

Poly(ether imide)와 열방성 액정 고분자 블렌드의 물성

이현상 · 김병현 · 김우년^{*} · 현재천

고려대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 12월 5일 접수, 1996년 6월 14일 채택)

Physical Properties of Blends of Poly(ether imide) and a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer

Heon Sang Lee, Byung Hyun Kim, Woo Nyon Kim^{*} and Jae Chun Hyun

Department of Chemical Engineering, Korea University, Anam-Dong, Seoul 136-701, Korea
(Received 5 December 1995; accepted 14 June 1996)

요 약

Poly(ether imide)(PEI)와 열방성 액정 고분자(LCP)와의 블렌드의 열적 거동을 시차 주사 열분석기와 주사 전자 현미경을 이용하여 분석하였다. 측정된 유리 전이 온도(T_g)의 결과와 유리 전이 온도에서의 열용량의 증가(ΔC_p)의 결과로부터 액정 고분자가 PEI-rich 상(phase)에 녹아 들어가는 양이 PEI가 LCP-rich 상에 녹아 들어가는 양보다 많음을 알 수 있었다. 액정 고분자의 이방성을 고려한 격자이론(lattice theory)으로부터 액정 고분자와 PEI의 고분자-고분자간 상호 작용 계수(χ_{12})를 결정할 수 있었으며, 블렌드의 조성에 따라 320°C에서 0.179 ± 0.006 의 값을 가짐을 알 수 있었다. PEI-LCP 블렌드에서 LCP의 disorder된 정도(y/x_1)는 PEI의 무게분율이 많아질수록 증가함을 알 수 있었다.

Abstract—Blends of poly(ether imide)(PEI) and a thermotropic liquid crystalline polymer(LCP) prepared by screw extrusion have been investigated by differential scanning calorimetry(DSC) and scanning electron microscopy(SEM). From the measured glass transition temperature(T_g) and specific heat increment(ΔC_p) at the T_g , the LCP appears to dissolve more in the PEI-rich phase than does the PEI in the LCP-rich phase. The polymer-polymer interaction parameter(χ_{12}) and the degree of disorder(y/x_1) of LCP were investigated using the lattice theory in which the anisotropy of LCP was considered. The polymer-polymer interaction parameter(χ_{12}) was determined and found to be 0.179 ± 0.006 for the extruded blends at 320°C. Degree of disorder(y/x_1) of LCP in the conjugate phase increases with the increase of PEI weight fraction in the PEI-LCP blends.

Key words: Liquid Crystalline Polymer, Interaction Parameter, Glass Transition Temperature, Poly(ether imide)

1. 서 론

Poly(ether imide)(PEI)는 완전한 무정형 고분자이며, 내열성 및 내화학성이 우수한 엔지니어링 플라스틱으로서 내열성 및 내화학성이 요구되는 항공기의 재료 등으로 사용되고 있다[1]. Poly(ether imide)와 같은 유연한 고분자(flexible polymer)에 열방성 액정 고분자(thermotropic liquid crystalline polymer)(LCP)를 첨가하면 기계적 강도뿐만 아니라 가공성까지 향상될 수 있는 가능성 때문에 최근에는 poly(ether imide)[2-6], poly(ether ether ketone)[7], polysulfone[8, 9], 그리고 polycarbonate[10, 11] 등의 유연한 고분자와 액정고분자와의 블렌드에 관한 연구가 광범위하게 이루어지고 있다. Nobile 등[2, 3]은 poly(ether imide)와 액정고분자(LCP)와의 블렌드는 액정고분자가 섬유상 구조를 가지게 되므로 가공성이 향상된다고 보고하였다. Weiss 등[4]은 polystyrene에 액정고분자를 첨가하게 되면 기계적 강도와 가공성이 향상된다고 보고하였다. Bafna 등[5]은 유리 전이 온

도(T_g)와 주사 전자 현미경(SEM)의 결과로부터 PEI와 액정고분자는 부분적으로 상용성이 있다고 보고하였다.

고분자와 고분자의 블렌드에서 두 성분간의 Flory-Huggins 고분자-고분자간 상호 작용 계수(χ_{12})는 상용성뿐만 아니라 블렌드의 물리적 성질에 미치는 영향이 매우 크므로 이에 대한 연구는 블렌드의 물성에 관한 연구에서 상당히 중요하다. 상용성이 있는 고분자 블렌드의 Flory-Huggins 고분자-고분자간 상호 작용 계수(χ_{12})에 관하여서는 상당히 많은 고분자들에 대하여 보고되어져 있으며, melting point depression[12, 13], light scattering[14, 15], inverse gas chromatography[16, 17], 그리고 neutron scattering[18] 등의 실험방법에 의하여 연구되고 있다. 부분적으로 상용성이 있는 고분자 블렌드의 χ_{12} 는 Kim과 Burns[19-21]의 T_g method 등에 의하여 최근 활발히 연구되고 있다.

부분적으로 상용성이 있는 고분자 블렌드의 χ_{12} 는 임계값보다 큰 양의 값을 가지게 되는데 최근에는 양의 값을 가지는 χ_{12} 와 블렌드의

물리적 성질과의 관계에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. Yeung 등[22]은 블렌드의 표면장력(surface tension)(γ)과 χ_{12} 와의 관계를 연구하였다. Willett 등[23]은 용접된 고분자의 계면을 쪼개는 힘은 χ_{12} 에 반비례한다고 보고하였다. 부분적으로 상용성이 있는 고분자 블렌드에서는 블렌드의 계면에서 각 성분이 서로 침투해 들어가는 거리인 equilibrium thickness(d_e)를 정의할 수 있는데 Helfand와 Tagami[24]는 χ_{12} 와 equilibrium thickness와의 관계식을 제안하였다. Han과 Kim[25]은 상용성이 있는 블렌드에서의 χ_{12} 와 zero shear viscosity(η_0)와의 관계에 관하여 보고하였다.

액정고분자를 포함한 고분자 블렌드의 Flory-Huggins 고분자-고분자간 상호 작용 계수(χ_{12})에 관하여서는 Krause[26]가 solubility parameter방법을 이용하여 poly(butylene terephthalate)와 액정고분자와의 χ_{12} 를 구하였으며 Meuse와 Jaffe[27]는 Brinke[28]가 제안한 binary interaction 이론을 이용하여 액정고분자를 포함한 블렌드의 χ_{12} 를 결정하는 방법을 제안하였다. 그러나 이 방법은 Meuse와 Jaffe[27]가 지정한 바와 같이 액정고분자의 이방성(anisotropy)이 고려되지 않았기 때문에 이방성을 고려한 χ_{12} 에 관한 연구가 필요하여 본 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 Flory 그룹에 의하여 제안된 액정고분자의 이방성을 고려한 격자 이론(lattice theory)[29-36]을 액정고분자와 분자사슬이 유연한 고분자와의 블렌드에 적용하여 분배함수(configurational partition function)를 유도하였으며, 이로부터 Flory-Huggins 고분자-고분자간 상호 작용 계수(χ_{12})와 동일한 물리적 의미를 갖는 고분자-고분자간 상호 작용 계수(χ_{12})를 결정할 수 있는 식을 유도하였고 T_i method[19-21]를 이용하여 실험으로부터 결정된 각 상(each phase)의 조성으로부터 poly(ether imide)와 액정고분자의 χ_{12} 를 결정하였다. 또한 poly(ether imide)와 액정고분자와의 블렌드의 열적 거동을 시차 주사 열분석기(differential scanning calorimeter)를 이용하여 조사하였으며, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 블렌드의 단면을 관찰하였다.

2. 이 론

열방성 액정 고분자는 Flory[34]에 의하여 논의되었듯이 m 개의 유연한 연결 고리(flexible joint)로 연결된 막대형 분절(rigid-like segment)로 생각할 수 있다. 액정고분자와 유연한 고분자와의 블렌드는 빈자리(0), 액정고분자(1), 그리고 분자사슬이 유연한 고분자(2)로 구성된 가상의 삼성분계라고 가정할 수 있다. 본 연구에서는 Flory 그룹이 제안한 이방성을 고려한 격자이론(lattice theory)[29-36]을 이용하여 액정고분자와 유연한 고분자 블렌드의 배열분배함수(configurational partition function)를 다음과 같이 유도하였다.

$$Z_M = \frac{[n_T - n_1(mx_1 - my)]!}{(n_T - x_1 mn_1)! n_1! n_T^{n_1(my-1)}} \times \left[\frac{(n_T - x_1 mn_1)! Z_2^{n_2}}{(n_T - x_1 mn_1 - x_2 n_2)! n_2! n_T^{n_2(x_2-1)}} \right] \times [y^{2mn_1}] \quad (1)$$

여기서 $n_T = n_0 + n_1 mx_1 + n_2 x_2$ 이고, m 은 액정고분자의 flexible joint의 수이다. x_1 은 액정고분자를 구성하는 m 개의 flexible joint로 연결된 각각의 축비(axis ratio)이다. x_2 는 유연한 고분자의 전장(contour length)이다. 유연한 고분자의 반복단위의 몰당 부피는 1로 간주한다. y 는 disorientation factor이고 $y = x_1 \sin \phi$ 이다[29]. z_2 는 유연한 고분자의 내부(internal) 배열분배함수이다[33]. n_0 , n_1 , n_2 는 각각 빈자리, 액정고분자, 유연한 고분자의 몰수를 나타낸다. 또한 식 (1)에서 첫 번째 항

과 두 번째 항은 각각 액정고분자와 유연한 고분자의 combinatory 부분이다. 마지막항은 배향을 고려한 부분이다[29, 35]. 액정고분자가 배향을 하지 않아 유연한 고분자와 같게 되는 disorientation factor의 한계는 $y = x_1$ 이다[29, 35]. 액정고분자가 완전한 배향을 한 구조일 때 y 값은 1이 된다. 따라서 disorientation factor는 1에서 x_1 사이의 값을 가지게 된다. 빈 공간을 고려하면 고분자 블렌드의 자유부피(free volume)의 변화에 의한 항을 분배함수에 첨가할 수 있으나 액정고분자가 배향을 하지 않아 disorientation factor(y)가 x_1 의 값을 갖는다고 할 때($y = x_1$) Flory-Huggins 이론과 동일성을 부여하기 위하여 본 연구에서는 빈 공간을 무시하였다. 자유부피(free volume)를 무시함으로써 생기게 되는 이론상의 오차는 조성의존성 상호 작용 계수를 도입함으로써 상쇄될 수 있다고 Monte Carlo Simulations를 통해 1994년 증명된 바 있다[37]. 자유부피(free volume)를 무시하면 혼합엔트로피는 배열분배함수의 combinatory 부분과 orientational 부분으로부터 구할 수 있으며 잔유부분(residual properties)은 혼합엔탈피에서 나타난다고 생각할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Flory-Huggins 고분자-고분자간 상호 작용 계수(χ_{12})와 동일한 물리적 의미를 갖는 상호 작용 계수를 혼합엔탈피에서 정의하여 액정고분자와 분자사슬이 유연한 고분자와의 블렌드에서의 고분자-고분자간 상호 작용 계수를 구하고자 한다. 빈공간의 분율을 0으로 극한을 취했을 때, 식 (1)은 다음 식과 같이 간단하게 나타낼 수 있다.

$$Z_M = \frac{[n_2 x_2 + y mn_1]! y^{2mn_1} z_2^{n_2}}{n_1! n_2! (n_1 mx_1 + n_2 x_2)^{n_1(my-1) + n_2(x_2-1)}} \quad (2)$$

Stirling의 근사치를 이용하여 위 식을 다시 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\ln Z_M = n_1 \ln \left(\frac{v_1}{x_1 m} \right) + n_2 \ln \left(\frac{v_2}{x_2} \right) - (x_2 n_2 + my n_1) \ln \left(\frac{x_2 n_2 + my n_1}{x_1 mn_1 + x_2 n_2} \right) + n_2 (x_2 - 1 - \ln z_2) - n_1 (m \ln y^2 - my + 1) \quad (3)$$

또는

$$-\ln Z_M = n_1 \ln \left(\frac{v_1}{x_1 m} \right) + n_2 \ln \left(\frac{v_2}{x_2} \right) - n_T \left[1 - v_1 \left(1 - \frac{y}{x_1} \right) \right] \ln \left[1 - v_1 \left(1 - \frac{y}{x_1} \right) \right] + n_2 (x_2 - 1 - \ln z_2) - n_1 (m \ln y^2 - my + 1) \quad (4)$$

온도와 부피가 일정한 조건에서 식 (4)를 n_1 , n_2 로 각각 편미분하면 액정고분자의 부분몰혼합엔트로피와 유연한 고분자의 부분몰혼합엔트로피를 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\frac{\Delta S_1}{R} = \ln \left(\frac{v_1}{x_1 m} \right) + v_1 x_1 m \left(\frac{y}{x_1} - \frac{1}{x_1 m} \right) + v_2 x_1 m \left(1 - \frac{1}{x_2} \right) + 2m(1 - \ln y) \quad (5)$$

$$\frac{\Delta S_2}{R} = \ln \left(\frac{v_2}{x_2} \right) + v_1 x_2 \left(\frac{y}{x_1} - \frac{1}{x_1 m} \right) + v_2 (x_2 - 1) - x_2 \ln \left[1 - v_1 \left(1 - \frac{y}{x_1} \right) \right] - \ln z_2 \quad (6)$$

$\frac{\partial \ln Z_M}{\partial y}$ 를 0으로 취하면 다음과 같은 표현식을 얻을 수 있다[29].

$$\exp \left(\frac{-2}{y} \right) = 1 - v_1 \left(1 - \frac{y}{x_1} \right) \quad (7)$$

식 (7)을 식 (6)에 대입하면,

$$\frac{\overline{\Delta S_2}}{R} = \ln \left(\frac{v_2}{x_2} \right) + v_1 x_2 \left(\frac{y}{x_1} - \frac{1}{x_1 m} \right) + v_2 (x_2 - 1) + \frac{2x_2}{y} - \ln z_2 \quad (8)$$

식 (5)와 (8)로부터 y 가 x_1 와 같은 조건에서 등방상(isotropic phase)에 대한 부분몰혼합엔트로피를 구할 수 있으며 다음과 같다.

$$\frac{\overline{\Delta S_1}}{R} = \ln \left(\frac{v_1}{x_1 m} \right) + v_1 (x_1 m - 1) + v_2 x_1 m \left(1 - \frac{1}{x_2} \right) - 2m \ln x_1 \quad (9)$$

$$\frac{\Delta S_2}{R} = \ln \left(\frac{v_2}{x_2} \right) + v_1 x_2 \left(1 - \frac{1}{x_1 m} \right) + v_2 (x_2 - 1) - \ln z_2 \quad (10)$$

만약 자유부피(free volume)의 변화가 없다고 가정하면, 혼합엔트로피는 combinatory 부분과 배향부분으로부터 유도할 수 있다.

잔류(residual)부분은 혼합엔탈피로부터 유도된다. 액정고분자와 분자사슬이 유연한 고분자의 conjugate phase에서 액정고분자가 배향을 하고 있다고 하더라도 액정고분자의 배향에 의한 영향은 평형 상태에서는 겉보기 부피분율(apparent volume fraction)의 변화로 나타나게 된다. 따라서 평형상태에서의 혼합엔탈피는 Flory-Huggins 고분자-고분자간 상호 작용 계수와 동일한 물리적 의미를 갖는 상호 작용 계수를 정의하여 다음과 같이 나타낼 수 있다[38, 39].

$$\Delta H = \chi_{12} v_1 v_2 (x_1 m n_1 + x_2 n_2) RT \quad (11)$$

여기서 χ_{12} 는 유연한 고분자와 액정고분자의 고분자 고분자 상호 작용 계수이다. v_1 와 v_2 는 각각 성분 1과 2의 부피 분율이고 n_1 와 n_2 는 성분 1과 2의 몰수이다. 혼합부분몰엔탈피는 식 (11)의 각 성분(component)에 대한 편미분값으로부터 얻어진다.

$$\Delta \bar{H}_1 = x_1 m \chi_{12} v_2^2 RT \quad (12)$$

$$\Delta \bar{H}_2 = x_2 \chi_{12} v_1^2 RT \quad (13)$$

식 (5), (8), (12) 그리고 (13)을 이용하여 이방상(anisotropic phase)의 화학 포텐셜을 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{(\mu_1 - \mu_1^0)}{RT} = & \ln \left(\frac{v_1}{x_1 m} \right) + v_1 x_1 m \left(\frac{y}{x_1} - \frac{1}{x_1 m} \right) \\ & + v_2 x_1 m \left(1 - \frac{1}{x_2} \right) + 2m(1 - \ln y) + x_1 m \chi_{12} v_2^2 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{(\mu_2 - \mu_2^0)}{RT} = & \ln \left(\frac{v_2}{x_2} \right) + v_1 x_2 \left(\frac{y}{x_1} - \frac{1}{x_1 m} \right) + v_2 (x_2 - 1) + \frac{2x_2}{y} \\ & - \ln z_2 + x_2 \chi_{12} v_1^2 \end{aligned} \quad (15)$$

식 (14)와 (15)에서 액정고분자의 이방성(anisotropy)을 무시하면 Flory-Huggins 이론과 동일한 결론을 얻을 수 있음을 예상할 수 있으며 이는 본 연구의 결과 및 고찰 부분에서 논의할 예정이다. 위와 유사하게 식 (9), (10), (12) 그리고 (13)을 이용하여 등방상(isotropic phase)에 대하여 화학 포텐셜을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{(\mu_1 - \mu_1^0)}{RT} = & \ln \left(\frac{v_1}{x_1 m} \right) + v_1 (x_1 m - 1) + v_2 x_1 m \left(1 - \frac{1}{x_2} \right) \\ & - 2m \ln x_1 + x_1 m \chi_{12} v_2^2 \end{aligned} \quad (16)$$

$$\frac{(\mu_2 - \mu_2^0)}{RT} = \ln \left(\frac{v_2}{x_2} \right) + v_1 x_2 \left(1 - \frac{1}{x_1 m} \right) + v_2 (x_2 - 1)$$

$$- \ln z_2 + x_2 \chi_{12} v_1^2 \quad (17)$$

평형상태에서 각 성분의 화학 포텐셜은 두 개의 상에서 같아야만 한다. 이방상(anisotropic)은 single prime으로 표현하였고 등방상(isotropic phase)는 double prime으로 표현하였다. 따라서 액정고분자 성분에 대하여 다음과 같이 나타낼 수가 있다.

$$\Delta \mu_1' = \Delta \mu_1''$$

그러면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} & \ln \left(\frac{v_1'}{v_1''} \right) + v_1' x_1 m \left(\frac{y}{x_1} - \frac{1}{x_1 m} \right) - v_1'' (x_1 m - 1) \\ & + x_1 m \left(1 - \frac{1}{x_2} \right) (v_2' - v_2'') + 2m \left[1 + \ln \left(\frac{x_1}{y} \right) \right] \\ & + x_1 m \chi_{12} (v_2'^2 - v_2''^2) = 0 \end{aligned} \quad (18)$$

유사하게 유연한 고분자 성분에 대하여도 다음과 같이 나타낼 수가 있다.

$$\Delta \mu_2' = \Delta \mu_2''$$

$$\begin{aligned} & \ln \left(\frac{v_2'}{v_2''} \right) + v_1' x_2 \left(\frac{y}{x_1} - \frac{1}{x_1 m} \right) - v_1'' x_2 \left(1 - \frac{1}{x_1 m} \right) \\ & + (x_2 - 1)(v_2' - v_2'') + \frac{2x_2}{y} + x_2 \chi_{12} (v_1'^2 - v_1''^2) = 0 \end{aligned} \quad (19)$$

여기서 실험적으로 두 상의 부피분율이 구해진다면 고분자-고분자 상호 작용 계수(χ_{12})와 degree of disorder(y/x_1)는 평형상태에서 식 (7), (18) 그리고 (19)에 의하여 계산되어질 수 있다[40].

고분자-고분자간 상호 작용 계수(χ_{12})의 임계값은 앞에서 유도한 화학 포텐셜의 binodal과 spinodal이 만나는 점에서부터 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$(\chi_{12}) = \frac{1}{2} (x_1 m^{-1/2} + x_2^{1/2})^2 \quad (20)$$

식 (20)에서 보면 액정고분자(LCP)와 분자사슬이 유연한 고분자(flexible polymer)의 임계상호 작용 계수[(χ_{12})]는 고분자의 중합도(degree of polymerization)만의 함수임을 볼 수 있으며 이는 Scott과 Tompa [38, 39]가 결정한 분자사슬이 유연한 고분자와 유연한 고분자와의 블렌드에서 임계상호 작용 계수와 동일한 형태임을 알 수 있다.

3. 실험

3-1. 고분자 시료

본 연구에서 사용한 고분자 시료는 상업화된 제품을 구입하였다. Poly(ether imide)(PEI)는 미국의 General Electric사에서 구입하였으며 상품명은 Ultem 1000이다. 열방성 액정고분자(LCP)는 일본 Unitika사의 Rodrun 5000을 사용하였다. Rodrun 5000은 20몰%의 poly(ethylene terephthalate)와 80몰%의 p-hydroxy benzoic acid와의 랜덤 공중합체이다. 본 연구에서 사용한 고분자 시료의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다.

3-2. 블렌드

블렌드는 액정 고분자의 조성을 0.1에서 0.9까지 0.1씩 증가시켜 용융 압출하여 제조하였다. 블렌드를 하기 전에 모든 시료를 진공 오븐에서 120°C에서 24시간 동안 건조하였으며 블렌드는 스크류의 종횡비(L/D)가 24:1이고 지름이 20mm인 스크류 압출기를 이용하

Table 1. Characteristics of polymer samples used in PEI-LCP blends

Samples	\bar{M}_n	ρ^a	$T_g^b(^{\circ}\text{C})$	$\Delta C_p^b(\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1})$	$T_m^b(^{\circ}\text{C})$
PEI	12,000 ^c	1.27	218.1	0.241	-
LCP	19,500 ^d	1.41	70.2	0.036	281.7

^aMeasured in our laboratory by specific gravity chain balance. ^bMeasured in our laboratory by DSC. ^cData from reference 41. ^dData from reference 10.

여 제조하였다. 다이(die)는 종횡비(L/D)가 20:1이고 지름이 2 mm 인 원형 다이를 사용하였고, 배럴 영역의 온도는 310-325°C로 유지하였으며, 다이의 온도는 295°C로 하였다.

3-3. 열분석

모든 시료의 열분석은 Perkin-Elmer 회사의 시차 주사 열분석기(differential scanning calorimeter), 모델 DSC-7를 사용하였다. 온도의 검정은 인듐($T_m=156.6^{\circ}\text{C}$, $\Delta H=28.5\text{ J/g}$)을 사용하였다. 블렌드 시료의 크기는 5-15 mg으로 하였으며 질소분위기에서 실험하였다. 승온속도는 20 K/min으로 하여 25°C에서 320°C까지 승온한 후에 320 K/min의 냉각속도로 25°C까지 냉각하고 다시 승온속도를 20 K/min으로 하여 320°C까지 승온하는 과정을 3번 반복하였다. 모든 유리 전이 온도는 중간점법(midpoint method)에 의하여 측정되었으며 녹는점은 최대 피크의 값을 취하였다. 본 연구에서 측정된 유리 전이 온도는 접선의 선택에 따라 $\pm 0.5\text{ K}$ 의 오차가 있었으며 T_g 에서의 열용량 증가분(specific heat increment)(ΔC_p)은 $0.02\text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 의 오차가 있었다.

3-4. 주사전자현미경

주사전자현미경(SEM)으로는 압출기에서 나온 extrudate를 액체 질소로 냉각하여 절단한 후 그 단면을 500 Å으로 금박하여 20 kV의 가속전압으로 조사하였다. 이 실험에 이용한 주사전자현미경의 모델은 Cambridge 250-MK3이다.

3-5. Capillary 레오미터

유변학적 특성은 Instron 회사의 capillary 레오미터 모델 3211을 이용하여 320°C에서 측정하였다. Capillary의 직경은 0.762 mm 그리고 종횡비(L/D)는 33.3을 사용하였다. 전단속도의 범위는 10^1 - 10^4 sec^{-1} 이었으며, 점도와 전단속도와의 관계를 구하기 위하여 Rabinowitch 식을 사용하였다. 시료의 열적 평형을 유지하기 위하여 배럴에서 시료를 10분간 방치한 후에 전단점도를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. PEI-LCP 블렌드의 T_g

Fig. 1과 2에서와 같이 DSC를 이용하여 PEI-LCP 블렌드에서 두 개의 유리 전이 온도(T_g)가 측정되었는데, Fig. 1에는 PEI의 T_g 를 나타내었으며, Fig. 2에는 LCP의 T_g 를 나타내었다. Fig. 1에서 보면 PEI-LCP 블렌드에서 PEI의 유리 전이 온도는 LCP가 첨가됨에 따라 약 3-8 K 감소함을 볼 수 있다. Fig. 2에서 보면 PEI-LCP 블렌드에서 LCP의 유리 전이 온도는 PEI가 첨가됨에 따라 약 1-2 K 증가함을 볼 수 있다. Fig. 1과 2로부터 PEI의 유리 전이 온도 감소가 LCP의 유리 전이 온도 증가보다 더 크게 나타남을 볼 수 있다. 이 결과는 LCP가 PEI-rich 상에 녹아 들어가는 양이 PEI가 LCP-rich 상에 녹아 들어가는 양보다 더 많기 때문이라고 설명할 수 있다[19-21]. PEI-rich 상과 LCP-rich 상에 각각 존재하고 있는 PEI와 LCP의 겉보기 무계분율(apparent weight fraction)은 조성과 유리 전이 온도와의 관계식인 Fox식으로부터 계산할 수 있다. 즉,

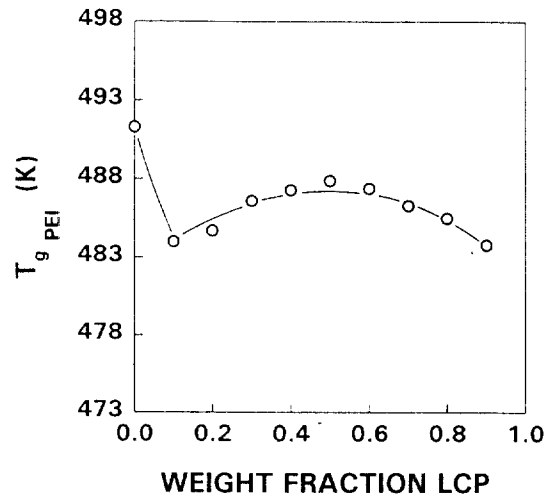


Fig. 1. Effect of blend compositions on the T_g of PEI in PEI-LCP blends.

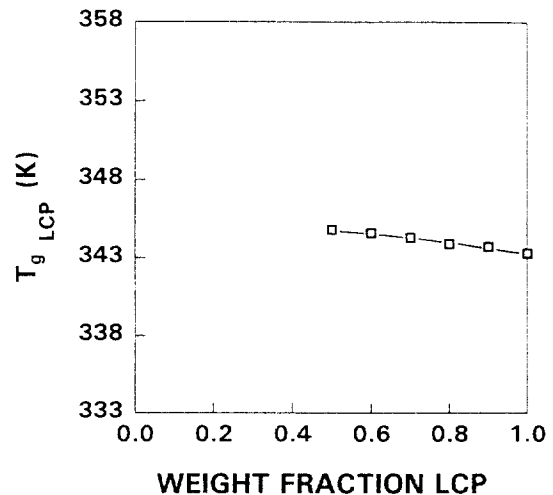


Fig. 2. Effect of blend compositions on the T_g of LCP in PEI-LCP blends.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (21)$$

식 (21)을 다시 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있다[20].

$$w_1' = \frac{T_{g1}(T_{g1,h} - T_{g2})}{T_{g1,h}(T_{g1} - T_{g2})} \quad (22)$$

여기서 w_1' 은 고분자 1-rich 상에 녹아있는 고분자 1의 겉보기 무계분율이고, $T_{g1,h}$ 는 블렌드에서 측정된 고분자 1의 유리 전이 온도, 그리고 T_{g1} 과 T_{g2} 는 각각 순수한 고분자 1과 2의 유리 전이 온도이다. 식 (22)에 DSC로 측정된 $T_g(\text{PEI})$ 와 $T_g(\text{LCP})$ 를 대입하면 PEI-rich 상에서의 PEI와 LCP의 겉보기 무계분율과 LCP-rich 상에서의 PEI와 LCP의 겉보기 무계분율을 계산할 수 있다. 겉보기 무계분율을 고분자의 밀도로 나누어 주면 겉보기 부피분율을 구할 수 있다. PEI-LCP 블렌드에서 측정된 유리 전이 온도로부터 식 (22)를 이용하여 계산한 각 상(each phase)의 무계분율과 부피분율을 Table 2와 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보면 PEI-rich 상에 녹아있는 LCP의 양(w_1')이 LCP-rich 상에 녹아있는 PEI의 양(w_2')보다 많음을 정량적으

Table 2. Apparent weight fractions(w) and apparent volume fractions(v) of PEI and LCP components in the PEI-rich phase and the LCP-rich phase

Blend ^a	$T_{g2,b}(K)$	$T_{g1,b}(K)$	w_1''	w_2''	v_1''	v_2''
0.0	491.3	-	0.0000	-	0.0000	-
0.1	484.0	-	0.0350	-	0.0316	-
0.2	484.7	-	0.0316	-	0.0285	-
0.3	486.6	-	0.0224	-	0.0202	-
0.4	487.3	-	0.0190	-	0.0174	-
0.5	487.9	344.8	0.0162	0.0144	0.0146	0.0160
0.6	487.4	344.6	0.0186	0.0125	0.0167	0.0139
0.7	486.3	344.3	0.0238	0.0096	0.0215	0.0107
0.8	485.5	343.9	0.0277	0.0058	0.0250	0.0064
0.9	483.8	343.7	0.0360	0.0039	0.0325	0.0043
1.0	-	343.3	1.000	1.0000	-	1.000

^aBlend composition given as overall weight fraction LCP in the PEI-LCP blend. ^bSingle prime and double prime denote LCP-rich phase and PEI-rich phase, respectively, and subscripts 1 and 2 denote LCP and PEI components, respectively. Weight fractions are calculated from Eq. (22). $w_2'=1-w_1'$ and $w_2''=1-w_1''$. $v_2'=1-v_1'$ and $v_2''=1-v_1''$.

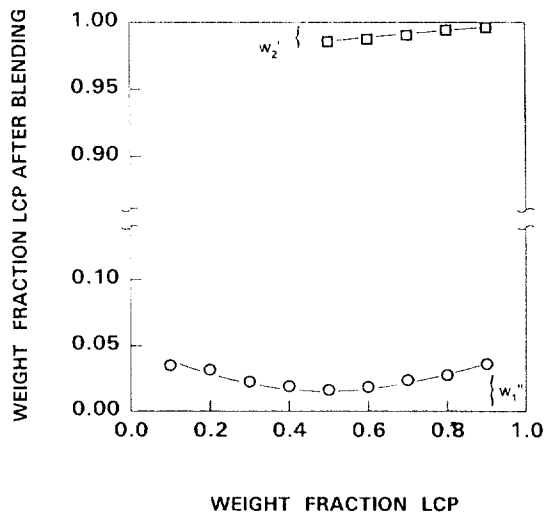


Fig. 3. Phase composition diagram of PEI-LCP blends. w_1'' is the weight fraction of LCP in PEI-rich phase. w_2' is the weight fraction of PEI in LCP-rich phase.

로 확인할 수 있다.

블렌드에서 국부 평형(local equilibrium)은 매우 빨리 일어나기 때문에 제조한 블렌드는 평형이거나 거의 평형에 도달했다고 가정할 수 있다[22]. 제조한 블렌드에서 PEI-rich 상과 LCP-rich 상의 유리 전이 온도의 결과로부터 구한 겉보기 부피분율을 식 (7), (18), 그리고 (19)에 대입하여 PEI와 LCP의 고분자-고분자간 상호 작용 계수(χ_{12})와 블렌드에서 LCP의 degree of disorder(y/x_1)를 결정할 수 있다.

4-2. PEI-LCP 블렌드의 T_g 에서의 열용량 증가(ΔC_p)

Fig. 4에는 PEI-LCP 블렌드에서 PEI의 ΔC_p 를 블렌드 조성에 따라 나타내었으며, Fig. 5에는 블렌드에서 LCP의 ΔC_p 를 블렌드 조성에 따라 나타내었다. Fig. 4에서 보면 LCP가 첨가됨에 따라 PEI의 ΔC_p 는 감소하는 것으로 나타나는데, 이는 소량의 PEI가 LCP-rich 상에 용해되었기 때문이라고 해석할 수 있다[19-21]. Fig. 4에서 보면 PEI가 첨가됨에 따라 LCP의 ΔC_p 는 감소하는 것으로 나타난다. 이 역시 소량의 LCP가 PEI-rich 상에 용해되었기 때문이라고 해석할 수 있

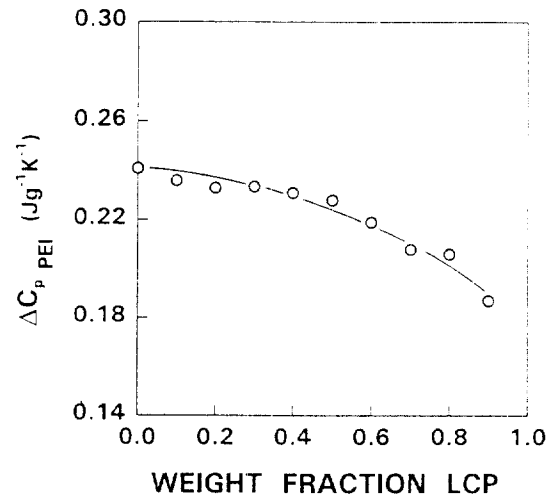


Fig. 4. Specific heat increment(ΔC_p) at the T_g of PEI in PEI-LCP blends.

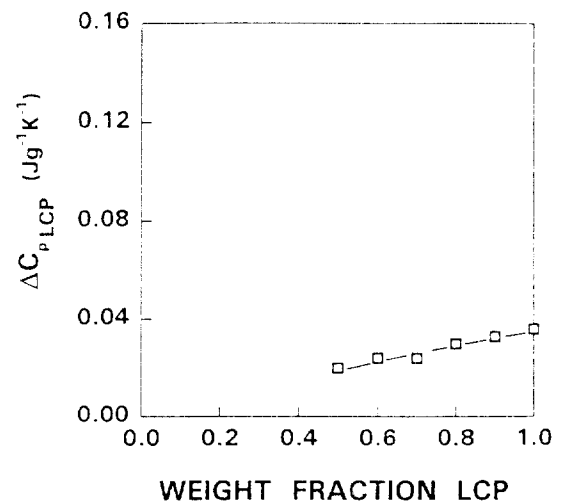


Fig. 5. Specific heat increment(ΔC_p) at the T_g of LCP in PEI-LCP blends.

다[19-21]. PEI-LCP 블렌드에서 PEI와 LCP의 T_g 와 ΔC_p 의 결과로부터 PEI와 LCP는 각 상(phase)에 서로 녹아 들어가는 것을 확인할 수 있으며, 특히 Fig.3에서 보면 LCP가 PEI-rich 상에 녹아 들어가는 양이 PEI가 LCP-rich 상에 녹아 들어가는 양보다 많음을 알 수 있다.

4-3. PEI-LCP 블렌드의 상호 작용 계수(χ_{12})

PEI-LCP 블렌드에서 PEI와 LCP의 T_g 의 결과로부터 계산한 각 상의 조성을 식 (7), (18) 그리고 (19)에 대입하여 PEI와 LCP와의 상호 작용 계수(χ_{12})와 degree of disorder(y/x_1)를 결정하여 Table 3에 나타내었다. 계산시 PEI의 전체길이(contour length)(x_1)와 LCP의 전체길이(x_2)는 다음의 관계식을 이용하였다[19].

$$\frac{x_1 m}{x_2} = \frac{\overline{M}_n / \rho_1}{\overline{M}_n / \rho_2} = \frac{V_1}{V_2} \quad (23)$$

여기에서 \overline{M}_n 은 고분자의 수평균 분자량이고 ρ 는 고분자의 밀도이다. V_1 과 V_2 는 각각 LCP와 PEI의 몰 부피이다. 격자 site의 부피는 임의로 결정될 수 있으나 한 성분에 대하여 격자 site의 부피를 결정하면 다른 성분에 대하여서도 같은 크기의 격자 site의 부피를 사용

Table 3. Degree of disorder(y/x_1) of LCP and the polymer-polymer interaction parameter(χ_{12}) in PEI-LCP blends

Blend ^a	v_2^{ph}	v_1^{ph}	y'	y/x_1'	χ_{12}'
0.5	0.9854	0.9840	10.16	0.82	0.175
0.6	0.9833	0.9861	8.82	0.79	0.176
0.7	0.9785	0.9893	7.22	0.76	0.176
0.8	0.9750	0.9936	5.87	0.71	0.183
0.9	0.9675	0.9957	5.07	0.67	0.185

^aBlend composition given as overall weight fraction LCP in the PEI-LCP blend. ^bVolume fractions(v) were obtained from the weight fractions divided by densities of each component. Single prime and double prime denote LCP-rich phase and PEI-rich phase, respectively, and subscript 1 and 2 denote LCP and PEI component, respectively. ^cAll y/x_1 and χ_{12} values were calculated from Eqs. (7), (18), and (19).

Table 4. Polymer-polymer interaction parameter(χ_{12}) of the PC-PMMA blends and the PC-PEI blends

Blend ^a	PC/PMMA		PC/PEI	
	χ_{12}^a	χ_{12}^b	χ_{12}^a	χ_{12}^b
8/2	0.036	0.034	0.267	0.267
7/3	0.036	0.035	0.261	0.261
6/4	0.038	0.039	0.268	0.269
5/5	0.040	0.041	0.249	0.253
4/6	0.040	0.045	0.210	0.213

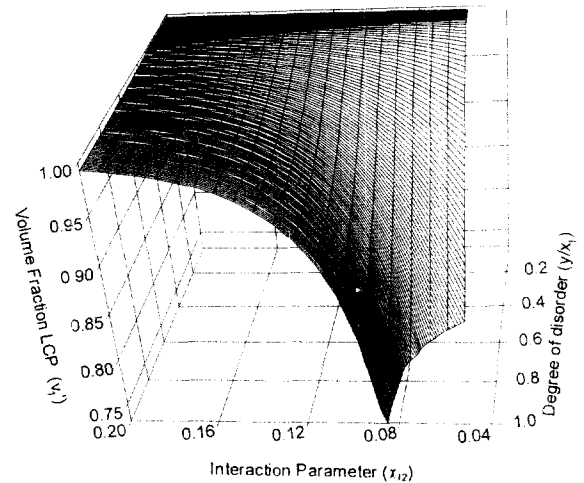
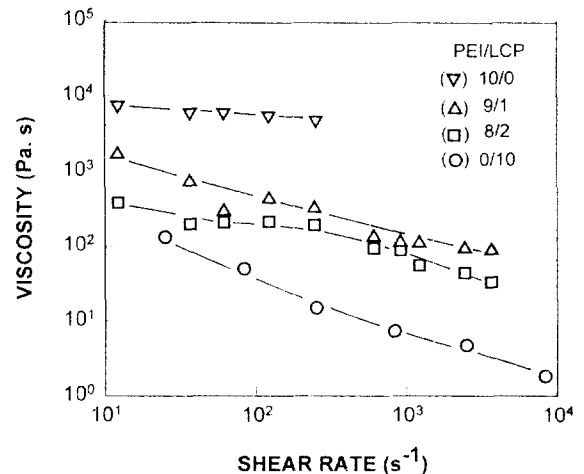
^aAll χ_{12} values comes from ref. 19. ^bAll χ_{12} values comes from ref. 21.

^cAll χ_{12} values are calculated from Eqs. (18) and (19), when $y=x_1$.

하여야 한다[19]. 본 연구에서는 PEI의 반복단위(repeating unit)를 격자 site의 부피로 사용하였다. χ_{12} 와 y/x_1 는 측정된 Table 2의 부피 분율로부터 계산하였다. PEI와 LCP에 대하여 $x_1m=30.1$ 그리고 $x_2=20.3$ 의 값을 사용하였다. Table 3에 나타난 PEI-LCP 블렌드의 χ_{12} 를 보면, PEI/LCP 1/9 블렌드에서 0.185의 값을 나타내었으며 PEI/LCP 5/5 블렌드에서 0.175의 값을 나타내었다. 이로부터 PEI-LCP 블렌드의 χ_{12} 는 320°C에서 0.179 ± 0.006 임을 알 수 있다. Table 3에서 보면 PEI-LCP 블렌드에서 LCP의 degree of disorder(y/x_1)를 블렌드 조성에 따라 나타내었는데 PEI가 많이 포함된 블렌드에서 LCP의 degree of disorder는 커짐을 알 수 있다. 이는 PEI가 LCP의 배향을 방해하는 역할을 하는 것으로 생각할 수 있다[42].

앞에서 유도한 식 (18)과 (19)에서 LCP의 이방성을 무시하면 분자사슬이 유연한 고분자로 간주할 수 있는데, 이 경우 분자사슬이 유연한 고분자와 유연한 고분자와의 블렌드에 적용할 수 있는지 여부를 조사하기 위하여 polycarbonate(PC)와 poly(methyl methacrylate)(PMMA)의 블렌드[19]와 polycarbonate(PC)와 poly(ether imide)(PEI)의 블렌드[21]에 대하여 적용하여 보았다. Table 4에서 PC-PMMA 블렌드에서 ref. 19의 식을 이용하여 구한 Flory-Huggins 고분자-고분자간 상호 작용 계수(χ_{12})와 본 연구의 식을 이용하여 계산한 χ_{12} 값이 거의 일치함을 알 수 있다. 또한 PC-PEI 블렌드에서도 유사한 결과를 나타냄을 Table 4에서 볼 수 있다. 이 결과로부터 식 (18)과 (19)는 LCP의 이방성을 무시하면 Flory-Huggins 식과 동일한 결론을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 6에는 식 (7), (18), 그리고 (19)를 이용한 수치모사 결과를 나타내었다. LCP의 전체길이(x_1m)와 분자사슬이 유연한 고분자(flexible polymer)의 길이(x_2)는 각각 25로 가정하였으며, PEI-rich 상에서의 PEI의 부피분율과 LCP-rich 상에서 LCP의 부피분율은 같다고 가정하여 계산하였다. Fig. 6에서 보면 LCP-rich 상에 녹아있는 LCP의 양(v_1')이 많을수록 χ_{12} 는 증가함을 나타내었으며, v_1' 이 증가할수록

**Fig. 6. Model calculation of polymer-polymer interaction parameter (χ_{12}) with degree of disorder(y/x_1) and apparent volume fraction.****Fig. 7. Capillary viscosity data for PEI-LCP blends: L/D=33.3, 320 °C.**

PEI-LCP 블렌드에서 LCP의 degree of disorder는 감소함을 나타내었다. Fig. 6의 결과로부터 분자사슬이 유연한 고분자(flexible polymer)는 LCP의 배향을 방해하는 역할을 함을 알 수 있다.

4.4. 모폴로지와 용융점도

본 연구에서는 PEI-LCP 블렌드의 모폴로지와 용융점도와의 관계를 조사하기 위하여 모세관 레오미터를 이용하여 용융점도를 측정하였으며 이를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보면 LCP가 10와 20 wt% 첨가됨에 따라서 PEI의 용융점도가 감소됨을 알 수 있다. 이와 같은 점도 감소현상은 여러 연구자들에 의해서도 밝혀진 바 있다[2-3, 43]. 이와 같이 소량의 LCP를 첨가하여 PEI의 가공성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 또한 PEI의 용융점도 감소의 폭은 전단율이 높은 곳($\dot{\gamma}=10^3 \text{ sec}^{-1}$ 부근)에서 더 커짐을 Fig. 7에서 볼 수 있는데 이는 높은 전단율에서 LCP가 섬유상 구조를 형성하기 때문이라고 설명할 수 있다. 높은 전단율에서 LCP가 섬유상 구조를 형성하는지 여부를 확인하기 위하여 본 연구에서는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 블렌드의 단면을 관찰하였다. Fig. 8은 전단율이 3,200 s^{-1} 일

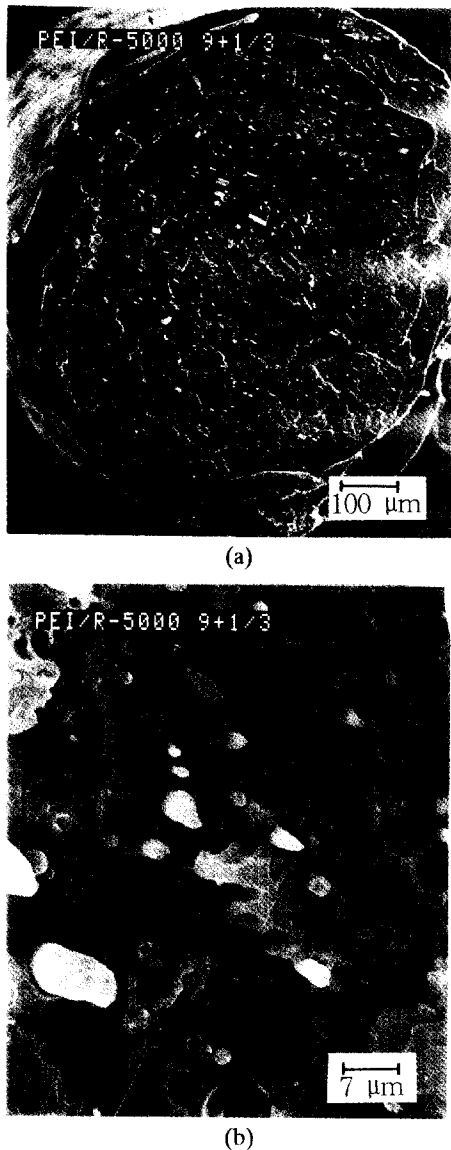


Fig. 8. Scanning electron micrographs obtained from cryogenically fractured cross-section surfaces of PEI-LCP(9/1) blends extruded from capillary rheometer at $\dot{\gamma}=3,200 \text{ s}^{-1}$: (a) $\times 100$, (b) $\times 2000$.

때 capillary 레오미터에서 유출된 블렌드 시료의 단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. Fig. 8-(a)는 PEI-LCP(9/1) 블렌드의 단면을 100배 확대한 사진이며, Fig. 8-(b)는 PEI-LCP(9/1) 블렌드의 단면을 2,000배 확대한 사진으로서 PEI-LCP 블렌드에서 PEI와 LCP의 상분리를 관찰할 수 있으며, LCP는 섬유상 구조를 하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이와 같이 소량의 LCP가 섬유상 구조를 나타내어 블렌드에서 용융점도를 감소시키는 결과는 poly(phenylene sulfide)-LCP 블렌드 [43]에 대해서도 보고된 바 있으며 poly(ethylene terephthalate)-LCP 블렌드 [44, 45]와 polycarbonate, poly(butylene terephthalate), 그리고 nylon-6와 LCP와의 블렌드 [46] 등에 대하여 모폴로지 및 점도의와의 관계에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

5. 결 론

PEI-LCP 블렌드에서 두 개의 유리 전이 온도(T_g)가 측정되었으며,

PEI-rich 상의 유리 전이 온도는 LCP가 첨가됨에 따라 3-8 K 감소하였고 LCP-rich 상의 유리 전이 온도는 PEI가 첨가됨에 따라 1-2 K 증가하였다.

PEI-LCP 블렌드에서 PEI 유리 전이 온도에서의 열용량의 증가분(ΔC_p)은 LCP가 첨가됨에 따라 감소하였고 LCP의 유리 전이 온도에서의 열용량의 증가분(ΔC_p) 역시 PEI가 첨가됨에 따라 감소하였다. PEI와 LCP의 유리 전이 온도와 ΔC_p 의 결과로부터 PEI-LCP 블렌드는 부분적으로 상용성이 있으며, LCP가 PEI에 녹아 들어가는 양이 PEI가 LCP에 녹아 들어가는 양보다 더 많음을 알 수 있었다.

PEI와 LCP 블렌드에서 두 고분자 사이의 상호 작용 계수(χ_{12})를 결정하였으며, 조성에 따라 320°C에서 0.179 ± 0.006 의 값을 가짐을 알 수 있었다. 또한 PEI와 LCP 블렌드에서 LCP의 disorder된 정도 즉 y/x_1 을 LCP의 이방성을 고려하여 결정하였으며, y/x_1 는 블렌드에서 PEI의 무계분율이 증가할수록 증가하는 것으로 나타났다.

LCP를 포함한 고분자 블렌드에서 LCP의 이방성을 고려하여 본 연구에서 구한 식은 LCP의 이방성을 무시하던 Flory-Huggins의 식과 같은 결과를 나타냄을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 구한 식은 LCP를 포함한 고분자 블렌드에 뿐만 아니라 분자구조가 유연한 고분자/분자구조가 유연한 고분자 블렌드에도 적용할 수 있음을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 1994년도 한국과학재단의 지원에 의해 이루어졌음(과제번호: 93-0300-02-02-3).

참고문헌

- Long, E. R. and Collins, W. D.: *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 823(1988).
- Nobile, M. R., Acierno, D., Incarnato, L. and Nicolais, L.: *J. Rheol.*, **34**, 1181(1990).
- Nobile, M. R., Acierno, D., Incarnato, L., Amendola, E., Nicolais, L. and Carfagna, C.: *J. Rheol.*, **41**, 2723(1990).
- Weiss, R. A., Huh, W. and Nicolais, L.: *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 684(1987).
- Bafna, S. S., Sun, T. and Baird, D. G.: *Polymer*, **4**, 708(1993).
- Lee, S., Hong, S. M., Seo, Y., Park, T. S., Hwang, S. S. and Kim, K. U.: *Polymer*, **35**, 519(1994).
- Mehta, A. and Isayev, A. I.: *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 684(1987).
- Kulichikhin, V. G., Vasil'eva, O. V., Litvinov, I. A., Antipov, E. M., Parsamyan, I. L. and Plate', N. A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 363(1991).
- Golovoy, A., Kozlowski, M. and Narkis, M.: *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 854(1992).
- Friedrich, K., Hess, M. and Kosfeld, R.: *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **16**, 251(1988).
- Amendola, E., Carfagna, C., Netti, P., Nicolais, L. and Saiello, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 83(1993).
- Nishi, T. and Wang, T. T.: *Macromolecules*, **8**, 909(1975).
- Aubin, M. and Prud'homme, R. E.: *Macromolecules*, **13**, 65(1980).
- Kressler, J., Kammer, H. W. and Klostermann, K.: *Polymer Bulletin*, **15**, 113(1986).
- Su, A. C. and Fried, J. R.: *Macromolecules*, **19**, 1417(1986).
- Farooque, A. M. and Deshpande, D. D.: *Polymer*, **33**, 5005(1992).
- Olabisi, O.: *Macromolecules*, **8**, 316(1975).
- Kramer, E. J. and Sillescu, H.: *Macromolecules*, **22**, 414(1989).

19. Kim, W.N. and Burns, C.M.: *Macromolecules*, **20**, 1876(1987).
20. Kim, W.N. and Burns, C.M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 2989 (1986).
21. Chun, Y.S., Lee, H.S., Oh, T.S. and Kim, W.N.: *Polymer (Korea)*, **19**, 913(1995).
22. Yeung, C., Desai, R.C. and Noolandi, J.: *Macromolecules*, **27**, 55(1994).
23. Willet, S.L. and Wool, R.P.: *Macromolecules*, **26**, 5336(1993).
24. Helfand, E. and Tagami, T.: *J. Chem. Phys.*, **56**, 3592(1972).
25. Han, C.D. and Kim, J.K.: *Macromolecules*, **22**, 1914(1989).
26. Krause, S.: *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **7**, 251 (1972).
27. Meuse, M.T. and Jaffe, M.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.*, **157**, 535(1988).
28. Brinke, G., Karaz, F.E. and Macknight, W.J.: *Macromolecules*, **19**, 2274(1986).
29. Flory, P.J. and Abe, A.: *Macromolecules*, **11**, 1119(1978).
30. Abe, A. and Flory, P.J.: *Macromolecules*, **11**, 1122(1978).
31. Flory, P.J. and Frost, R.S.: *Macromolecules*, **11**, 1126(1978).
32. Frost, R.S. and Flory, P.J.: *Macromolecules*, **11**, 1134(1978).
33. Flory, P.J.: *Macromolecules*, **11**, 1138(1978).
34. Flory, P.J.: *Macromolecules*, **11**, 1141(1978).
35. Flory, P.J. and Ronca, G.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **54**, 289(1979).
36. Flory, P.J. and Ronca, G.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **54**, 311(1979).
37. Kumar, S.K.: *Macromolecules*, **27**, 260(1994).
38. Tompa, H.: *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 1142(1949).
39. Scott, R.L.: *J. Chem. Phys.*, **17**, 279(1949).
40. Lee, H.S., Jung, W.H. and Kim, W.N.: *Polym. Bull.*(in press 1996).
41. Hudson, S.D., Davis, D.D. and Lovinger, A.J.: *Macromolecules*, **25**, 1759(1992).
42. Dowel, F.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **155**, 457(1988).
43. Lee, H.S., Kim, Y., Kim, W.N., Hyun, J.C. and Oh, T.S.: *Korean J. Rheol.*, **6**, 96(1994).
44. Kim, W.N. and Denn, M.M.: *J. Rheol.*, **36**, 1477(1992).
45. Blizard, K.G. and Baird, D.G.: *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653(1987).
46. Beery, D., Kenig, S. and Siegmann, A.: *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 451(1991).