

<연구논문>

## 액정고분자 복합계의 *in-situ* 횡단면 배향을 위한 공정개발

김영석\* · 이재욱

서강대학교 공과대학 화학공학과

\*코오롱 중앙연구소

(1998년 4월 16일 접수)

## Process Development for *in-situ* Transverse Orientation of TLCP Fibril in PC/TLCP Blends

Young Seok Kim\* and Jae Wook Lee

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

Kolon Central Research Institute, Yongin-City, Kyunggi-Do 449-910, Korea

(Received April 16, 1998)

### 요 약

액정고분자/폴리카보네이트 혼합계로 구성된 분자복합재를 슈트상으로 가공할 때 취약해지기 쉬운 횡단면 방향의 물성을 향상시키기 위하여 미세섬유상의 배향을 *in-situ* 상태로 적절히 제어할 수 있는 Simultaneous Convergent-Divergent(SCD) 다이를 설계·제작하고 압출실험을 수행하여 얻은 압출 슈트를 대상으로 구조-물성-가공의 상관관계를 조사하였다. 액정고분자의 첨가 함량에 따른 토오크와 토출량의 변화는 액정고분자를 10 wt% 소량 첨가하였음에도 현저한 감소 효과를 보였으며, 약 30 wt%일때 최소로 되었다. 이는 액정고분자가 보강 기능외에 가공특성의 개선에도 큰 효과가 있어 가공소재로서의 가능성을 보이는 결과로 혼합계의 유연학적 특성 결과에서도 확인할 수 있었다. 또 DSC와 DMA를 이용한 열분석 결과 액정고분자의 함량이 증가함에 따라 PC의 유리전이온도가 다소 감소하는 현상을 보임에 미루어 이 혼합계는 부분적으로 상용성을 갖는 것으로 볼 수 있으며, 모폴로지 분석을 통해서도 이를 확인할 수 있었다. TLCP/PC 혼합계로 구성되는 분자복합재를 SCD 다이를 사용하여 제조한 압출 슈트의 방향성에 따른 기계적 물성은 기존의 슈트 다이보다 흐름 방향으로는 다소 낮은 물성치를 보이지만 횡단면 방향으로는 물성이 현저히 향상됨을 관찰할 수 있었다. 모폴로지 분석 결과 기존의 슈트 다이의 경우 벽면 부근에서는 액정고분자가 미세섬유상으로 형성되어 흐름 방향으로 배향되어 있지만 중심부에서는 액적 상태로 존재하는 반면, SCD 다이의 경우 미세섬유상으로 형성된 액정고분자가 벽면에서부터 중심부로 갈수록 횡단면 방향으로 서서히 배향되어 있음을 확인할 수 있었다.

**Abstract**—To enhance the transverse properties of molecular composite composed of TLCP/PC blend systems, we designed simultaneous convergent-divergent(SCD) die for proper control of the fibril orientation in *in-situ* state and examined the interrelationships of structure-property-processing characteristics after formation of sheet by extrusion process. The changes of torque and output flow rate showed the remarkable reduction in addition of only small amounts of TLCP and had a minimum reduction at 30 wt% of TLCP. Thus TLCP has a potential as a processing aid because TLCP showed the large effects on the improvement of processing characteristics as well as reinforcing factors, which was confirmed from the rheological characteristics of blend systems. In the thermal behavior obtained by DSC and DMA, we found that TLCP is partially compatible with PC from the results that the Tg of PC component slightly decreases with increasing the content of TLCP. This was ascertained by morphological interpretation. A sheet was obtained by extruding the TLCP/PC blends with a SCD die. The mechanical properties of flow and transverse directions for extruded sheet obtained by SCD die put down the intermediate those by traditional sheet die. That is, the mechanical properties in the transverse direction of sheet obtained by SCD die obviously enhanced while the properties in the flow direction appeared some lower than those of traditional sheet die. SEM micrographs revealed that TLCP droplets in the specimen by traditional sheet die were fibrillated and elongated only in the flow direction near the wall, but they still remained at the center. On the contrary, morphology of the sheet obtained by SCD die shows that TLCP fibrils oriented progressively in the transverse direction from wall to center.

**Keywords:** Liquid crystalline polymer, molecular composite, rheological properties, simultaneous convergent-divergent die, *in-situ* transverse orientation

### 1. 서 론

고분자 복합재료는 다상계를 이루고 있는 분산상의 형태에 따라 크게 미세복합재(micro-composite)와 거대복합재(macro-

composite)로 나눌 수가 있는데, 최근 액정고분자가 개발됨에 따라 일종의 고분자 블렌드인 분자복합재(molecular composite)의 개념이 새롭게 대두되고 있다.

액정고분자는 사슬구조가 견고한 단위체로 구성되어 있지만

액정으로의 전이영역에서는 유동에 의해 쉽게 미세섬유상으로 되고 일정 방향으로 배향되기 때문에 높은 강도의 자체 보강성을 보이게 된다. 특히 액정고분자를 포함하는 고분자 혼합계를 구성할 경우 액정고분자가 기지수지 내에서 분자 크기로 분산·혼합되므로 보강섬유의 첨가에 따른 점도의 상승이나 보강섬유-수지간의 계면접합성 문제 등을 배제할 수가 있고, 미세섬유상의 형성으로 인해 보강효과가 높으면서도 파단 신장도가 우수하여 혁신적인 소재로서의 개발 가능성을 보이고 있다.

이와 같은 액정고분자의 특성을 이용하려는 연구[1-5]가 최근 활발하게 진행되고 있는데, 주로 다양한 종류의 기지수지와 액정고분자를 혼련하여 압출, 방사, 사출 등의 방법으로 성형한 다음 미세구조와 물성간의 상관관계를 조사하는데 주안점을 두고 있다. 이들 결과를 요약하면 액정고분자 혼합물은 전형적인 skin-core 구조를 보이며, 높은 전단속도를 부가하거나 연신을 가하게 되면 액정고분자가 쉽게 미세섬유상으로 형성되어 보강 효과를 높일 수 있는 것으로 알려져 있다[6,7].

그러나 액정고분자를 포함하는 고분자 블렌드를 이축 방향의 연신공정을 거치지 않고 필름이나 쉬트상의 형태로 성형을 하게 되면, 미세섬유상으로 형성된 액정고분자가 흐름 방향으로만의 일축 배향을 보이게 되므로 성형품의 횡단면 방향 물성이 매우 취약해지는 단점을 보이게 된다. 또 일축 방향으로 배향된 분자 복합체를 펠렛 형태로 얻은 다음 복잡한 형상의 성형품을 얻기 위해 새로운 가공공정을 거치게 되면, 미세섬유상으로 형성되어 있던 액정고분자가 용융되면서 다시 구정상으로 변하여 성형품의 물성 제어가 어려워지는 등 가공상에 많은 문제가 있다.

그러므로 용도 개발을 통하여 분자복합체가 다양하게 이용될 수 있도록 하기 위해서는 물성 향상에 관한 연구와 함께 미세섬유상의 액정고분자 배향을 *in-situ* 상태에서 임의로 제어할 수 있는 기술과 미세섬유상의 액정고분자가 고르게 분산 배향된 필름이나 쉬트상의 제품을 사용하여 가능한 배향된 상태를 변화시키지 않으면서 복잡한 형상의 성형품을 용이하게 얻을 수 있는 2차 가공공정기술의 개발이 절실히 요구되고 있다.

고분자 혼합물의 가공에 관한 연구는 가공조건에 따른 미세구조의 변화가 물성에 미치는 영향을 체계적으로 조사함으로써 물성 향상과 함께 가공조건을 최적화를 이루고자 하는 방향으로 폭 넓게 진행되고 있다. 특히 액정고분자를 포함하는 분자복합체의 가공에 관한 연구는 새로운 가공공정의 개발이나 가공조건을 변화시켜 액정고분자를 미세섬유상으로 형성시킨 다음 흐름 방향 뿐만 아니라 횡단면 방향으로의 배향을 동시에 극대화시킬 수 있는 방법을 찾으려는 연구가 활발히 시도되고 있으며[15-17], 이러한 연구는 주로 압출공정을 대상으로 다이내에서 신장 변형이나 hoop 방향으로의 회전력을 부여함으로써 이축 배향을 이룰 수 있도록 하는데 역점을 두고 있다. 만약 미세섬유상의 액정고분자가 이축 방향으로 배향된 필름이나 쉬트상의 제품을 얻게 되면 적층이나 열성형과 같은 2차 성형공정을 통하여 복잡한 형상의 제품 제조가 가능할 것이므로 응용 범위를 보다 확장할 수 있을 것으로 예견되지만, 기존의 필름이나 쉬트용 다이로는 그 구조상 횡단면 방

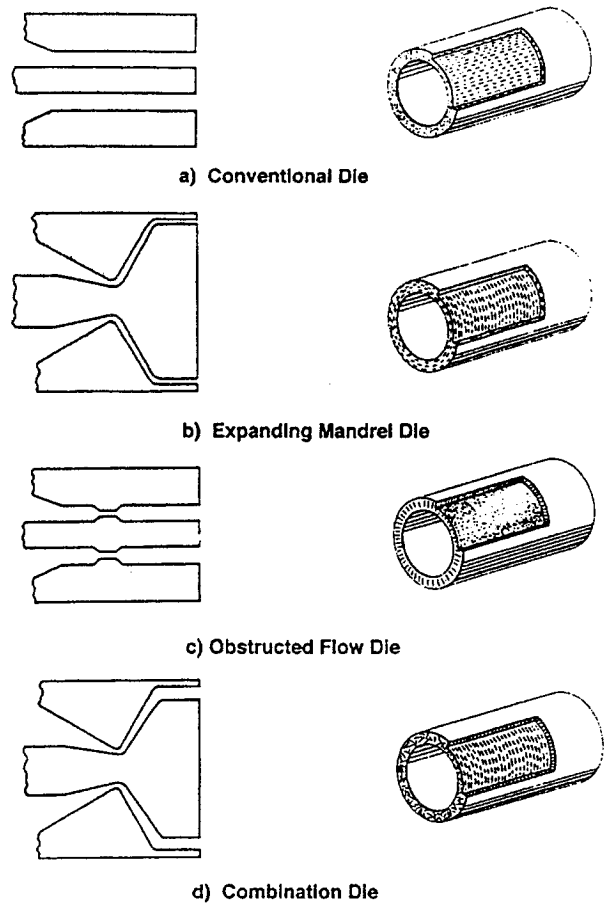


Fig. 1. The design of pipe extrusion die and the orientation patterns of reinforced fibers by Goettler[12].

향으로의 회전을 부여할 수가 없기 때문에 횡단면 방향의 취약한 물성을 개선하기에는 많은 어려움이 있다.

한편 Fig. 1에 도시된 바와 같은 다양한 형태의 파이프용 다이를 사용하여 단섬유 복합체를 대상으로한 압출 파이프 내의 보강섬유의 배향상태를 실험적으로 조사한 Goettler 등[12]의 연구 결과에 의하면, 횡단면 방향의 배향을 향상시키기 위해서는 흐름 방향으로의 용융 고분자수지의 변형을 극히 제한하고 측면 방향으로의 신장변형을 부여할 수 있도록 유로의 수축과 확장이 일어나는 다이의 설계가 필요한 것을 알 수 있다. 또 최근에는 mandrel을 회전시킬 수 있는 다이를 개발함으로써 성형품 내의 보강섬유의 배향상태를 임의로 제어할 수 있는 방안도 제시되고 있다.

따라서 본 연구에서는 이 점에 착안하여 미세섬유상으로 형성된 액정고분자가 유동에 수직인 횡단면 방향으로 보다 잘 배향이 될 수 있도록 하기 위하여 전단력과 함께 회전에 의한 연신력을 동시에 부가할 수 있는 Simultaneous Convergent-Divergent(SCD) 다이를 설계·제작하고 가공조건을 변화에 따른 섬유상의 액정고분자 배향 상태와 함께 기계적 물성 변화를 연계하여 조사함으로써 다이의 최적 설계조건을 발견하고자 하였다.

### 2. SCD 다이 설계

액정고분자를 포함하는 고분자 혼합계에 측면방향의 신장변형을 부여함으로써 미세섬유상의 형성과 함께 횡단면 방향으로의 배향을 극대화시킬 수 있는 SCD 다이를 설계·제작하고 우수한 물성을 갖는 쉬트상의 분자복합재 제품을 압출하고자 하였다. SCD 다이는 입구와 출구의 단면적을 동일하게 함으로써 겉보기로는 전단변형이 부가되도록 하였으나, 다이 내부는 유로의 수축과 확장이 동시에 연속적으로 일어나도록 함으로써 연신에 의해 미세섬유상이 용이하게 형성될 수 있도록 하고, 또 이들을 직각으로 회전시켜 부착함으로써 이축 방향의 배향을 유도하여 흐름 방향의 배향과 횡단면 방향의 배향을 모두 극대화시킬 수 있도록 다이를 설계하였다. 이와 같이 유로의 수축과 확장이 동시에 연속적으로 일어나는 압출쉬트용 다이를 Simultaneous Convergent-Divergent (SCD)형 다이라 명명하였다. 본 연구에서 자체 제작하여 사용한 SCD 다이는 폭이 64.0 mm, 두께가 1.0 mm인 쉬트를 압출할 수 있도록 설계되었는데, 단면도와 측면도를 도시한 Fig. 2에서 보는 바와 같이 횡단면 방향으로는 64:1, 흐름 방향으로는 1:1, 두께 방향으로는 1:64의 연신비를 갖도록 하여 겉보기로는 두께의 감소비와 폭의 증가비를 동일하게 변화시켰다.

SCD 다이 내부는 압출기로부터 유입된 용융 고분자가 완전히 발달된 흐름 분포를 가질 수 있도록 다이의 입구 영역(zone I)에는 충분한 유입거리(entrance length)를 갖도록 한 다음 중심부까지(zone II)는 횡단면 방향의 수축각이 두께 방향의 확장각보다 크고 반대로 중심부에서 다이 출구까지(zone III)는 두께 방향의 확장각이 횡단면 방향의 수축각보다 크게 함으로써 zone II 및 zone III 영역에서 단면적이 연속적으로 확장되었다가 수축되도록 하고 다이 입구와 중심부 및 출구에

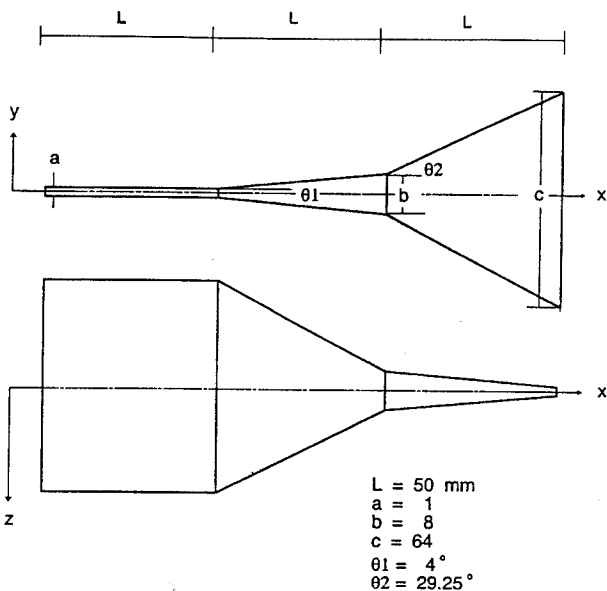


Fig. 2. Coordinates for simultaneous convergent-divergent die.

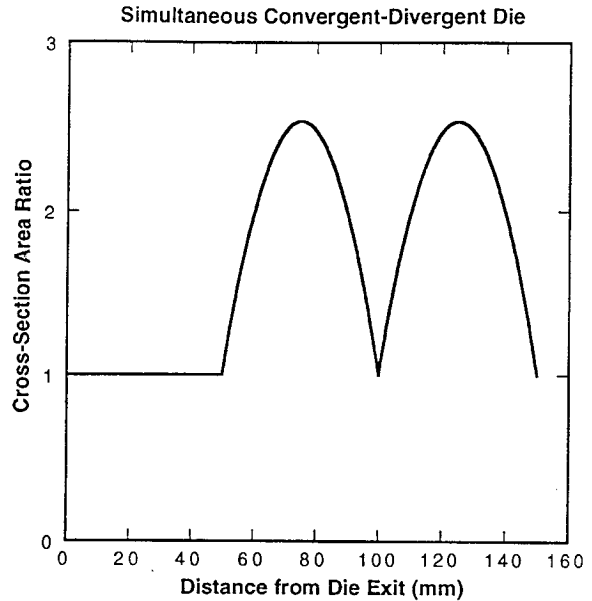


Fig. 3. Variation of cross section area along the x axes for SCD die.

서는 동일한 단면적을 갖도록 설계하였다. 특히 SCD 다이는 횡단면 방향의 확장률을 단면에서 볼 때 길이 방향으로 1부터 64까지 거의 선형적으로 증가시키고 측면에서 볼 때는 1에서 1/64로 변화하도록 하여 다이 내부에서의 유속을 가능한 일정하게 유지할 수 있도록 하였으며, zone II와 zone III를 직각으로 회전시켜 부착하고 zone 내부의 단면적을 2.5배 만큼 반복하여 증가시켰다가 감소시킴으로써 이축 방향의 배향을 유도할 수 있도록 하였다. 또 1개의 열전대 및 3개의 압력변환기의 부착하여 SCD 다이 내부의 온도 및 압력분포를 조사하였다.

SCD 다이의 경계면을 직교 좌표계로 표현하면

$$y = \begin{cases} a & \text{for } 0 \leq x \leq L \\ \frac{b-a}{L}x + 2a - b & \text{for } L \leq x \leq 2L \\ \frac{c-b}{L}x + 3b - 2c & \text{for } 2L \leq x \leq 3L \end{cases}$$

$$z = \begin{cases} c & \text{for } 0 \leq x \leq L \\ \frac{c-b}{L}x + 2c - b & \text{for } L \leq x \leq 2L \\ \frac{b-a}{L}x + 3b - 2a & \text{for } 2L \leq x \leq 3L \end{cases} \quad (1)$$

로 되며, 이로부터 계산된 다이 내부의 단면적 변화를 Fig. 3에 도시하였다.

### 3. 실험

#### 3.1. 수치

유연한 사슬의 기지 고분자수지에 견고한 사슬의 액정고분

자를 혼련함으로써 보강효과가 높으면서도 파단 신장도는 낮지 않는 분자복합체를 구성하기 위하여, 열방성 액정고분자 (TLCP)로는 Hoechst Celanese사에서 제조한 혼성 폴리에스테르 아미이드수지 Vectra B950을 선정하였다. Vectra B950의 조성은 대략 60%의 2,6-hydroxynaphthoic acid와 20%의 terephthalic acid 및 20%의 para-aminophenol로 구성되어 있는 것으로 알려져 있으며, 분자량은 20,000 이상이고[18], 유리전이 온도는 약 130°C, 네마틱 전이온도는 283°C이다.

또 기지수지로는 점도가 높기 때문에 유동성이 좋지 않고, 잔류응력에 의한 균열(stress cracking)현상이 흔히 관찰될 뿐만 아니라 내충격성이 약한 무정형의 폴리카보네이트 수지(PC, Lexan 101, General Electric Co.)를 선정하였으며, PC의 유리전이온도는 150°C이다. 각 수지는 가공하기 전에 110°C에서 24시간 이상 건조시켜 고상 혼합한 다음 압출실험을 수행하였으며, 혼합계 내의 액정고분자의 함량은 0-100 wt% 사이의 범위에서 변화시켰다.

**3.2. *in-situ* 배향을 위한 압출성형**

미세섬유상의 액정고분자가 흐름 방향과 횡단면 방향으로 동시에 배향된 압출 슈트를 *in-situ* 상태로 얻기 위하여 지름이 31.8/20 mm (rear/front), 길이가 300 mm인 conical형의 intermeshing, counter-rotating twin screw 압출기(Haake, Rheocord 90 system)에 Fig. 4에 도시한 기존의 슈트 다이와 SCD 다이를 부착하고 TLCP/PC 혼합계를 대상으로 압출실험을 수행하였다. 압출실험을 위해 선정한 압출기의 온도와 속도 조건은 Table 1에 수록하였으며, 압출 가공시 나타나는 토오크의 변화와 토출량을 측정하여 혼합계의 압출 특성을 분석하는데 사용하였다. 또 다이를 통해 압출되는 압출슈트는 공기순환 냉각장치를 부착하여 냉각시켰다.

**3.3. 유변학적 특성**

수지의 유변학적 성질은 혼련특성에 큰 영향을 미칠 뿐만 아

**Table 1.** Processing conditions for extrusion of TLCP/PC blends

1 <sup>st</sup> zone temperature (°C)	260
2 <sup>nd</sup> zone temperature (°C)	290
3 <sup>rd</sup> zone temperature (°C)	290
Die temperature (°C)	290
Screw speed (rpm)	40

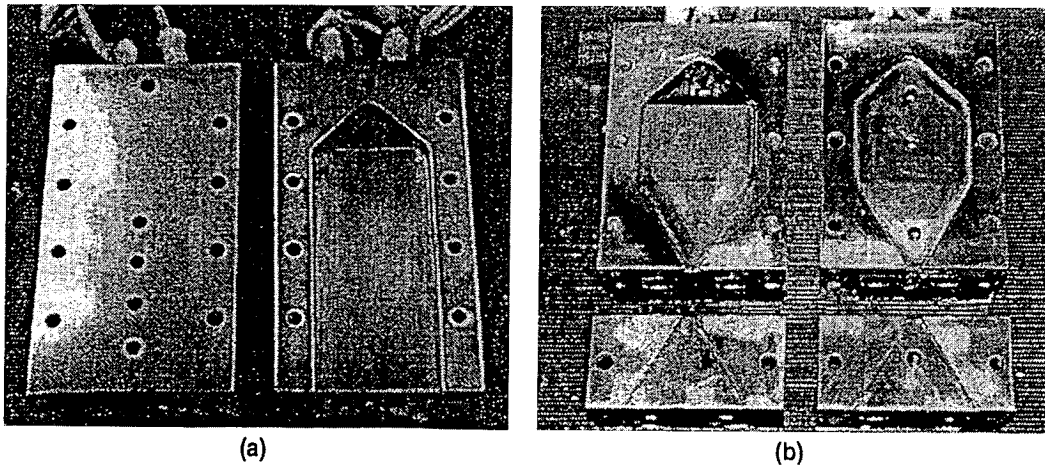
니라 혼합계의 모폴로지를 결정함에 있어서도 중요한 요소로 작용하게 되므로, cone-plate 레오미터(RMS 800, Rheometrics)와 지름이 0.00767 m, L/D=33.29인 capillary가 부착된 Instron capillary 레오미터를 사용하여 전단속도, 온도 및 액정고분자의 함량 등에 따른 혼합계의 점도 변화를 측정하고 Rabinowitch 보정식을 이용하여 보정하였다. 특히 액정고분자 및 이를 포함하는 혼합계의 점도를 측정함에 있어서는 열이력 및 변형이력에 따라 점도가 현저히 변하는 양상을 보이고 있으므로 이들의 영향을 배제하기 위하여 290°C에서 5분동안 열처리한 다음 실험을 수행하였다.

한편 PC 수지의 점도는 온도에 따라 Arrhenius의 거동을 보이지만 액정고분자는 네마틱 전이온도 부근에서 점도가 급격히 감소하는 현상을 보이므로, 온도에 따른 혼합계의 유변학적 거동을 조사하여 네마틱 전이온도를 결정하고 이 온도 이상의 조건에서 성형실험을 수행하였다.

**3.4. 열적 특성**

미분 주사열량계(DuPont 910)를 이용하여 액정고분자의 함량에 따른 고분자 혼합물의 유리전이온도와 네마틱 전이온도를 측정하였는데, 열분석은 표준 시료인 인듐을 이용하여 온도와 열량을 보정한 다음 수행하였다. 측정은 10 mg 내외의 시료를 채취하여 질소 기류하에서 20°C/min의 승온 속도로 330°C 까지 수행하였다.

**3.5. 기계적 물성 및 모폴로지**



**Fig. 4.** Open sections of shaping components of extrusion dies. (a) sheet die and (b) SCD die.

압출 쉬트의 기계적 물성은 만능시험기(Shimadzu AG-10TE)에 500 Kgf의 load cell을 부착하여 인장강도와 인장모듈러스를 측정하였다. 이 때 실험은 쉬트 다이와 SCD 다이를 사용하여 얻은 압출 쉬트의 여러 부위에서 ASTM D638 type IV에 준하여 시편을 절편한 다음 crosshead 속도를 1.2 mm/min로 수행하였으며, 대표값은 최소한 5개 이상 시편의 물성치의 평균값을 선정하였다. 온도에 따른 물성 변화는 Dynamic Mechanical Analyzer(Du Pont 983)를 사용하여 고정 주파수법으로 조사하였으며, 진동수는 1 Hz, 진폭은 0.5 mm로 하고 2°C/min의 승온속도로 실험을 수행하였다.

또 고분자 혼합물의 물성에 결정적인 영향을 미치게 되는 모폴로지는 압출 쉬트를 액체 질소로 급냉시킨 다음 충격을 가해 얻은 시편의 파단면을 금으로 코팅하고 주사 전자현미경(Scanning Electron Microscopy: HITACHI S-2500C)을 이용하여 25 KV의 전압으로 3,000배에서 관찰하였다.

### 4. 결과 및 토의

#### 4.1. 분자복합재의 가공 특성 및 구조분석

쉬트 다이를 부착하여 TLCP/PC 혼합계를 압출할 때 보이는 토오크와 토출량의 변화를 액정고분자의 함량에 따라 Fig. 5에 도시하였다. PC수지는 점도가 높기 때문에 액정고분자에 비하여 토출량이 작음에 불구하고 압출에 요구되는 에너지는 현저히 높으며, 액정고분자의 첨가량이 30 wt%까지는 함량이 증가함에 따라 토출량과 토오크가 급격히 감소하여 극소를 보인 다음 다시 증가하며 50 wt% 이상이 되면 거의 선형적으로 증가하는 경향을 볼 수 있다. 또 단위 질량을 압출하는데 필요로 하는 토오크는 액정고분자를 첨가하면 현저한 감소를 보인 다음 약 50 wt%까지 거의 일정한 값을 가지다가 다시 감소하는 경향을 보이고 있으며 특히 10 wt%의 소량의 액정고분자 첨가에도 토오크가 현저히 감소하는 바, 이는 nylon 6/TLCP 혼합계를

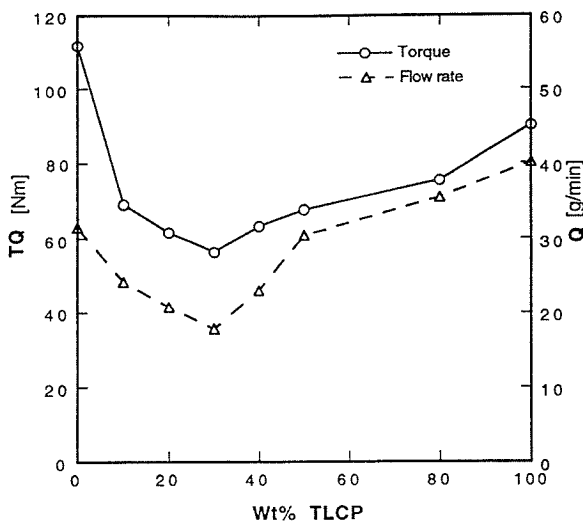


Fig. 5. Torque and output flow rate versus TLCP content.

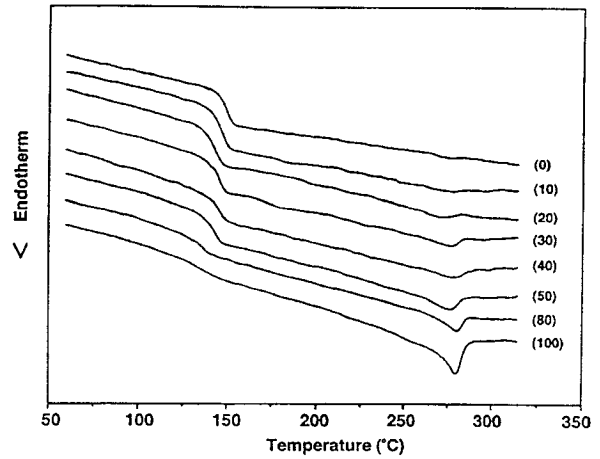


Fig. 6. DSC heating thermogram of PC, TLCP and their blends. The numbers in parentheses denote the weight percent of TLCP in the blend.

Table 2. Thermal behavior of TLCP/PC blends

LCP content(wt%)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>KIN</sub> (°C)	ΔH(j/g)
0	150.28	-	-
10	148.08	-	-
20	147.13	277.23	0.725
30	156.12	277.38	0.834
40	145.22	277.59	0.922
50	143.86	278.72	1.087
80	140.61	279.21	1.102
100	139.00	280.21	2.598

대상으로 수행한 La Mantia 등[19]의 연구와 매우 유사한 결과를 보이고 있다. 이와 같은 토오크 및 토출량의 감소는 액정고분자의 첨가에 따른 혼합계의 점도 감소와 압출기 내 solid conveying 영역에서의 마찰력의 감소에 의한 결과로 사료되며, 액정고분자가 보강기능 외에도 가공특성의 개선에도 큰 효과가 있어 가공조제(processing aid)로서의 역할도 함께 하고 있음을 알 수 있다.

DSC를 사용하여 수행한 열분석 결과를 Fig. 6에 도시하고 Table 2에 TLCP/PC 혼합계의 전이온도를 수록하였는데, PC와 액정고분자의 유리전이온도는 각각 150.28°C와 139°C이며 액정고분자가 결정상에서 네마틱상으로 전이되는 온도는 280°C임을 알 수 있었다. 그러나 350°C 이상에서는 열분해가 일어나기 때문에 네마틱상에서 등방상으로의 전이는 관찰할 수 없었다.

한편 액정고분자의 유리전이온도는 넓은 온도 범위에 걸쳐 아주 미세하게 나타나고 PC의 유리전이온도와 거의 비슷하기 때문에, TLCP/PC 혼합계의 유리전이온도를 DSC 열분석 결과로부터 구별하는 것이 어렵기는 하지만 액정고분자의 함량에 따라 서서히 감소하는 것을 볼 수 있다. 만약 TLCP/PC 혼합계가 완전히 비상용성인 계라면 각 구성 성분의 유리전이온도가 조성에 따라 거의 변화를 보이지 않아야 하는데, 본 연구 결과에서는 액정고분자의 함량이 증가함에 따라 네마틱 전이온도는 거의 변하지 않지만 유리전이온도가 다소간 감소하는 경향

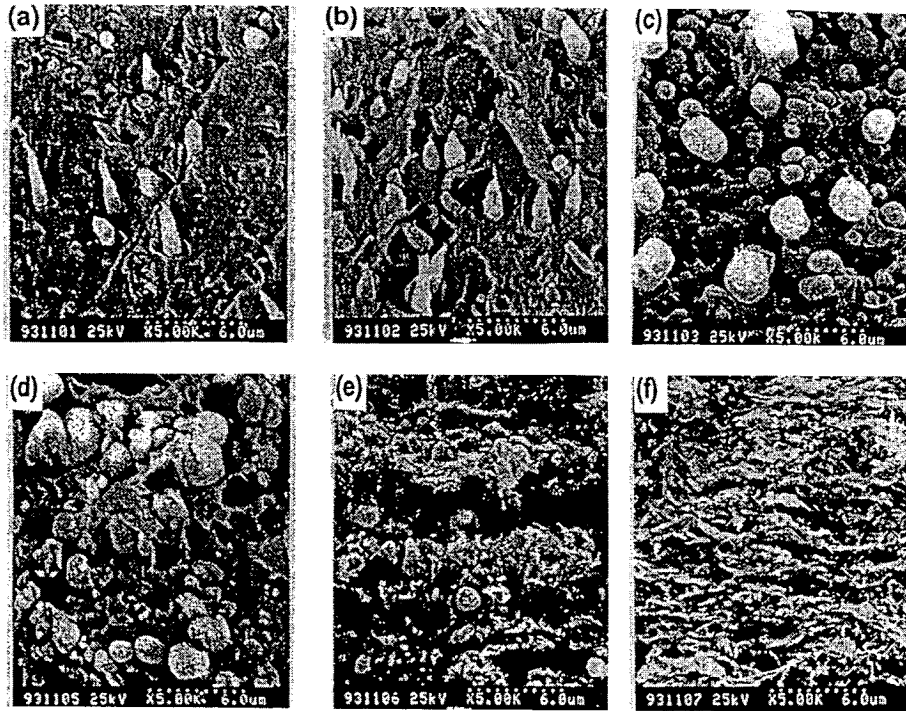


Fig. 7. Effect of TLCP contents on the morphology of TLCP/PC blends. (a) 10 wt%, (b) 20 wt%, (c) 30 wt%, (d) 50 wt%, (e) 80 wt% and (f) 100 wt%

을 보이고 있음에 미루어 이 혼합계는 부분적으로 상용성을 갖는 것으로 볼 수 있다. 이는 PET/PHB(40/60)와 PC의 혼합계에 대한 Nobile et. al.[20]의 결과 및 PC와 HBA/HNA의 혼합계에 대한 Isayev와 Modic[10]의 결과와도 유사함을 보이고 있다.

Fig. 7에는 스위트 다이를 사용하여 얻은 압출 시편의 파단면 모폴로지를 액정고분자의 함량에 따라 비교하였는데, 구형의 점은 동공은 파단시 액정고분자 입자가 빠져 나간 부분으로 TLCP/PC상 간에는 계면 접착력이 상당히 작은 것을 알 수 있으며 액정고분자 미세섬유상의 분산성은 비교적 우수한 것으로 볼 수 있다. 특히 액정고분자의 함량이 20 wt% 이하일 때는 액정고분자 액적이 약 1-2 μm 크기의 미세섬유상으로 연신되어 흐름 방향으로 배향된 다음 PC수지 내부에 고르게 분포되어 있지만, 액정고분자의 함량이 증가할수록 액정고분자 액적간에 응집이 일어나 섬유상의 크기가 증가하며 50 wt%에서는 섬유상의 액정고분자 다발이 적층되기 시작하며 80 wt% 이상에서는 완전히 상전이 일어났음을 볼 수 있다. 이와 같은 모폴로지 결과로부터 액정고분자의 조성 변화에 따라 토오크가 극소를 보이는 이유를 유추하면 약 30 wt%까지는 미세섬유상으로 분산된 액정고분자와 PC수지간의 접착력 부족으로 인한 *interfacial slip*이 발생하면서 액정고분자가 윤활제 역할을 하지만, 이 이상의 함량이 첨가되면 응집이 일어나서 섬유상의 액정고분자 크기가 점차 증가하면서 토오크가 증가하는 것으로 해석된다.

4.2. 유변학적 특성

액정고분자는 유동에 의해 쉽게 미세섬유상을 형성하게 되고, 완화시간이 대단히 길기 때문에 전단력이 배제된 상태에서

도 미세섬유상의 형태를 계속 유지할 수 있는 독특한 성질을 지니고 있어 분자복합재료의 개발을 가능케 하고 있다. 따라서 분자복합재의 유동특성은 액정고분자의 물성과 밀접한 연관을 갖고 있으므로 우수한 물성을 갖는 분자복합재를 개발하기 위해서는 우선 액정고분자의 유변학적 특성에 관한 연구가 필수적으로 요구되고 있다[20-24]. 그러나 액정고분자의 유변학적 특성은 액정고분자가 갖는 이방성의 구조로 인하여 변칙적인

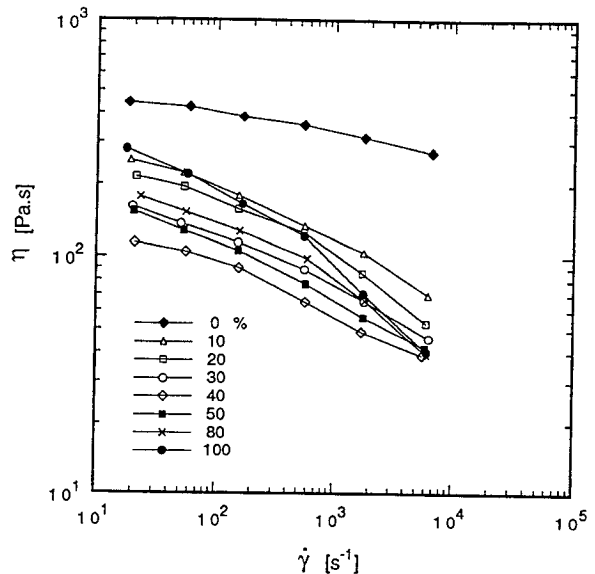


Fig. 8. Shear viscosity of TLCP/PC blends with various TLCP contents as a function of shear rate at 290°C.

거동을 보이므로 이에 관한 명확한 규명은 아직 이루어지지 않고 있다.

290°C에서의 액정고분자 함량에 따른 TLCP/PC 혼합계의 점도를 전단속도에 대해 Fig. 8에 도시하였는데, 전단속도의 전 영역에 걸쳐 PC수지는 액정고분자보다 항상 높은 점도를 보이고 있으며, 전단속도가 증가할수록 액정고분자와 PC수지의 점도비( $\mu_{TLCP}/\mu_{PC}$ )가 현저하게 감소하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 고분자 혼합계를 구성하는 각 성분의 점도비는 분산상이 기지재 내부에서 구형(droplet)의 입자로 존재하는지 아니면 섬유상(fibril)을 형성하는지를 판단하는 중요한 요소가 되고 있는데[28,29], 분산상과 기지재의 점도비가 대략 1보다 작으면 분산상이 쉽게 섬유상을 형성하게 되지만 점도비가 1보다 크면 분산상의 변형이 더욱 어렵게 되어 기지재 내부에서 구형의 입자로 존재하게 된다. 그러므로 분산상이 섬유상으로 쉽게 형성되기 위해서는 가능한 점도비가 작은 계를 선정하는 것이 필요한데, 본 연구에서 선정 한 계는 이에 잘 부합하고 있으며 전단속도가 증가할수록 액정고분자와 PC수지의 점도비( $\mu_{TLCP}/\mu_{PC}$ )가 현저하게 감소하고 있음에 미루어 액정고분자가 미세섬유상으로 쉽게 형성되기 위해서는 가능한 높은 전단속도장을 부가하는 것이 요구됨을 알 수 있다. 또 액정고분자의 함량에 따른 혼합계의 점도는 40 wt%까지는 오히려 액정고분자의 점도보다 낮은 값을 보이다가 액정고분자의 함량이 증가함에 따라 다시 증가하는 경향을 보이고 있는데 이는 PBT/Vectra 혼합계[30]에서도 이미 보고된 바 있다.

또 액정고분자가 섬유상으로 형성됨에 있어서의 전단속도의 영향을 가시적으로 조사하고자 30/70 wt%의 조성비를 갖는 TLCP/PC 혼합계를 대상으로 capillary 레오미터를 사용하여 각각 서로 다른 3개의 일정 전단속도장 하에서 얻은 시편들의 모폴로지를 Fig. 9에 비교하였는데, 16.08 s<sup>-1</sup>의 낮은 전단속도에서는 액정고분자 입자가 섬유상을 형성하지 못하고 구형으로 존재하고 있는 반면 160.08 s<sup>-1</sup> 이상의 높은 전단속도에서는 흐름 방향으로 섬유상을 형성하고 있음을 관찰할 수 있는 바,

액정고분자 입자가 섬유상으로 형성되기 위해서는 160.08 s<sup>-1</sup> 이상의 전단속도가 부가되어야 함을 알 수 있었다.

### 4.3. 기계적 특성 및 모폴로지

TLCP/PC 혼합계로 구성되는 분자복합재를 *in-situ* 상태로 개발하기 위하여 자체 제작한 슈트 다이와 SCD 다이를 사용하여 얻은 압출 슈트의 여러 부위에서 절편한 시편의 인장강도와 인장모듈러스를 Figs. 10과 11에 비교하였다. SCD 다이의 경우 인장강도와 인장모듈러스가 모두 슈트 다이에 비하여 흐름 방향으로 약간 저하하는 반면 횡단면 방향으로는 물성이 현저히 향상되고 있음에 미루어 미세섬유상으로 형성된 액정고분자의 배향이 보다 고르게 이루어졌을 것으로 볼 수 있

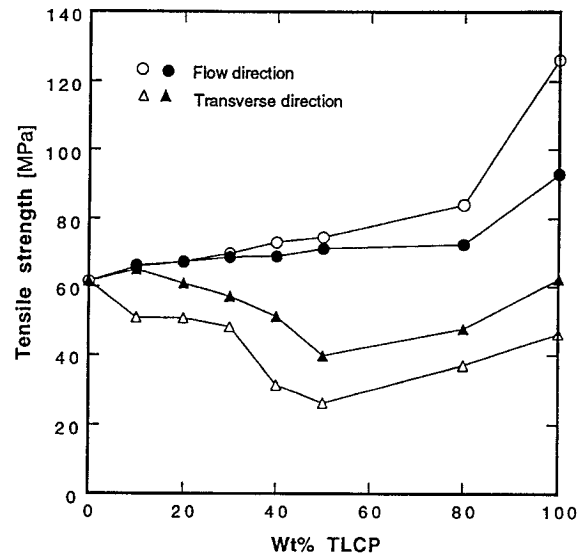


Fig. 10. Tensile strength in the flow and transverse directions as a function of TLCP contents for extruded sheet of TLCP/PC blends through traditional sheet die(open symbol) and SCD die(filled symbol).

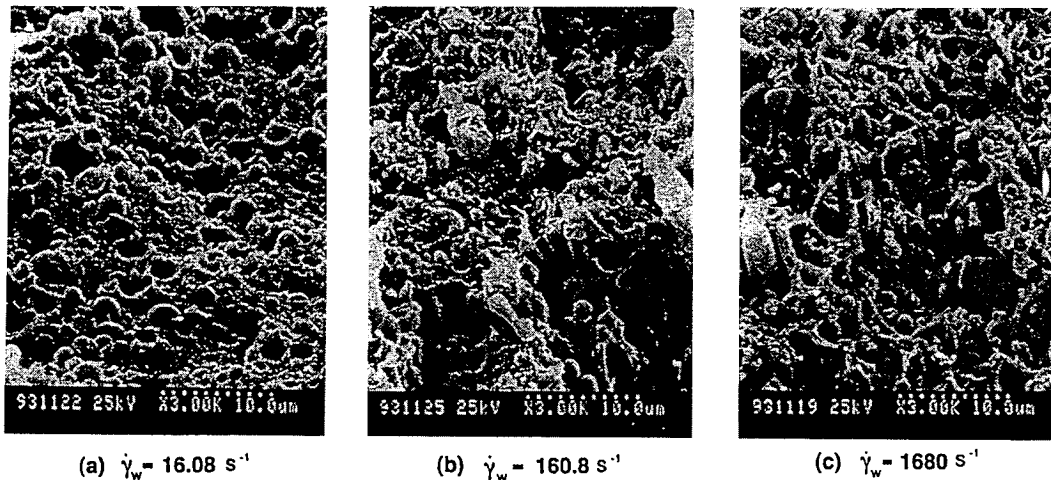


Fig. 9. Effect of shear rate on the morphology of TLCP/PC blend with a composition of 30/70 wt%.

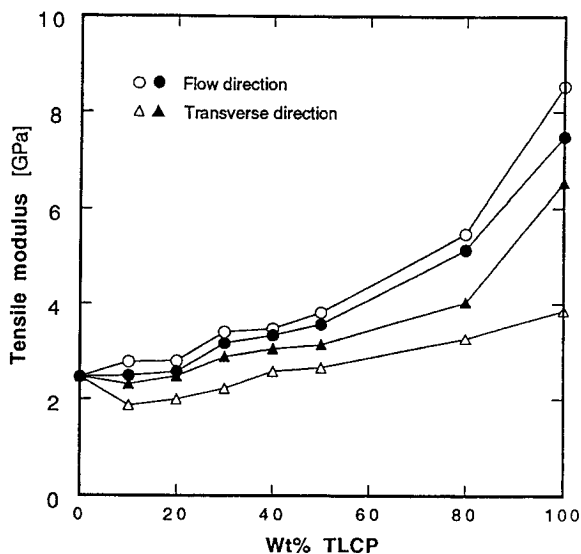


Fig. 11. Tensile modulus in the flow and transverse directions as a function of TLCP contents for extruded sheet of TLCP/PC blends through traditional sheet die (open symbol) and SCD die (filled symbol).

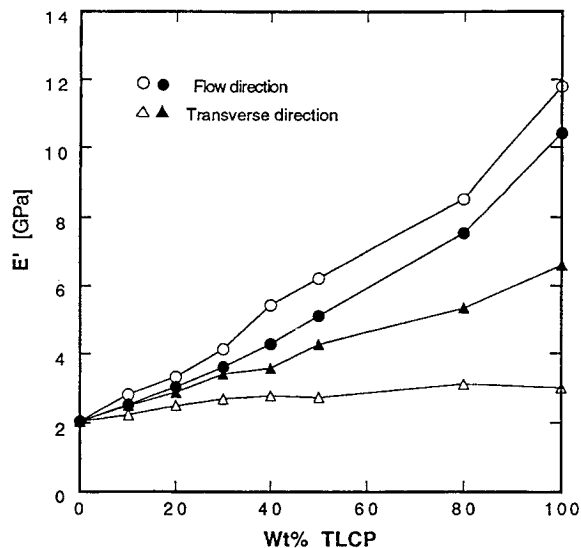


Fig. 12. Flexural storage modulus ( $E'$ ) modulus in the flow and transverse directions as a function of TLCP contents for extruded sheet of TLCP/PC blends through traditional sheet die (open symbol) and SCD die (filled symbol).

다. 특히 흐름 방향으로의 인장강도와 인장모듈러스는 두가지 유형의 다이 모두 액정고분자의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고는 있지만 rule of mixture로부터는 벗어나 낮은 값을 보이고 있다. 이는 미세섬유상으로 형성된 액정고분자가 상대적으로 낮은 점도로 인하여 다이 벽면 쪽으로 이동되어 부분적으로는 분산이 고르게 일어나지 않았으며 기지수지와 액정고분자간에는 접합성이 매우 낮음에 기인하는 결과로 해석된다. 한편 횡단면 방향으로의 인장강도는 SCD 다이를 사용하여 얻은 10 wt%의 시편을 제외하고는 모두 기지수지보다

오히려 떨어지는 결과를 보이고 인장모듈러스는 rule of mixture에서는 벗어나지만 액정고분자의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보인다. 한편 SCD 다이의 경우 인장모듈러스가 횡단면 방향으로 현저하게 증가하고 있음에 미루어 액정고분자가 미세섬유상으로 형성되었을 뿐만 아니라 횡단면 방향으로 배향되었음을 간접적으로 알 수 있다.

Fig. 12에는 슈트 다이와 SCD 다이를 사용하여 얻은 압출 슈트에서 흐름 방향과 횡단면 방향으로 절편한 시편의 굴곡 저장탄성율을 비교하였다. 슈트 다이를 사용하여 얻은 압출 시

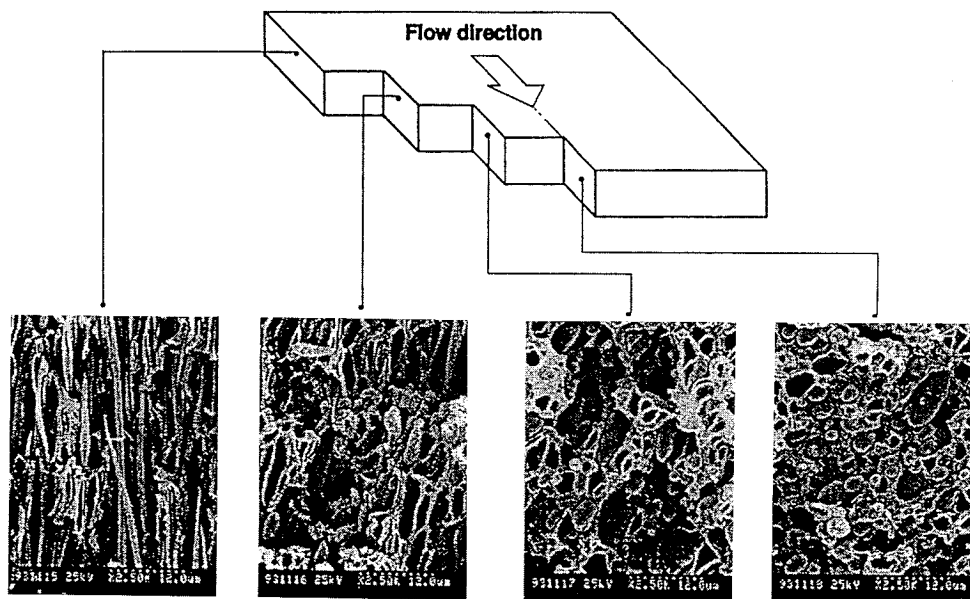


Fig. 13. SEM micrographs from wall to center of fractured surfaces for TLCP/PC=30/70 wt% sheet extruded at 290°C through traditional sheet die.



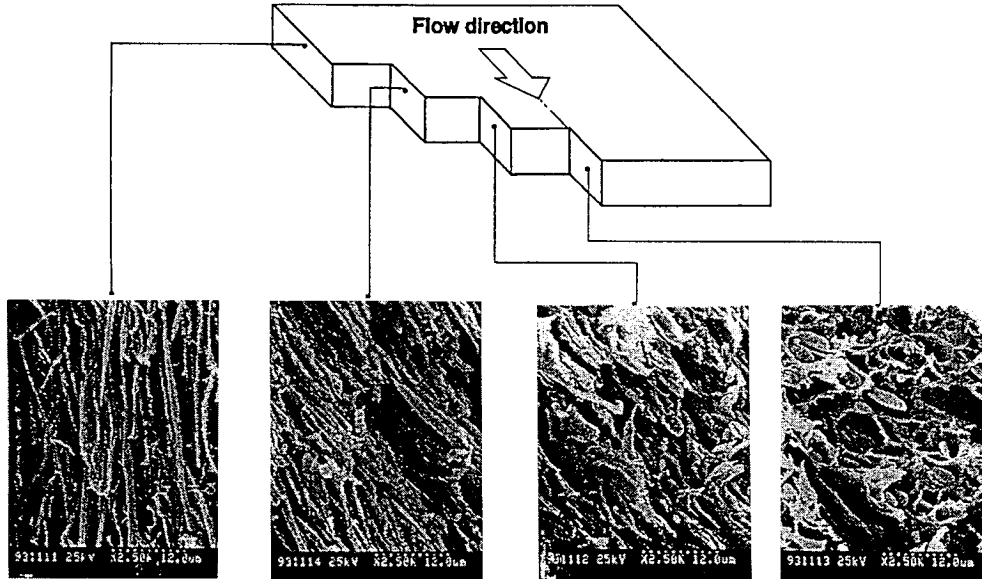


Fig. 14. SEM micrographs from wall to center of fractured surfaces for TLCP/PC=30/70 wt% sheet extruded at 290°C through SCD die.

편의 굴곡 탄성을 액정고분자의 함량이 증가함에 따라 흐름 방향으로는 거의 선형적으로 증가하지만 횡단면 방향으로는 물성 변화를 보이지 않고 있다. 한편 SCD 다이를 사용하여 얻은 압출 시편의 물성은 쉬트 다이와 비교할 때 흐름 방향으로는 약간의 저하를 보이지만 횡단면 방향으로는 현저히 증가하며 순수 액정고분자의 경우에는 굴곡 탄성율이 약 2-3배 정도 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 SCD 다이를 사용하여 얻은 각 시편의 굴곡 물성이 쉬트 다이로부터 얻은 시편의 굴곡 물성 사이에 존재하고 있음에 미루어 액정고분자가 미세섬유상으로 형성되었을 뿐만 아니라 비교적 고르게 배향되어 있을 것으로 유추할 수 있다. 또 DMA 실험 결과 액정고분자는 DSC 열분석 결과에서는 발견할 수 없었던 두개의 전이온도를 약 93°C와 160°C에서 볼 수 있는데, 이는 polyesteramide계의 액정고분자가 공중합체로 결합된 구조적인 결과에 기인하는 것으로 판단된다.

쉬트 다이 및 SCD 다이를 사용하여 얻은 압출 쉬트의 위치에 따라 기계적 물성이 차이를 보이게 되는 이유를 규명하기 확인하기 위하여 30/70 wt%의 조성비를 갖는 TLCP/PC 혼합계를 대상으로 모폴로지를 관찰함으로써 PC 기지재 내부에 존재하는 액정고분자 입자의 섬유상의 형성 여부와 그 배향 상태를 조사하였다. Fig. 13에서 보는 바와 같이 쉬트 다이의 경우 벽면 부근에서는 액정고분자가 미세섬유상을 형성하여 흐름 방향으로 배향되어 있지만 벽면에서부터 중심부 쪽으로 갈수록 미세섬유상이 점차 감소하며 중심부에서는 완전히 구형의 입자로 존재하고 있음을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 다이 벽면 부근에서는 벽면 전단력이 매우 크기 때문에 액정고분자가 미세섬유상으로 형성될 수 있을 정도의 충분한 전단력이 가해졌을 뿐만 아니라 단지 전단력만 작용하기 때문에 흐름 방향의 배향만 이루어졌지만, 벽면에서부터 중심부 쪽으로 갈수록 전단력의 크기가 작아져서 미세섬유상으로 형성될 만

큼 충분한 전단력을 받지 못하여 구형의 형상을 유지하고 있는 것으로 설명된다.

Fig. 14와 같이 SCD 다이의 경우는 다이 벽면 부근에서는 쉬트 다이와 마찬가지로 벽면 전단력의 작용으로 인하여 액정고분자가 미세섬유상으로 형성되어 단지 흐름 방향으로만 배향되어 있지만, SCD 다이의 대칭적 구조로 인해 전단력이 거의 작용하지 않는 중심부에서도 미세섬유상이 계속 존재하면서 횡단면 방향으로 서서히 배향되어 있음을 관찰할 수 있다. 따라서 수축과 확장이 동시에 연속적으로 일어나는 SCD 다이에서는 수축-확장 효과에 의한 연신력의 작용으로 중심부에서도 액정고분자가 미세섬유상으로 용이하게 형성될 수 있으며, 수축-확장이 연속적으로 일어나고 직각으로 회전되어 있어 형성된 미세섬유상이 유동에 수직인 횡단면 방향으로 서서히 배향되었을 것으로 생각된다.

### 5. 결 론

본 연구에서는 열방성 액정고분자/폴리카보네이트(TLCP/PC) 혼합계로 구성된 분자복합체를 필름이나 쉬트상으로 가공할 때 취약해지기 쉬운 횡단면 방향의 물성을 향상시키기 위하여, Simultaneous Convergent-Divergent (SCD) 다이를 설계 제작하고 *in-situ* 상태로 미세섬유상의 액정고분자의 배향을 제어하고자 하였다. 또 압출 실험을 수행하여 얻은 압출 쉬트의 구조-물성-가공의 상관관계를 조사함으로써 다이의 최적 설계에 대한 기초 자료를 마련하고자 하였다.

이상의 연구를 통하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 토오크와 토출량은 10 wt%의 소량의 액정고분자를 첨가하였음에도 현저한 감소 효과를 보이고 있으므로 액정고분자는 보강기능 외에도 가공특성을 개선하는데 큰 효과가 있어 가공조제(*processing aid*)로서의 가능성도 보여주고 있다.

2. DSC와 DMA 열분석 결과 액정고분자의 함량이 증가함에 따라 PC의 유리전이온도가 다소 감소하고 있음에 미루어 혼합계는 부분적으로 상용성을 갖는 것으로 볼 수 있다.

3. 액정고분자와 PC수지의 점도비는 전단속도가 증가함에 따라 더욱더 감소하므로 액정고분자가 미세섬유상을 형성하기 위해서는 가능한 높은 전단속도를 부가하는 것이 유리할 것으로 사료되며, 이는 모폴로지 분석 결과에서도 확인할 수 있었다. 또 액정고분자의 함량이 증가에 따라 급격한 점도 감소를 보인 후 40 wt% 이상이 되면 다시 점도가 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 압출 특성의 토오크의 변화와도 잘 부합하고 있다.

4. SCD 다이를 사용하여 얻은 압출 쉬트의 기계적 물성은 쉬트 다이보다 흐름방향으로는 약간 저하하지만 횡단면 방향으로는 현저히 향상됨을 알 수 있었다. 또 모폴로지 분석 결과 액정고분자의 미세섬유상이 쉬트 다이에서는 벽면 부근에서만 형성되어 흐름 방향으로만 배향되어 있는데 반하여 SCD 다이에서는 벽면 뿐만 아니라 중심부에서도 형성되어 있으며 중심부로 갈수록 횡단면 방향으로 서서히 배향되었음을 확인할 수 있었다.

이상의 결과를 종합하면 SCD 다이와 같이 다이 내부의 유로를 수축·확장시킴으로써 전단력 뿐만 아니라 연신력을 부여할 수 있도록 잘 설계한다면 *in-situ* 상태로 배향이 제어된 필름이나 쉬트상의 압출물을 얻을 수 있으며, 분자복합재의 다양한 용도 개발이 가능할 것으로 판단된다.

### 감 사

본 연구는 선도기술개발사업(G7과제)과 한국과학재단 특정기초연구비(과제번호: 94-0502-04-01-3)의 지원으로 이루어졌으며, 은사 이기준 교수(서울대학교 공과대학)의 화갑기념 특집호에 실리게 된 것을 기쁘게 생각합니다.

### 참고문헌

1. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410 (1987).
2. R. A. Weiss, W. Huh and L. Nicolais, in *High Modulus Polymers*, p.145, A. Z. Zachariades and R. S. Porter, eds., Marcel Dekker, New York 1988.
3. W. Brostow, *Polymer*, **31**, 979 (1990).

4. G. Crevecoeur and G. Groeninckx, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **99**, 1031 (1990).
5. V. G. Kulichikhin and N. A. Plate, *Polym. Sci., U.S.S.R.*, **33**, 1 (1991).
6. H. B. Chin and C. D. Han, *J. Rheol.*, **23**, 557 (1979).
7. M. Tsebrenko, N. Rezanera, and G. Vinnogradov, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 1023 (1980).
8. R. J. Amundsen, Master's thesis, The University of Michigan, Mich. 1990.
9. A. Kohli, N. Chung, and R. A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 573 (1989).
10. A. I. Isayev and M. J. Modic, *Polym. Compo.*, **8**, 158 (1987).
11. D. Beery, S. Kenig and A. Siegmann, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 451(1991).
12. L. A. Goettler, R. I. Leib, and A. J. Lambright, *Rubb. Chem. Technol.*, **52**, 838 (1979).
13. B. R. Bassett and A. F. Yee, *Polym. Compo.*, **11**, 10 (1990).
14. D. Dutta and R. A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 394 (1992).
15. C. M. Hsiung and M. Cakmak, *Intern. Polym. Processing*, **3**, 255 (1993).
16. A. Valenza, F.P. La Mantia, M. Paci, and P. L. Magagnini, *Intern. Polym. Processing*, **3**, 247 (1991).
17. L. Incarnato, M. R. Nobile, M. Frigione, O. Motta and D. Acierno, *Intern. Polym. Processing*, **3**, 191 (1993).
18. Hoechst-Celanese Co., Vectra B950 Safety Data Sheet (1991).
19. F. P. La Mantia and A. Valenza, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 625 (1989).
20. M. R. Nobile, M. R., Amendola, E., Nicolais, L., Acierno, D. and C. Carfagna, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 244 (1989).
21. A. D. Gotsis and D. G. Baird, *J. Rheol.*, **35**, 1191 (1986).
22. V. S. Volkov and V. G. Kulichikhin, *J. Rheol.* **34**, 281 (1990).
23. G. Crevecoeur and G. Groeninckx, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 532(1990).
24. F. P. La Mantia and A. Valenza, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **38**, 183 (1990).
25. S. Onogi and T. Asada, in *Rheology*, Vol. 1, ed G. Astarita, G. Marrucci and L. Nicholais, Plenum, New York 1980.
26. A. D. Gotsis and D. G. Baird, *J. Rheol.*, **35**, 1191 (1986).
27. T. De'Neve, and P. Navard, and M. Kleman, *J. Rheol.* **37**, 515 (1993).
28. A. M. Sukhadia, D. Done, and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 519 (1990).
29. K. Min, J. L. White, and J. F. Fellers, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1327 (1984).
30. F. P. La Mantia, Valenza, A., Magagnini, P. L. and M. Paci, *Rheol. Acta*, **28**, 417 (1989).