리아릴레이트(PAr)는 온도 및 변형에 대한 저항성이 강하고 강도가 뛰어나며 장시간 자외선에 노출된 후에도 기계적 성질의 유지가 우수한 무정형

고분자이다[8,9]. 그러나 높은 유리 전이 온도와 점도로 인해 공정 상의 어려움을 갖고 있다는 단점이 있다[5,10]. 따라서 소량의 LCP를 첨가하여 블렌드를 제조함으로써 용융 점도를 감소시켜 가공을 용이하게 할 수 있는 한편, 제조된 블렌드는 PAr과 LCP가 갖고 있는 우수한 기계적 성질로부터 고성능의 엔지니어링 고분자로 사용될 수 있다[8]. Hong 등[8]은 열방성 액정고분자인 Vectra A950과 PAr 블렌드에 대한 연구에서 두 고분자 사이에 부분적으로 상용성이 있으며 블렌드 제조 공정 조건에서는 에스터 교환반응(transesterification reaction)이 거의 일어나지 않는다고 보고하였다.

고분자 블렌드의 상용성은 가공 및 최종 물성에 매우 큰 영

향을 미치기 때문에 중요하며, 에스터 교환반응은 비상용성 고분자 블렌드에서 두 고분자 사이의 결보기 상용성을 증가시키는 방법으로 사용될 수 있기 때문에 현재까지 폭넓게 연구되고 있다[11-16]. 에스터 교환반응은 에스터 작용기를 가지는 폴리에스터계의 고분자 사이에서 일어나며, 크게 주사슬의 에스터기와 hydroxy 또는 carboxyl기 등의 종말기 사이에서 일어나는 intermolecular alcoholysis, intermolecular acidolysis, 그리고 고 에스터기 사이의 직접 에스터 교환반응(direct transesterification)으로 나눌 수 있다[12]. 에스터 교환반응이 진행됨에 따라 고분자 블렌드는 블록 공중합체로 변환되고 반응 시간이 길어지면 결국 랜덤 공중합체를 형성하게 된다. 이와 같이 에스터 교환반응이 진행됨에 따라 블렌드를 구성하는 고분자의 분자 구조가 변하므로 블렌드 제조시 토크(torque)의 변화, 유리 전이 온도(T_g)의 변화, 그리고 FT-IR 및 NMR 분석에서 에스터기에 해당하는 새로운 특징피크의 생성 및 이동 등의 변화를 수반하게 되고 이들 변화를 측정함으로써 에스터 교환반응을 확인할 수 있다[11-16].

고분자와 고분자의 블렌드에서 Flory-Huggins 고분자-고분자 상호작용계수(χ_{12})는 두 성분간의 상용성뿐만 아니라 블렌드의 물리적 성질과 관계 있는 열역학적 상수로 부분적으로 상용성이 있는 고분자 블렌드계에 대하여 T_g method를 이용하여 폭넓게 연구되어 왔다[17-19]. Flory의 격자 이론(lattice theory)에 바탕을 둔 χ_{12} 계산 방법은 분자 구조가 유연한 두 고분자로 이루어진 계를 기반으로 하고 있으므로, LCP가 포함된 블렌드계의 χ_{12} 를 구하기 위해서는 LCP의 이방성(anisotropy)이 고려된 식을 이용해야만 보다 정확한 χ_{12} 를 구할 수 있다[20,21].

본 연구의 목적은 PAr-LCP 블렌드의 상용성 및 두 고분자 사이의 에스터 교환반응을 조사하는 것이다. DSC를 이용하여 블렌드의 열적 성질을 연구하였고 액정고분자의 이방성을 고려한 식을 이용하여[21] 두 고분자 사이의 고분자-고분자 상호작용계수를 결정하였다. 또한 PAr과 LCP 사이에서 일어날 수

있는 에스터 교환반응을 시차 주사 열분석기와 FT-IR spectroscopy를 이용하여 분석하였다.

2. 실험

2.1. 고분자

본 연구에서 사용된 열방성 액정고분자는 poly(p-hydroxybenzoic acid)(PHB)와 poly(ethylene terephthalate)(PET)를 몰비 80:20으로 포함하는 랜덤 공중합체인 일본 Unitika사의 Rodrun 5000을 사용하였다. PAr은 isophthalic/terephthalic acid 혼합물과 bisphenol A가 50:50의 몰비로 된 공중합체인 미국 Amoco사의 Ardel D-100을 사용하였다. Table 1과 Fig. 1에 PAr과 LCP의 물성과 구조식을 각각 나타내었다.

2.2. 블렌드의 제조

PAr과 LCP의 블렌드를 제조하기 위하여 압출기를 사용하였다. LCP의 무게 분율을 0.1에서 0.9까지 증가시키며 용융 혼합하였다. 블렌드 제조시 압출기의 유입부 온도는 260°C, 배럴 부분과 다이 부분의 온도는 각각 310°C, 300°C였으며 스크류의 회전 속도는 40 rpm으로 유지하였다. 사용된 압출기는 종횡비(L/D)가 24:1이었고 지름이 20 mm이었으며 다이의 종횡비는 20:1이었다. PAr과 LCP는 모두 수분에 의하여 쉽게 영향

Table 1. Physical properties of polymers used in this study

	\bar{M}_w	\bar{M}_n	T_g^a (°C)	ΔC_p^a (J/g°C)	T_m^c (°C)	ρ^b (g/cm ³)
PAr ^c	45,800 ^d	18,400 ^d	195.0	0.151	—	1.16
LCP ^e	—	19,500 ^f	70.1	0.036	281.6	1.41

^aMeasured in our laboratory by DSC.

^bMeasured in our laboratory by specific gravity chain balance.

^cSupplied by Amoco Co.

^dMeasured by GPC.

^eSupplied by Unitika Co.

^fData from ref. [25].

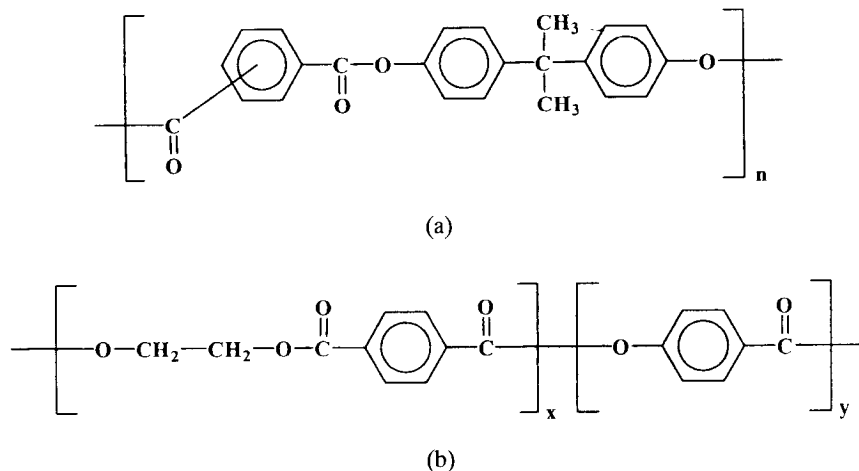


Fig. 1. Chemical structures of polymer samples used in this study: (a) PAr; (b) LCP, x:y=20:80 by mole %.

을 받을 수 있는 에스터기를 포함하고 있기 때문에 블렌드를 제조하기 전 진공오븐을 이용하여 120°C에서 24시간 동안 건조한 후에 사용하였다. FT-IR 분석에 사용한 열처리된 시료는 위에서 제조된 블렌드를 Carver Laboratory Press를 이용하여 310°C에서 800 psi의 압력으로 60분간 pressing하여 제조하였다.

2.3. 시차 주사 열분석기(DSC)

본 실험에서 모든 시료의 열적 성질은 열분석 데이터 처리 장치를 갖춘 Perkin-Elmer사의 시차 주사 열분석기 모델 DSC-7을 사용하여 측정하였다. 온도 검정은 인듐($T_m=156.6^\circ\text{C}$, $\Delta H_f=28.5\text{ J/g}$)을 이용하였다. 모든 열분석 실험은 고온에서 고분자의 분해를 막기 위하여 질소 분위기에서 행하였다. 시료의 열적 특성은 25°C에서 승온속도 20 °C/min으로 310°C까지 승온하여 열이력(thermal history)을 제거한 후 냉각해 다시 승온하면서 관찰하였다. 고온에서 PAr과 LCP 사이에 발생할 수 있는 에스터 교환반응을 조사하기 위하여 블렌드 시료를 DSC 상에서 열처리(annealing)하였다. 열처리 조건에 따른 에스터 교환반응 여부를 조사하기 위하여 열처리 시간, 열처리 온도, 그리고 블렌드 조성을 달리하며 열분석을 행하였다. 우선, 열처리 시간에 대한 영향을 알아보기 위하여 조업 온도인 310°C에서 열처리 시간을 3분에서 60분까지 달리하면서 관찰하였고, 열처리 온도를 280°C, 290°C, 300°C, 310°C, 320°C, 330°C, 그리고 340°C로 변화시켜 30분간 열처리하여 열처리 온도가 에스터 교환반응에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 블렌드 각 조성에 대하여 310°C에서 30분간 열처리하여 열처리 전과 후의 열적성질을 비교하였다. 모든 열처리 실험은 20 °C/min의 승온속도로 각각의 열처리 온도까지 승온하여 조건에 따라 열처리하고 냉각한 후 다시 승온하면서 관찰하였다.

2.4. Fourier Transform infrared(FT-IR) spectroscopy

본 연구에 사용된 적외선 분광기는 Perkin-Elmer사의 Spectrum 2000 FT-IR로서 2 cm^{-1} 의 분해능으로 측정하였다. 시료는 pellet 형태 및 압축 성형한 얇은 판상의 고체 상태로 attenuated total reflection(ATR)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 블렌드의 유리전이온도(T_g)

PAR-LCP 블렌드의 열적 성질을 DSC를 이용하여 조사하였다. Fig. 2에는 PAR-LCP 블렌드에서 조성에 따른 PAR의 T_g 변화를 나타내었는데, PAR의 T_g 는 조성에 따라 약 12~16°C 감소하였다. Fig. 3에는 PAR-LCP 블렌드에서 조성에 따른 LCP의 T_g 를 나타내었다. LCP의 T_g 는 PAR이 첨가됨에 따라 약 1~2°C 정도의 증가가 관찰되었으나 이는 실험 오차 범위에 드는 것으로 거의 변화가 없었으며, 이와 같은 결과는 LCP가 무정형 부분이 매우 작은 강직한 구조여서 PAR이 녹아 들어가기 어렵기 때문으로 해석할 수 있다.

DSC를 이용하여 측정된 블렌드의 T_g 결과로부터 PAR-LCP

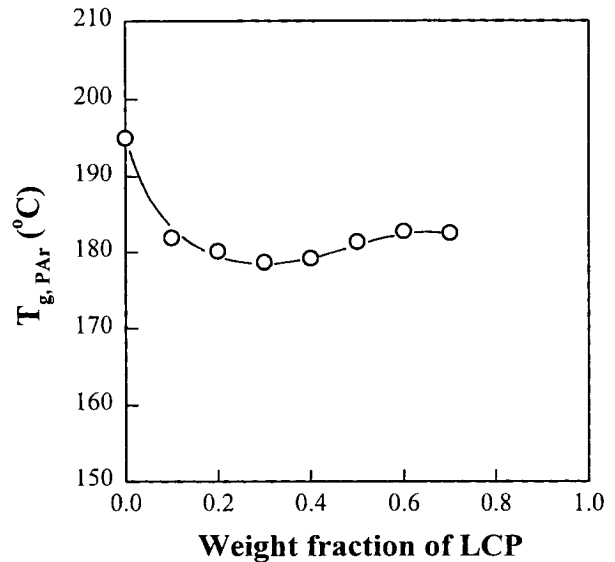


Fig. 2. Effect of blend composition on the T_g of PAR in the PAR-LCP blends.

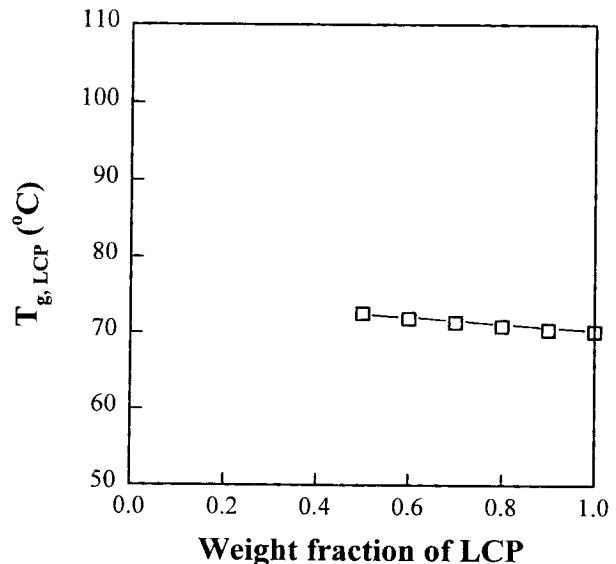


Fig. 3. Effect of blend composition on the T_g of LCP in the PAR-LCP blends.

블렌드의 PAR-rich 상(phase)과 LCP-rich 상에 녹아 있는 PAR과 LCP의 겉보기 무게 분율(apparent weight fraction)을 계산할 수 있다[17-19]. 일반적으로 공중합체나 상용성이 있는 고분자 블렌드에서 T_g 의 조성 의존성은 다음의 Fox 식[22]으로 나타낼 수 있다.

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

여기서 w_1 과 w_2 는 각 성분의 무게 분율이고 T_{g1} 과 T_{g2} 는 성분 1과 2의 유리 전이 온도이며, T_g 는 블렌드의 유리 전이 온도이다. 이 식을 w_1 에 대해 다시 정리하여 겉보기 무게분율을 구하

면 다음의 (2)식과 같다[17-19].

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

여기서 w_1' 은 LCP-rich 상에서 LCP의 겉보기 무게분율, w_2' 은 PAr-rich 상에서 PAr의 겉보기 무게분율을 나타내며 $w_1' + w_2' = 1$ 이다. $T_{g1,b}$ 는 블렌드에서 LCP-rich 상의 T_g 이다. DSC로부터 측정된 각 조성에서 블렌드의 T_g 를 식 (2)에 대입하면 블렌드의 각 상에 녹아 들어간 PAr과 LCP의 겉보기 무게분율을 구할 수 있다.

Fig. 4에는 PAr-LCP 블렌드의 겉보기 무게분율을 나타내었으며, 이로부터 LCP-rich 상에 녹아 들어간 PAr의 양(w_2')보다 PAr-rich 상에 녹아 들어간 LCP의 양(w_1')이 많음을 알 수 있다. 일반적으로 고분자 블렌드의 상용성은 두 고분자의 무정형 부분에서 이루어지는 것으로, Flory[23]는 액정고분자와 분자 구조가 유연한 고분자(flexible chain polymer) 블렌드에서 분자 구조가 유연한 고분자가 액정고분자에 녹아 들어가는 것보다 액정고분자가 분자 구조가 유연한 고분자에 침투해 들어가기가 용이하다는 것을 이론적으로 예측하여 보고한 바 있다. 이는 액정고분자가 무정형 부분을 거의 포함하지 않는 결정성 고분자로 구조가 rigid하고 용융상태에서 액정상대로 존재하여 다른 고분자가 침투하기 어렵기 때문이며, 이와 같은 결과는 Fig. 4에 나타난 상거동 결과와 일치한다.

3.2. 고분자-고분자 상호작용계수(χ_{12})

열방성 액정고분자는 용융 상태에서 배향을 하므로 이방성(anisotropy)을 가지며, 최근에 이러한 액정고분자의 이방성을 고려하여 액정고분자와 분자구조가 유연한 고분자 사이의 χ_{12} 를 결정하는 식이 다음과 같이 제안되었다[21].

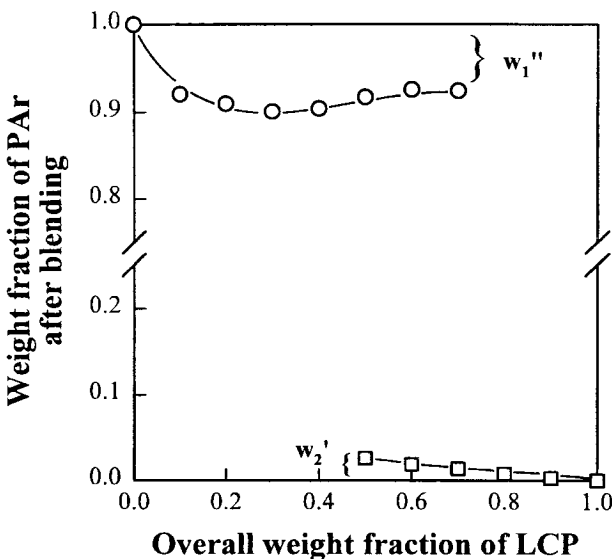


Fig. 4. Phase composition diagram of PAr-LCP blends: (○) weight fraction of PAr in the PAr-rich phase; (□) weight fraction of PAr in the LCP-rich phase.

$$\exp\left(\frac{-2}{y}\right) = 1 - \phi_1 \left(1 - \frac{y}{x_1}\right) \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{\phi_1'}{\phi_1''}\right) + \phi_1' x_1 m \left(\frac{y}{x_1} - \frac{1}{x_1 m}\right) - \phi_1'' (x_1 m - 1) + x_1 m \left(1 - \frac{1}{x_2}\right) (\phi_2' - \phi_2'') + 2m \left[1 + \ln\left(\frac{x_1}{y}\right)\right] + x_1 m \chi_{12} (\phi_2'^2 - \phi_2''^2) = 0 \quad (4)$$

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

여기서 ϕ_1' 은 액정고분자-rich 상에 녹아 있는 액정고분자의 겉보기 부피분율(apparent volume fraction)이고 ϕ_1'' 은 분자 구조가 유연한 고분자-rich 상에 녹아 있는 액정고분자의 겉보기 부피분율이다. m 은 x_1 분자의 자유로이 회전하는 관절의 수(number of freely rotating joint)이며 x_1 은 액정고분자를 구성하는 m 개의 관절을 가진 각각의 축비(axis ratio)이고 x_2 는 분자 구조가 유연한 고분자의 전장(contour length)이다. 분자 구조가 유연한 고분자의 반복 단위 몰당 부피는 1로 간주하였다. y 는 액정고분자의 배향을 나타내는 disorientation factor이며 y/x_1 은 액정고분자 내 무정형상의 배향 정도를 나타내는 degree of disorder이다. 실험적으로 두 상의 부피분율이 구해진다면 χ_{12} 와 y/x_1 는 식 (3), (4), 그리고 (5)에 의하여 계산될 수 있다.

y 는 1에서 x_1 사이의 값을 가지며 $y=x_1$ 이면 y/x_1 는 1이 되어 액정고분자는 배향을 잃고 분자 구조가 유연한 고분자와 같이 거동한다. LCP의 이방성을 고려하지 않는 경우, 부분적으로 상용성이 있는 고분자 블렌드에 대하여 다음의 식 (6)을 이용하여 Flory-Huggins 고분자-고분자 상호작용계수를 계산할 수 있다[17-19].

$$\chi_{12} = \frac{(\phi_1'^2 - \phi_1''^2) [m_2 \ln(\phi_1''/\phi_1') + (m_1 - m_2)(\phi_2' - \phi_2'')] + (\phi_2'^2 - \phi_2''^2) [m_1 \ln(\phi_2''/\phi_2') + (m_2 - m_1)(\phi_1' - \phi_1'')]}{2m_1 m_2 (\phi_1'^2 - \phi_1''^2) (\phi_2'^2 - \phi_2''^2)} \quad (6)$$

여기서 m_1 , m_2 는 액정고분자와 분자 구조가 유연한 고분자의 중합도와 관련된 상수이다. χ_{12} 의 임계값, 즉 $(\chi_{12})_c$ 은 다음 식을 이용하여 구할 수 있으며[21], 실험에서 결정된 χ_{12} 값이 임계값보다 클 때 두 고분자 사이에 상분리가 일어나게 된다.

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

Table 2에는 PAr-LCP 블렌드의 y/x_1 과 χ_{12} 를 나타내었다. LCP의 $x_1 m$ 은 44.6을 PAr의 x_2 는 51.3을 사용하였다. Table 2에서 LCP의 이방성을 고려한 χ_{12} 는 조성에 따라 0.069에서 0.076으로 계산되었고, 이방성을 고려하지 않은 χ_{12} 는 0.070에서 0.076으로 계산되었다. 이와 같이 이방성을 고려한 경우와 고려하지 않은 경우의 χ_{12} 가 큰 차이를 보이지 않은 것은 y/x_1 가 0.87에서 0.91로 1에 가까운 큰 값을 갖기 때문이다. 식 (7)을 이용하여 계산한 $(\chi_{12})_c$ 는 0.042로 실험으로부터 결정된 χ_{12}

Table 2. Degree of disorder (y/x_1) and polymer-polymer interaction parameter (χ_{12}) between PAR and LCP in the PAR-LCP blends

Blend ^a	ϕ_1 ^b	ϕ_1 ^b	y/x_1 ^c	χ_{12} ^c	x_{12} ^d
0.5	0.9688	0.0692	0.91	0.069	0.070
0.6	0.9775	0.0619	0.89	0.073	0.073
0.7	0.9840	0.0631	0.87	0.076	0.076

^aBlend composition is given as overall weight fraction of LCP in the PAR-LCP blend.

^bSingle prime and double prime denote LCP-rich phase and PAR-rich phase, respectively; subscripts 1 and 2 denote LCP and PAR component, respectively; $\phi_2 = 1 - \phi_1$ and $\phi_2 = 1 - \phi_1$.

^cAll y/x_1 and χ_{12} values were calculated from Eqs. (3), (4), and (5); anisotropy of LCP is considered.

^dAll χ_{12} values were calculated from Eq. (6); anisotropy of LCP is neglected.

는 이 임계값보다 큰 값을 나타내므로 PAR-LCP 블렌드는 상 분리가 일어남을 예측할 수 있다.

3.3. 블렌드의 에스터 교환반응: DSC

반복단위에 에스터기를 포함하는 폴리에스터계 고분자 사이에는 고온에서 에스터 교환반응이 일어난다고 알려져 있다 [11-16]. 폴리에스터 고분자 블렌드에서 에스터 교환반응이 일어나면 처음에는 블록 공중합체로 전환된 다음 마침내는 랜덤 공중합체가 형성된다. 반응의 초기에 이러한 공중합체 부분은 두 고분자의 계면에 존재하게 되는데 이때 공중합체의 각 성분은 그와 동일한 블렌드의 성분에 일부 섞여있는 형태로 존재하게 된다. 이와 같은 현상은 상용성이 없는 블렌드내 두 상간의 다리 역할을 하여 계면 에너지(interfacial energy)를 감소시켜 서로 반대쪽 상으로 더 잘 녹아 들어갈 수 있게 해주는 역할을 하기도 한다[10,24]. PAR과 LCP는 모두 에스터기를 포함하고 있는 폴리에스터로 이들 간에는 고온에서 에스터 교환반응이 발생할 수 있다. 따라서 두 고분자 사이의 에스터 교환반응 여부를 살펴보기 위하여 제조된 PAR-LCP 블렌드를 DSC내에서 열처리하여 열처리 전과 후의 T_g 변화를 조사하였다.

Fig. 5에는 열처리 시간의 영향을 알아보기 위하여 PAR-LCP 7/3, 5/5, 그리고 3/7 블렌드에 대해 310°C에서 열처리 시간을 3분에서 60분까지 달리하여 관찰된 PAR의 T_g 를 나타내었다. Fig. 5에서 PAR의 T_g 는 열처리 시간이 증가함에 따라 모두 감소하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 결과는 열처리를 통해 두 고분자 사이에 에스터 교환반응이 일어났음을 의미한다. 즉 에스터 교환반응의 결과로 생성된 공중합체가 블렌드의 상용성을 증가시키는 역할을 하여 PAR의 T_g 가 감소한 것으로 해석할 수 있다. 열처리 온도에 따른 에스터 교환반응을 살펴보기 위하여 PAR-LCP 5/5 블렌드에 대하여 280°C에서 340°C까지 10°C씩 온도를 변화시키며 30분 동안 DSC 내에서 열처리 실험을 행하였다. 각각의 열처리 조건에서 관찰된 PAR의 T_g 를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보듯이 열처리 온도가 증가함에 따라 PAR의 T_g 감소가 커짐을 볼 수 있고 이로부터 일정 시간동안 열처리하는 경우에 열처리 온도가 높을 수록 반응이

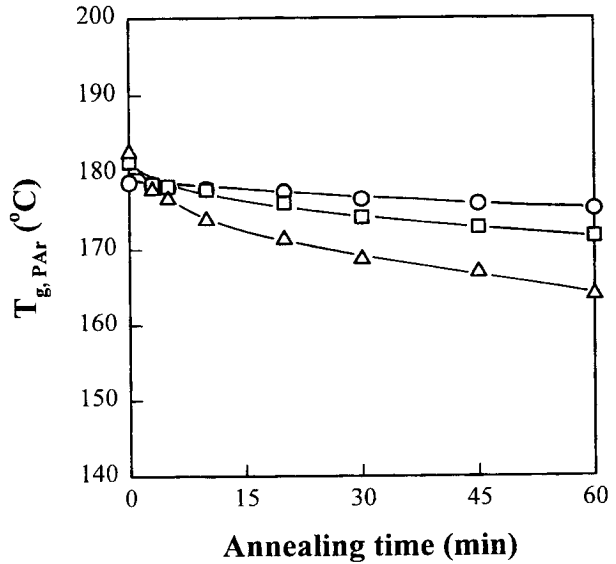


Fig. 5. Effect of annealing time on the T_g of PAR in the PAR-LCP blends annealed in DSC at 310°C: PAR/LCP 7/3 (○), 5/5 (□), and 3/7 (△).

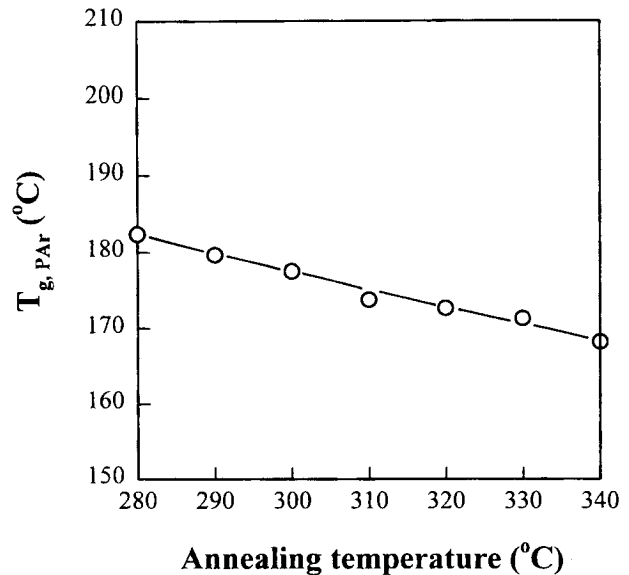


Fig. 6. Effect of annealing temperature on the T_g of PAR in the PAR-LCP 5/5 blends annealed in DSC for 30 min.

더 많이 진행됨을 알 수 있다.

블렌드의 조성에 대한 열처리의 영향을 알아보기 위하여 전 조성의 PAR-LCP 블렌드를 310°C에서 30분간 열처리하였다. 열처리하지 않은 블렌드와 310°C에서 30분간 열처리한 블렌드에서 PAR과 LCP의 T_g 변화를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보듯이, 열처리한 블렌드의 경우 PAR의 T_g 는 LCP의 양이 증가함에 따라 약 13~26°C 감소하였고 LCP의 T_g 는 약 1~9°C 증가하여 열처리 전보다 더 큰 변화폭을 보였다. 이상의 열처리 조건에 따른 T_g 결과로부터 열처리 온도가 높고 열처리 시간이 길수록 에스터 교환반응이 잘 일어남을 알 수 있다.

3.4. 블렌드의 에스터 교환반응: FT-IR spectroscopy

에스터 교환반응이 일어나면 블렌드의 물리적 성질과 계의

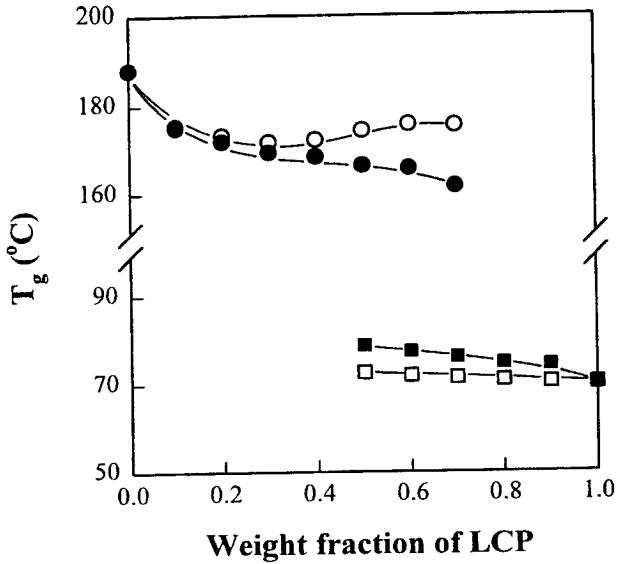


Fig. 7. Effect of blend composition on the T_g of PAR (○, ●) and T_g of LCP (□, ■) in the PAR-LCP blends: unannealed (○, □): annealed at 310°C for 30 min (●, ■).

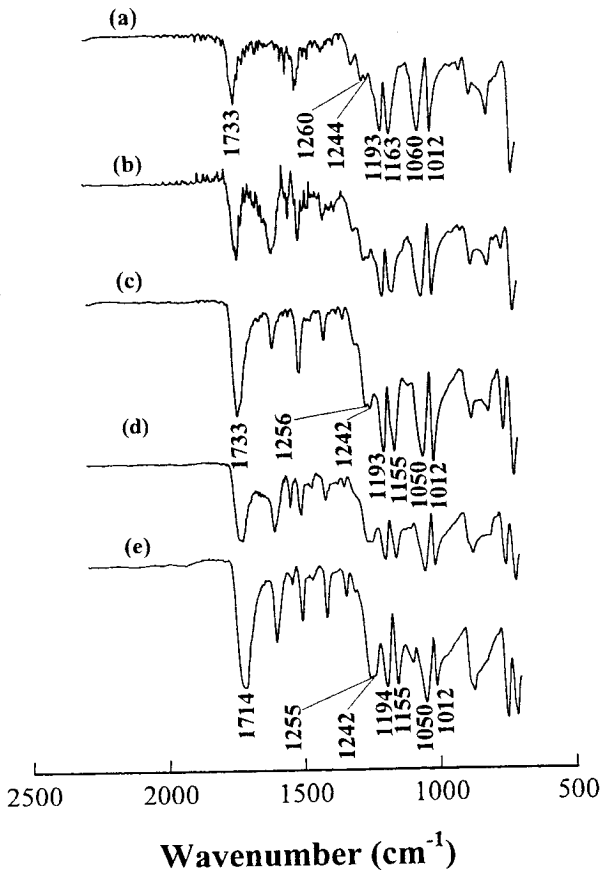


Fig. 8. FT-IR spectra of the PAR-LCP blends: PAR/LCP (a) 10/0, (b) 7/3, (c) 5/5, (d) 3/7, and (e) 0/10.

구성은 새로운 반응 생성물에 의하여 변하게 되며 이러한 변화를 확인할 수 있는 방법에 대한 연구가 최근 활발히 진행되어 왔다[11-16]. 그중 가장 일반적으로 사용되는 방법중의 하나가 IR 분석법으로 분자 각각의 spectra는 유일하기 때문에 분자 사슬의 극성과 쌍극자 모멘트의 변화를 유발하는 분자의 진동을 알아냄으로써 이로부터 분자 사슬의 구조를 알아낼 수 있다. 만약 두 고분자 사이에 에스터 교환반응이 있어 새로운 분자 구조를 가지는 성분이 생성되었다면, 그 성분의 특성피이크를 확인함으로써 에스터 교환반응 유무를 판단할 수 있다.

Fig. 8의 (a)-(e)에는 열처리를 하지 않은 PAR-LCP 10/0, 7/3, 5/5, 3/7, 그리고 0/10 블렌드의 FT-IR spectra를 각각 나타내었다. Fig. 8의 (a)와 (e)에서 볼 수 있듯이 PAR의 에스터기가 갖는 C=O 이중결합은 1733 cm⁻¹에서, C-O 단일결합은 1260, 1244, 1193, 1163, 1060, 1012 cm⁻¹에서 피이크가 나타나며, LCP의 C=O 이중결합은 1717 cm⁻¹에서, C-O 단일결합은 1255, 1242, 1194, 1155, 1050, 1012 cm⁻¹에서 피이크가 나타난다. Fig. 8의 (b), (c), 그리고 (d)에 나타낸 용융 블렌드의 spectra와 순수한 고분자의 spectra인 (a)와 (e)를 비교해 볼 때, 반응의 결과로 생성된 공중합체의 새로운 피이크는 관찰되지 않았다. 또한 블렌드의 spectra에서 순수한 고분자의 특성피이크들이 본

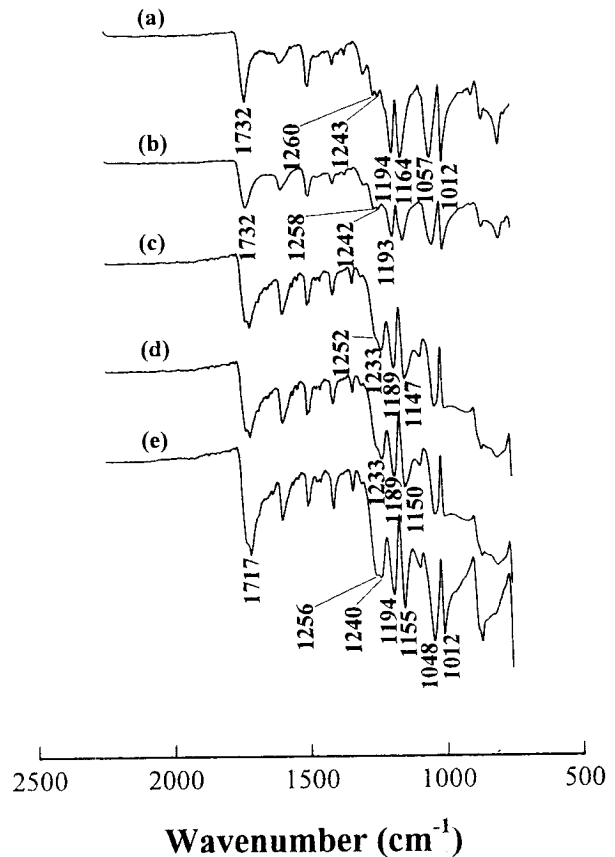


Fig. 9. FT-IR spectra of the annealed PAR-LCP blends: PAR/LCP (a) 10/0, (b) 7/3, (c) 5/5, (d) 3/7, and (e) 0/10: samples were annealed at 310°C and 800 psi for 60 min.

래의 위치 또는 중첩되어 나타난 것으로부터 용융 블렌드 제조 공정 중에는 에스터 교환반응이 일어나지 않았음을 알 수 있다.

Fig. 9의 (a)-(e)에는 hot press를 이용하여 310°C, 800 psi에서 60분 동안 열처리한 PAR-LCP 10/0, 7/3, 5/5, 3/7, 그리고 0/10 블렌드의 FT-IR spectra를 각각 나타내었다. Fig. 9의 (a)와 (e)는 열처리 후 순수한 PAR과 LCP의 FT-IR spectra를 각각 나타내는데 Fig. 8의 (a) 및 (e)(열처리하지 않은 순수한 PAR과 LCP의 FT-IR spectra)와 비교해 큰 차이를 보이지 않았으며 이와 같은 사실은 주어진 열처리 조건에서 고분자 시료의 열분해가 거의 일어나지 않았음을 의미한다. 한편 Fig. 9의 (c)와 (d)를 보면 PAR 에스터기의 C-O 단일 결합을 나타내는 1260 cm⁻¹의 피이크가 사라지고 1233 cm⁻¹에 새로운 피이크가 나타났으며, 1189 cm⁻¹과 1147 cm⁻¹에서 순수한 고분자에 나타나지 않는 새로운 피이크가 관찰되었다. 이러한 새로운 특성피이크는 에스터 교환반응 결과로 생성된 공중합체의 특성피이크라 볼 수 있고, 이와 같은 사실로부터 본 연구의 열처리 조건(310°C, 800 psi, 60분)에서 에스터 교환반응에 의해 제 3의 물질인 공중합체가 생성되었음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

DSC를 이용하여 PAR-LCP 블렌드의 T_g를 관찰한 결과, 두 개의 T_g가 관찰되었다. PAR의 T_g는 조성에 따라 약 12~16°C 감소하였으나 LCP의 T_g는 조성에 따라 약 1~2°C 증가하여 거의 변화가 없었다. 측정된 T_g 결과로부터 블렌드 각 상에 녹아 있는 두 성분의 상거동을 조사했으며, 그 결과 LCP가 PAR-rich 상에 녹아 들어간 양이 PAR이 LCP-rich 상에 녹아 들어간 양보다 더 많음을 알 수 있었다.

PAR과 LCP의 고분자-고분자 상호작용계수(χ_{12})를 LCP의 이방성을 고려하여 결정하였으며 310°C에서 0.069~0.076의 값으로 계산되었다.

PAR-LCP 블렌드를 고온에서 열처리한 경우, PAR의 T_g는 조성에 따라 약 13~26°C 감소하였으며, LCP의 T_g는 조성에 따라 약 1~9°C 증가하였다. 이는 열처리하기 전 블렌드의 T_g 변화폭보다 큰 것으로 주어진 열처리 조건에서 두 고분자 사이에 에스터 교환반응이 일어나 그 결과로 생성된 공중합체가 상용성을 향상시켜 나타난 결과로 생각된다.

PAR-LCP 블렌드의 FT-IR spectra를 비교한 결과, 용융 제조된 블렌드에 대해서는 에스터 교환반응 결과로 생성된 공중합체의 새로운 피이크가 관찰되지 않았으나 고온에서 열처리한 블렌드의 경우 순수한 고분자에서는 나타나지 않는 새로운 에스터기의 특성 피이크가 1233, 1189, 그리고 1147 cm⁻¹ 부근에

서 관찰되었다. 이는 주어진 열처리 조건에서 두 고분자 사이에 에스터 교환반응이 일어남을 의미하며 열분석을 통한 T_g 결과와도 일치하였다.

감사의 글

본 연구는 한국 과학재단의 지원에 의해 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다(과제번호: 96-0502-07-01-3).

참고문헌

1. D.R. Paul and S. Newman, Eds., "Polymer Blends", vol. I, p. 1, Academic Press, Inc., New York, 1978.
2. K.G. Blizzard and D.G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653 (1987).
3. Y. Zhihui, Z. Xiaomin, Z. Yajie, and Y. Jinghua, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1857 (1997).
4. P. Zhuang, T. Kyu, and J.L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1095 (1988).
5. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410 (1987).
6. M.R. Nobile, E. Amendola, L. Nicolais, D. Acierno, and C. Carfagna, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 244 (1989).
7. B.Y. Shin and L.J. Chung, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 13 (1990).
8. S.M. Hong, B.C. Kim, S.S. Whang, and K.U. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 630 (1993).
9. T.O. Ahn and S.M. Lee, *Polymer*, **34**, 4156 (1993).
10. A. Golovoy and M.F. Cheung, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 85 (1989).
11. R.S. Porter and L.H. Wang, *Polymer*, **33**, 2019 (1992).
12. A.M. Kotliar, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **16**, 367 (1981).
13. D.M. Miley and J. Runt, *Polymer*, **33**, 4643 (1992).
14. I. Mondragon and J. Nazabal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6191 (1986).
15. R.S. Porter, J.M. Zonza, M. Kimura, C.R. Desper, and E.R. George, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 55 (1989).
16. T.S. Oh, J.H. Ryou, Y.S. Chun, and W.N. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 838 (1997).
17. W.N. Kim and C.M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876 (1987).
18. W.N. Kim and C.M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 945 (1987).
19. H.S. Lee, W.N. Kim, and C.M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1301 (1997).
20. P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", p. 498, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
21. H.S. Lee, W.H. Jung, and W.N. Kim, *Polym. Bull.*, **37**, 503 (1996).
22. T.G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**(2), 123 (1956).
23. P.J. Flory, *Macromolecules*, **11**, 1138 (1978).
24. M.J. Folkes and P.S. Hope, Eds., "Polymer Blends and Alloys", p. 49, Blackie Academic & Professional, 1993.
25. K. Friedrich, M. Hess, and R. Kosfeld, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **16**, 251 (1988).