

제 6 강의

액정 고분자를 포함한
고분자 블렌드

제 6장 액정 고분자를 포함한 고분자 블렌드

독특한 성질을 갖는 새로운 물질을 얻기 위하여 많은 학자들이 지난 20여년동안 사용하고 있는 물리적 방법중의 하나가 고분자와 고분자를 섞는 블렌드 방법이다. 액정 고분자는 상업화가 아직 정상적인 궤도에 도달하지 못하였으며, 다른 범용성 고분자에 비하여 값이 매우 높고 생산량도 그리 많지가 않다. 그리하여 소량의 액정 고분자를 등방성 고분자와 블렌드하여 새로운 성질 즉 용융 점도를 낮춘다든지 혹은 인장 및 굴곡강도 등을 높인다든지 하는 새로운 물질을 얻는데 연구가 활발히 진행되고 있다. 여기서는 먼저 액정 고분자의 물리적 성질로서, 유연학, 열적 성질, 그리고 구조적 성질을 간략하게 다루며, 그 다음 열방성 액정 고분자와 등방성 고분자와의 블렌드, 유방성 액정 고분자와 등방성 고분자와의 블렌드, 그리고 액정 고분자와 액정 고분자와의 블렌드를 살펴본다.

6.1 액정 고분자의 물리적 성질

현재 미국을 비롯하여 유럽 및 일본에서 가장 많이 연구되어지고 또 실용화중에 있는 열방성 액정 고분자로는 Hoechst-Celanese사의 poly(4-hydroxybenzoic acid/6-hydroxy-2-naphthoic acid) (HBA/HNA) 액정 고분자로서 상품명으로는 "Vectra"로 시판되고 있고, 또한 Tennessee Eastman사의 4-hydroxybenzoic acid /poly(ethylene terephthalate) (HBA/PET) 액정 고분자 그리고 Amoco 사의 Xydar 등이며, 유방성 액정 고분자로는 Dupont 사의 poly(p-phenylene terephthalamide) (Kevlar)와 미국 공군 재료 연구실에서 최초로 합성한 poly(p-phenylene-2, 6-benzobisthiazole) (PBZT)와 poly(p-phenylene-2,6-benzobisoxazole) (PBO)가 있는데, PBO는 현재 미국 Dow Chemical사에서 활발히 연구가 진행되고 있으며, 이밖에 다양한 액정고분자들에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

액정 고분자의 물리적 성질로는 유변학적 성질, 열적 성질, NMR 및 X-선 산란기법 등을 이용한 구조적 성질들이 있는데 여기서는 주로 네마틱 상태의 열방성 액정 고분자에 관한 물리적 성질을 주로 다루기로 한다.

6.1.1 유변학적 성질

열방성 액정 고분자를 사출기로 가공할 때 액정 고분자의 이방성 배향은 이론적으로 예측할 수 없는데 이는 아직까지 완전한 연속 방정식이 개발되어 있지 않기 때문이다. Leslie와 Ericksen의 네마틱상 저분자 액정의 고전적 이론은 액정 고분자에 적합하지 않는데, 그 이유는 이론 전개시 세운 너무 단순한 가정때문에 응력이 순간적 변형율에 일차적으로 가정되었고 엔트로피 자유 에너지가 2차 방정식으로 가정되었기 때문이다. Leslie-Ericksen 이론에 관해서 Moore와 Denn, Rey와 Denn 그리고 Beris와 Edwards등이 최근에 여러 편의 연구논문을 발표하였다. 또한 액정 고분자의 연속이론에 대하여 Doi가 발표한 것이 있고 낮은 변형율에서 전단박화 (shear thinning)의 예측을 바탕으로 한 정량적인 모델이 Marrucci와 Wissbrun에 의하여 발표되었다. 이상의 여러 가지 액정 고분자의 이방성을 예측하는 모델들이 발표되었으나 아직까지 완전한 이론은 발표되지 않아 액정 고분자의 이방성을 예측하는 이론에 관하여 많은 연구가 진행되어지고 있다.

Onogi와 Asada가 발표한 액정 고분자의 전단율과 용융 점도의 관계를 그림 6.1에서 보면, I 영역은 낮은 전단율에서 전단 박화 현상을 나타내며, II 영역은 중간 전단율로 뉴튼성 용액과 같은 점도를 나타내며, III 영역은 높은 전단율로 다시 전단 박화의 현상을 나타내고 있다. 이와 같이 전단율과 액정 고분자의 구조에 따른 용융 점도 변화 현상을 그림 6.2에서 살펴보면 낮은 전단율에서는 액정 고분자의 폴리 도메인 구조의 크기가 작게 되어지는 과정을 나타내며, 중간 전단율에서는 도메인 크기가 매우 작아지고 배향성을 갖는 구조를 나타내고 있다.

이와 같이 액정 고분자가 낮은 전단율 하에서의 폴리 도메인 구조를 갖는다는 것을 이론적으로는 오래 전에 발표되었으나, 실험으로는 최근에 처음으로 밝혀졌다.

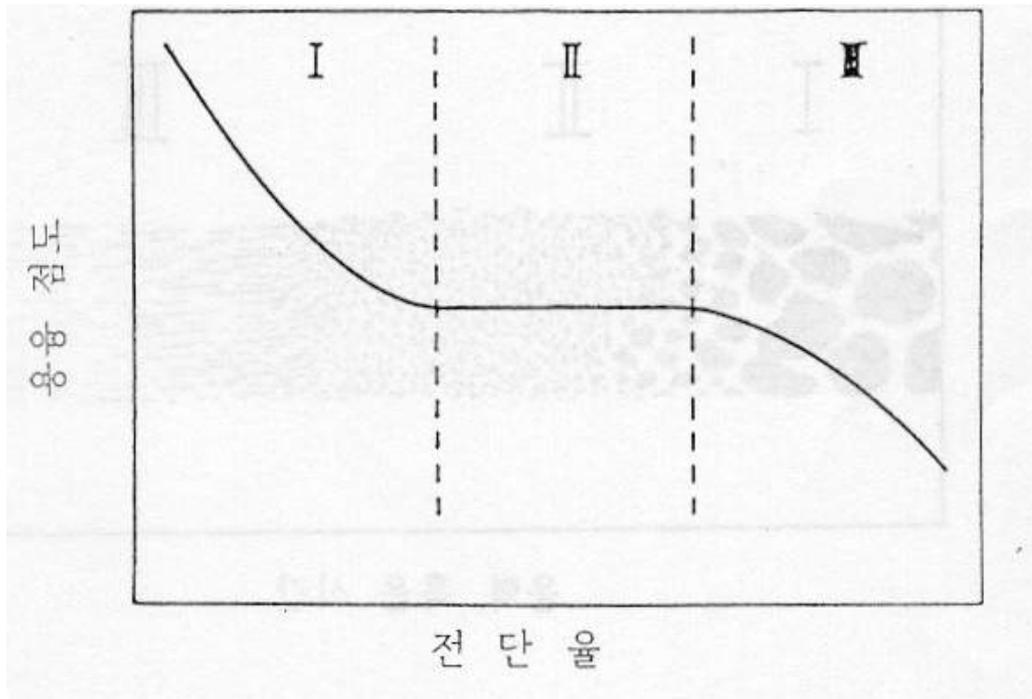


그림 6.1 액정 고분자의 용융 점도와 전단율에 따른 세 가지 영역 (Onogi와 Asada 모델).

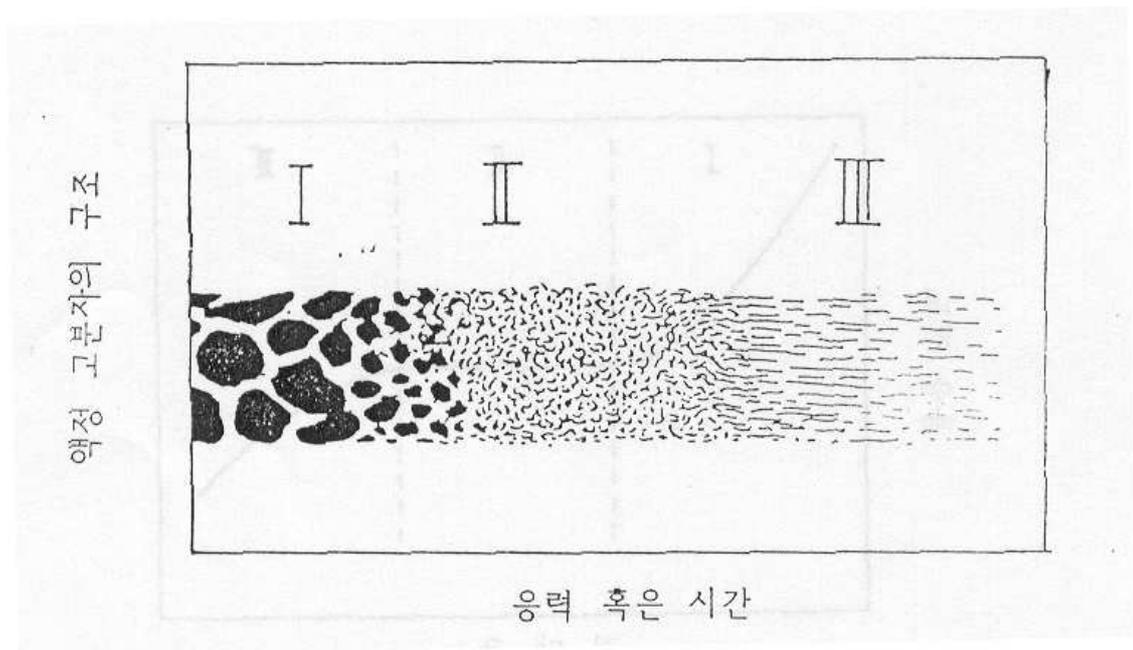


그림 6.2 용융 점도와 응력 혹은 시간에 따른 액정 고분자의 구조변화.

열방성 액정 고분자로서 Vectra라는 상품명으로 판매되고 있는 poly(4-hydroxybenzoic acid/6-hydroxy-2-naphthoic acid) (HBA/HNA)는 미국 Hoechst-Celanese 사가 개발한 것으로 전단율과 용융 점도의 관계에 관한 연구는 Wissbrun과 그의 연구자들이 1987년 발표한 바가 있으며, 전단율과 용융 점도의 관계에 관해서 최근에 발표된 것을 살펴보면 Guskey와 Winter는 Vectra에 대하여 전단율이 10^{-2} 과 10^1 사이에 power-law 형태의 직선에 가까운 용융 점도를 나타내었으며, Kim과 Denn은 그림 6.3에 전단율이 10^{-3} 과 10^1 사이에서 용융 점도가 직선에 가까운 형태로 나타남을 볼 수 있었다.

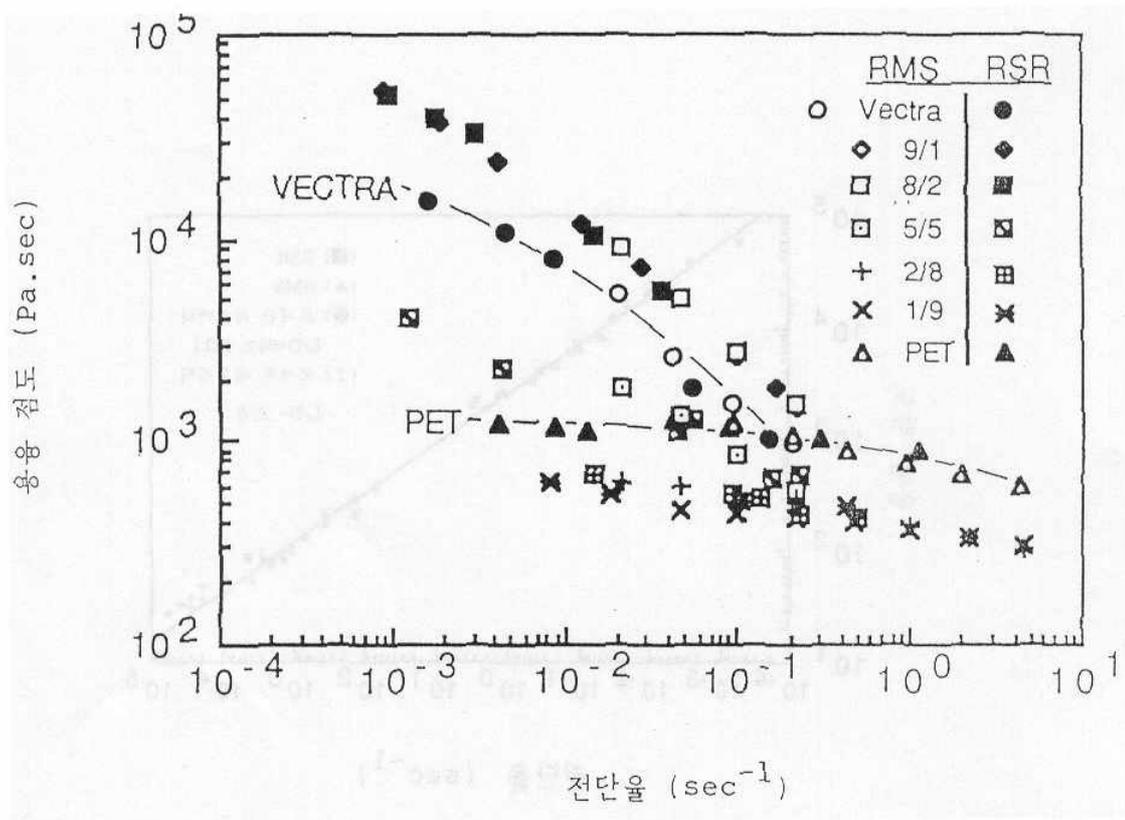


그림 6.3 HBA/HNA 액정 고분자와 poly(ethylene terephthalate)와의 블렌드에 대한 용융 점도와 전단율과의 관계: 310°C에서 RMS와 RSR을 이용하여 측정 (W. N. Kim and M. M. Denn, *J. Rheol.*, **36**, 1477 (1992)).

Kalika와 그의 연구자들 및 Nuel과 Denn도 Vectra에 대하여 모세관 레오미터를 이용하여 전단율에 따라서 점도를 측정하였으며, 그 결과 HBA/PET 액정 고분자처럼 용융 점도가 전단율에 따라 지수법칙 형태인 직선으로 나타남을 알 수 있었다.

6.1.2 열적 성질

고분자의 유변학적 성질을 측정하기 위해서는 고분자에 열을 가하여 용융상태에서 측정하므로 유변학적 성질과 열적 성질은 매우 중요한 관계에 있다. Lin과 Winter는 HBA/HNA (73/27, 몰비) 액정 고분자인 Vectra A900에 대하여 저장 탄성율 (G')와 손실 탄성율 (G'')을 측정한 것을 발표하였는데, 각각 온도에서 200분 동안 G' 과 G'' 의 변화를 관찰한 결과 온도가 285°C에서 시간에 따라 G' 및 G'' 이 계속 증가하는 경향을 보이며 290과 295°C에서도 G' 및 G'' 이 증가하는 추세에 있으나 285°C에 비하여 증가폭이 낮으며 300°C에서는 G' 및 G'' 의 증가 추세가 다소 둔화된 것을 알 수 있었다.

이와 같이 Vectra를 286°C와 300°C사이에서 오랫동안 열처리했을 때 G' 및 G'' 이 증가하는 것은 그림 6.4에서 볼 수 있듯이 Vectra의 네마틱 전이 온도는 280°C에서 나타나나 315°C 부근에서 녹는 재결정 때문이라고 볼 수 있다. 이와 같이 Vectra에 열처리로 인하여 생기는 재결정을 막고 정확한 G' 및 G'' 를 구하기 위하여 320°C에서 약 1분 동안 열처리를 하여 315°C 부근에서 녹는 재결정이 생성되지 않는다고 보고되었다. 이와 같이 G' 및 G'' 의 증가를 막고 정확한 점도를 측정하기 위하여 Denn과 그의 연구자들은 HBA/HNA (73/27, 몰비) 액정 고분자 및 HBA/HNA (80/20, 몰비) 액정 고분자를 310°C와 320°C에서 각각 끈과 RSR을 이용하여 측정하였는데, G' 및 G'' 의 증가 효과는 없었으나 320°C에서 오랫동안 시료를 열처리한 결과 액정 고분자에 포함되어 있는 저분자량 및 휘발성분이 발생하여 정확한 점도를 구하는데 어려움이 많음을 보고하였다.

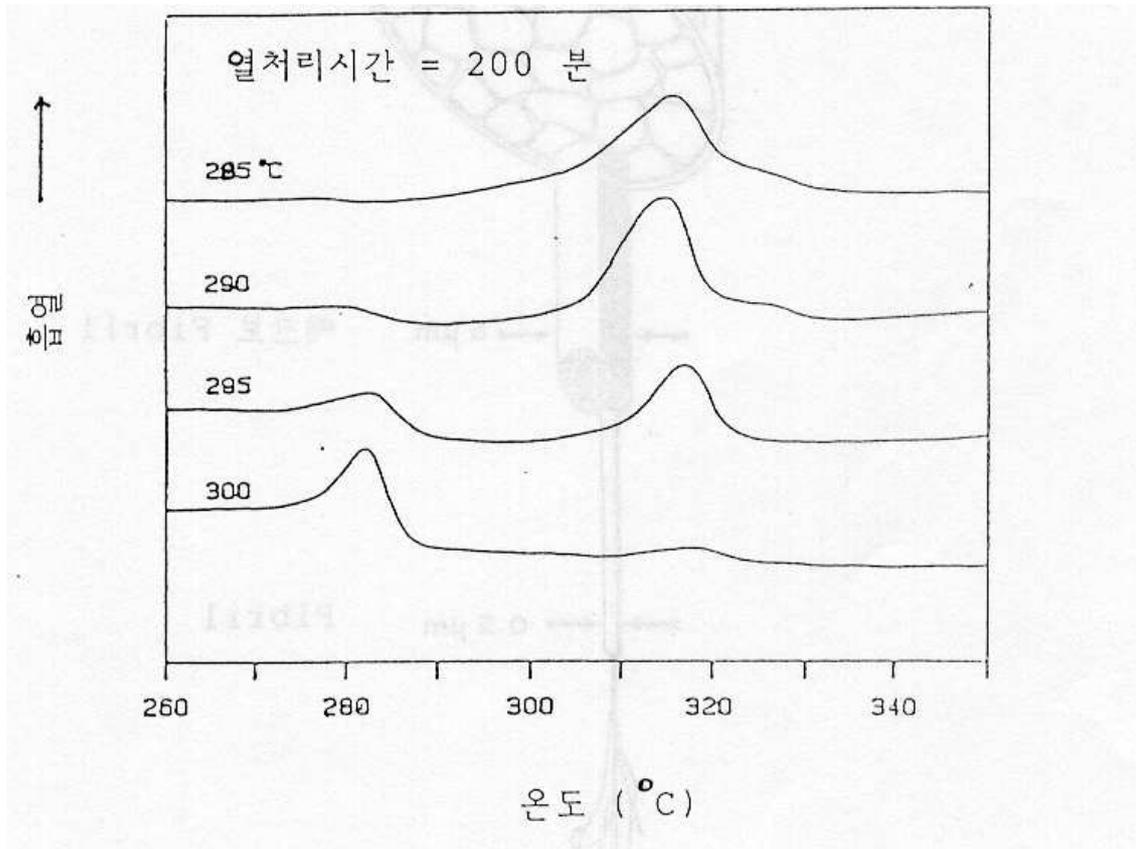


그림 6.4 열처리 온도에 따른 액정 고분자 HBA/HNA (73/27)에 대한 DSC 분석.

또한 최근에 Winter와 그의 연구자들은 HBA/HNA (60/40, 몰비) 액정 고분자에 대해서도 HBA/ HNA (73/27, 몰비) 액정 고분자처럼 고온에서 열처리 시간에 따라서 생기는 재결정으로 인하여 G' 및 G'' 이 증가한다고 발표하였다. HBA/ HNA 액정 고분자의 네마틱 전이 온도는 HBA와 HNA의 몰분율에 따라 다르게 나타나며, 몰분율이 50/50 HBA/HNA인 경우에는 네마틱 전이온도가 240에서 250°C 부근에, 그리고 몰분율이 HBA/HNA 73/27인 경우에는 약 280°C 부근에 나타난다고 보고하였다. 이 밖에 Wunderlich와 그의 연구자들은 미국 Tennessee Eastman 사의 p-hydroxy benzoic acid/poly(ethylene terephthalate) (HBA/PET) 액정 고분자에 대하여 DSC를 이용하여 열분석한 것을 발표하였다. 그들은 HBA와 PET의 조성을 달리하여 분석하였는데 조성에 따라 그리고 측정방법에 따라서 유리전이 온도가 64°C에서 183°C로 나타났으며 네마틱 전이 온도는 192°C에서 345°C로 나타났다. 또한 HBA/ PET 액정 고분자는 조성에 따라서 2개의 다른 형태학적 구조가 존재하여, 경우에 따라서는 여러 개의 유리전이 온도가 발견될 수도 있다고 주장하였다.

6.1.3 구조적 성질

압출기를 이용하여 섬유형태로 제조된 열방성 액정고분자의 구조에 대하여 Sawyer와 Grubb는 그림 6.5과 같은 모델을 발표하였다. 그림 6.5에서 보면 섬유의 굵기가 서로 다른 것들이 모여있는 다단계적 구조를 나타내고 있는데 우선 섬유의 표피가 있으며, 그 다음 직경이 약 $5\mu\text{m}$ 정도의 비교적 굵은 섬유형태 구조가 여러개 모여있고, 그 안에 직경이 약 $0.05\mu\text{m}$ (50nm) 되는 미세 섬유의 구조가 존재하고 있음을 나타내고 있다.

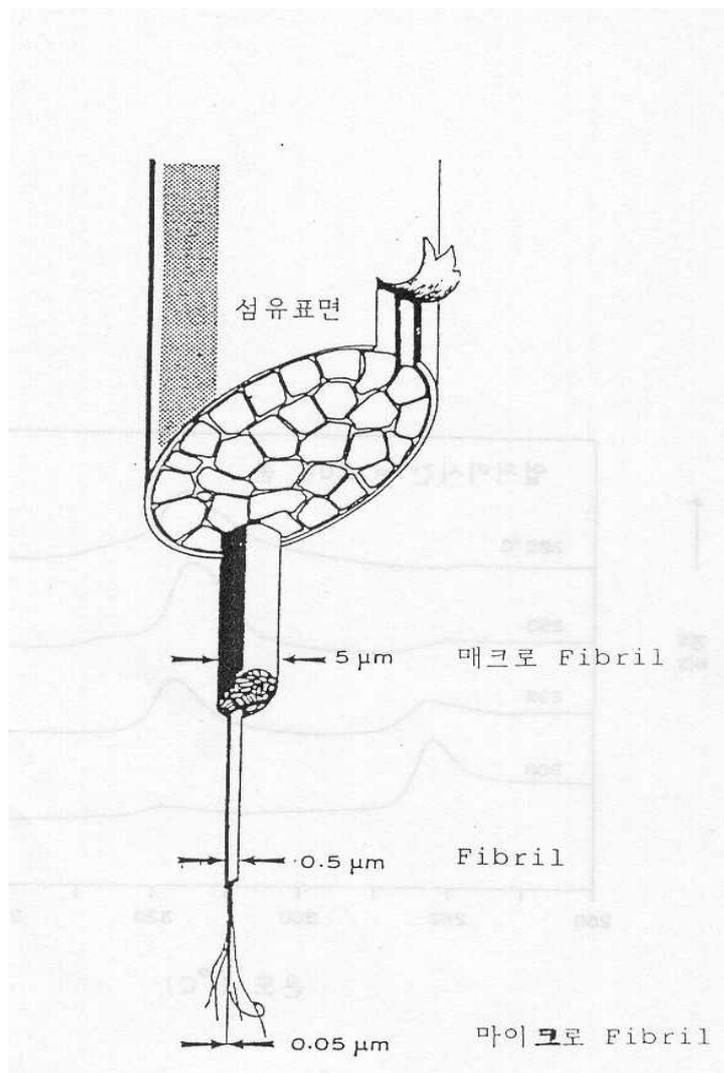


그림 6.5 액정 고분자의 한쪽 방향으로 배향된 섬유의 미세구조 모델.

Tennessee Eastman 사의 HBA/PET (60/40, 몰비) 액정 고분자 (X7G)에 대한 미세구조 연구에서 Sawyer와 Grubb는 20~100 nm 정도 크기의 도메인이 연속상에 존재한다고 투과전자 현미경을 이용하여 분석한 결과를 발표하였다. 이와 같이 HBA/PET (60/40, 몰비) 액정 고분자에는 두 개의 상이 관찰되었으며, 약 4~7% 무게비의 PET 결정이 액정 고분자에 존재함을 ^{13}C NMR을 이용하여 Denn과 그의 연구자들은 발표하였다. 그리고 HBA/PET (80/20, 몰비) 액정 고분자에 대해서도 약 4~7% 무게비의 poly(HBA) 결정이 액정 고분자 존재함을 NMR을 이용하여 관찰하였다. 이외에도 편광현미경 및 X-선 산란을 이용하여 HBA/PET 액정 고분자를 관찰한 여러 편의 연구 논문이 발표되었으며, 액정 고분자의 기체 투과성에 관한 연구 및 액정 고분자의 자기장에 의한 배향 연구 등이 발표되었다.

6.2 HBA/HNA 액정 고분자를 포함한 블렌드

4-hydroxybenzoic acid/6-hydroxy-2-naphthoic acid (HBA/HNA) 액정 고분자는 네마틱 구조를 가지는 열방성 액정 고분자로서 랜덤 액정 고분자 폴리에스테르이며, 미국 Hoechst-Celanese 사가 개발한 것으로 현재 상업화된 대표적인 열방성 액정 고분자이다. 4-hydroxybenzoic acid (HBA)와 6-hydroxy-2-naphthoic acid (HNA)의 몰분율에 따라서 액정 고분자가 Vectra A900라는 상품명으로 시판되고 있다. 아래에서 HBA/HNA 액정 고분자와 poly(ethylene terephthalate), polycarbonate 등 여러 가지 등방성 고분자와의 블렌드에 대하여 알아보기로 한다.

* HBA/HNA 액정 고분자와 Poly(ethylene terephthalate)의 블렌드

HBA/HNA 액정 고분자와 poly(ethylene terephthalate) (PET)와의 블렌드에 관한 연구는 1988년에 Sharma와 그의 연구자들이 처음 발표하였다. HBA/HNA 액정 고분자와 PET의 블렌드를 제조하기 위하여 액정 고분자의 조성을 5~15 % 무게비로하여 압출기를 이용하였고, DSC와 광각 X-선 산란 (WAXD) 및 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 블렌드 시료를 분석하였다. DSC를 이용하여 열분석한 결과 PET의 녹는점은 블렌드 시료에 따라 변화가 없었으며, WAXD 분석결과 PET의 d-spacing의 값이 블렌드 함량에 따라 PET 단일 중합체 보다 크게 혹은 작게 나타나 블렌드에서의 PET 결정구조가 Vectra로 인하여 영향을 받는다고 보고되었다. 또한 1989년에 Ko와 그의 연구자들은 Vectra와 PET의 블렌드 연구에서 주사 전자 현미경을 이용하여 용융 블렌드를 관찰한 결과 액정 고분자의 조성이 80~100% 무게비일 때 연속상을 갖는다고 보고하였으며, 이것은 다음과 같은 요인들 즉, 전단응력과 두 고분자 사이의 계면 장력의 비율, 점성과 탄성의 비율, 분산상의 크기, 그리고 두 고분자를 섞는 방법 등에 의하여 기인된다고 보고하였다.

HBA/HNA 액정 고분자와 PET 블렌드에 관한 특허는 1989년 미국 3M사에서 1편 발표하였는데, HBA/HNA 액정 고분자 조성을 4%에서 30%

까지 무게비로 첨가하여 필름을 제조한 후 여러 가지 물성을 연구하였다. 여기서 제조된 필름은 윤활제 (slip agents) 혹은 가소제의 첨가 없이도 필름 표면의 마찰계수가 낮았으며, 또한 HBA/HNA 액정 고분자의 첨가로 인하여 필름 표면의 거칠 정도가 적당하여 패키징, 프린팅, 전기절연체, 마그네틱 레코딩 테이프 혹은 디스크 그리고 컴퓨터 테이프 등에 사용되어지고 있다. 이러한 응용을 가능하게 한 원인은 PET와 HBA/HNA 액정 고분자 블렌드가 가지고 있는 특이한 구조에 기인하는데, 외부층의 두께는 약 2~5 μm 정도이며 막대형 구조를 가지고 있고 내부층으로 들어갈수록 불규칙적인 구형에 가까운 형태를 나타내고 있어 전체적으로 볼 때 계단식의 다단계적 구조를 가지고 있는 것으로 나타내고 있다. 이것을 달리 표현하면 외부층에서는 분자의 배향 정도가 사출 방향으로 잘 배향되어 있는 반면 내부층으로 들어갈수록 분자의 배향정도가 불규칙함을 알 수 있다. 또한 HBA/HNA 액정 고분자 (50%, 무게비)와 PET (50%, 무게비) 블렌드를 사출성형했을 때에도 대한 구조도 다단계적 구조를 가지고 있으며, HBA/HNA 액정 고분자의 조성이 증가할수록 외부층과 내부층을 나타내는 구조의 단계수가 증가함을 보여 형태학적 구조가 좀 더 세분화되었음을 나타내었다. 이와 같이 액정 고분자 Vectra와 PET의 블렌드에 있어서 내부층과 외부층 구조의 차이는 다른 연구자들이 발표한 논문에서도 볼 수 있다.

액정 고분자 HBA/HNA와 PET의 블렌드에 대한 열적 성질, 형태학 그리고 낮은 전단율에서 유변학적 성질을 관찰하기 위한 연구가 최근에 Kim과 Denn에 의해서 발표되었다. 여기에 사용된 액정 고분자는 HBA/HNA (73/27, 몰비)로 구성된 불규칙 액정 고분자로서 Hoechst-Celanese 사의 Vectra A900이며 PET도 역시 Hoechst-Celanese 사의 제품으로 고유 점도는 0.65 dL/g이다. 표 6.1은 Vectra A900, PET의 유리 전이 온도와 네마틱 전이 온도 그리고 유리 전이 온도에서의 비열 차이 (ΔC_p)를 나타내었는데, 여기서 $\Delta C_p = C_p^l - C_p^s$ 로서 C_p^l 는 고분자의 용융상태에서의 비열, 그리고 C_p^s 는 고체 상태의 비열을 나타내는 값으로 DSC로 분석하였다. 블렌드 시료는 사출기를 이용하여 약 290°C에서 만들었고, 블렌드 조성은 액정 고분자가 0.9에서 0.1까지 9 가지 조성으로 하였다.

표 6.1 액정 고분자 Vectra와 Poly(ethylene terephthalate) (PET)의 블렌드에 사용된 고분자의 물성 .

고분자	T_m , °C	T_g , °C	ΔC_p , Jg ⁻¹ K ⁻¹
Vectra A900	280.4	92.9	0.031
PET	253.1	82.0	0.137

그림 6.6은 HBA/HNA 액정 고분자와 PET의 조성이 9:1인 블렌드 시편의 단편을 주사 전자 현미경으로 관찰한 것으로서 HBA/HNA 액정 고분자가 연속상을 나타냄을 알 수 있고 PET가 분산상을 나타냄을 알 수 있는데 분산상인 PET가 규칙적이 아닌 불규칙한 형태로 나타남을 볼 수 있다.

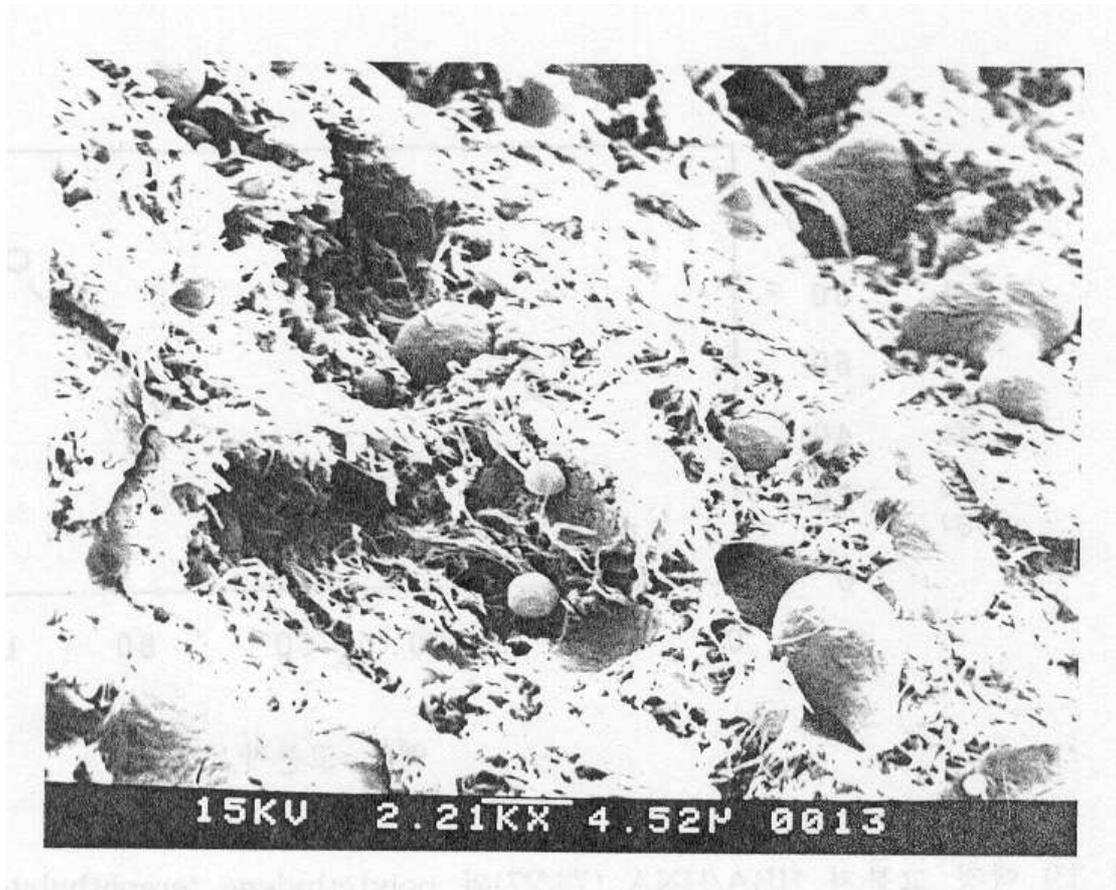


그림 6.6 HBA/HNA 액정 고분자와 poly(ethylene terephthalate) 와의 블렌드 (9/1)에 대한 주사 전자 현미경 사진.

그림 6.7은 그림 6.6과 동일한 블렌드 조성을 가진 것으로, 시료를 310°C에서 10분간 열처리한 후 단면을 주사전자 현미경으로 관찰한 것인데 HBA/HNA 액정 고분자가 연속상으로 나타남을 알 수 있고, 분산상인 PET가 규칙적인 구형 형태로 나타남을 알 수 있다. 이는 PET가 310°C에서 10분 동안 열처리된 후 시료의 온도를 급격히 상온으로 내릴 때 액정 고분자인 HBA/HNA 액정 고분자가 PET의 결정화 시에 결정핵제로 작용했다고 볼 수 있다. 그림 6.7에 나타난 분산상 즉 PET의 크기는 평균 지름이 약 2 μ m 정도로 증가하였다. 한편, PET와 HBA/HNA 액정 고분자를 310°C에서 열처리하였는데 열처리 시간을 10분에서 120분까지 달리한 후 DSC로 관찰한 결과 PET와 HBA/HNA 액정 고분자 각각을 310°C에서 120분까지 열처리를 하여도 각각의 녹는점에는 변화가 없음을 알 수 있다.

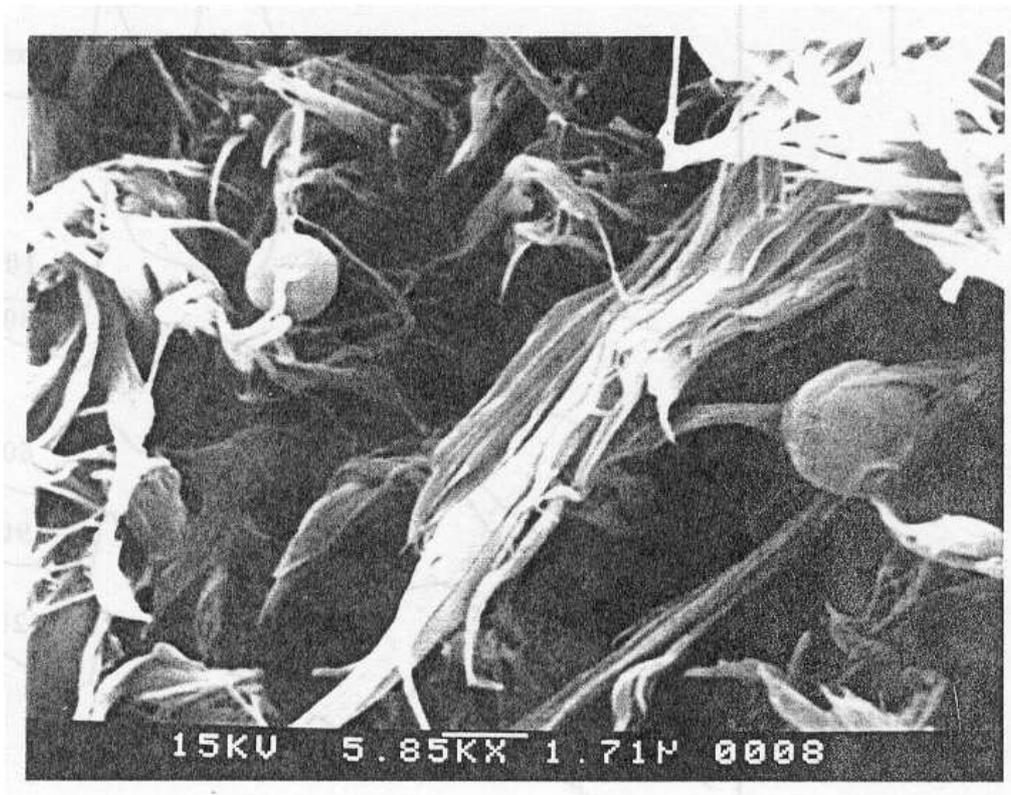


그림 6.7 HBA/HNA 액정 고분자와 poly(ethylene terephthalate)와의 블렌드 (9/1)에 대한 주사 전자 현미경 사진: 310°C에서 10 분간 열처리 한 것임.

그림 6.8은 HBA/HNA 액정 고분자와 PET의 조성이 9:1인 블렌드 시료를 310°C에서 10분에서 120분까지 열처리 시간을 달리한 후 DSC로 분석한 것인데 이 그림에서 보면 HBA/HNA 액정 고분자의 녹는점은 열처리 시간에 따라 변함이 없으나 PET의 녹는점은 열처리 시간에 따라 약 20°C에서 45°C까지 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 몇 가지로 해석을 할 수가 있는데 HBA/HNA 액정 고분자를 고온에서 열처리를 하면 미 반응물 등 저분자량 물질이 생성되어 나오는데, 이것이 PET에 전달이 되어 PET의 결정화를 방해하여 PET가 결정시 완전한 결정을 형성하지 못하고 불완전한 결정을 형성함으로써 PET 결정 즉, 라멜라의 크기에 영향을 주었다고 볼 수 있다. 여기서 PET 결정의 크기와 녹는점의 상관 관계에 관하여는 여러 학자들이 논문을 발표한 것을 볼 수 있다.

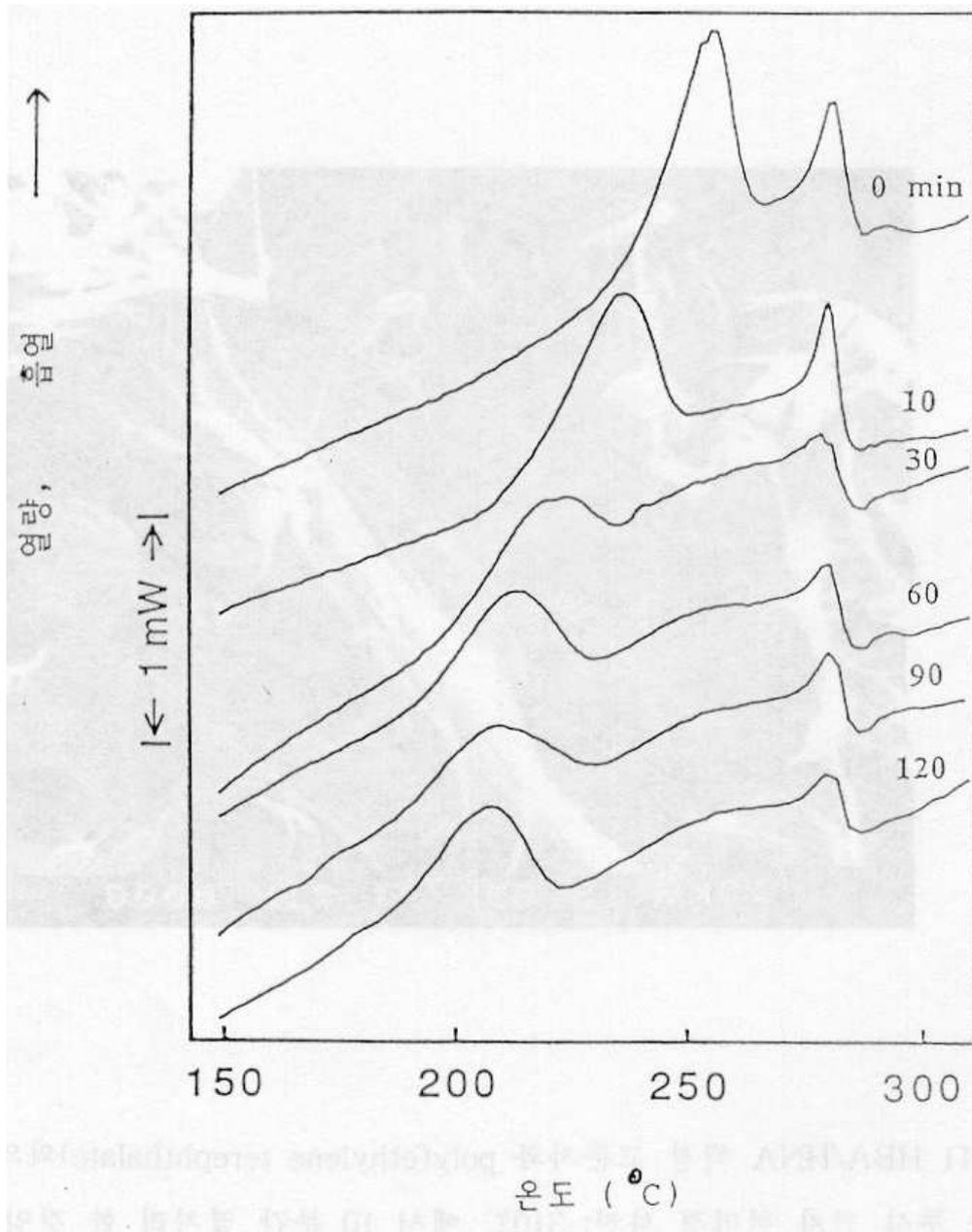


그림 6.8 HBA/HNA 액정 고분자와 poly(ethylene terephthalate)와의 블렌드 (9/1)에 대한 열처리 시간에 따른 DSC 분석 (열처리 온도 = 310°C).

또한 HBA/HNA 액정 고분자와 PET의 각각의 블렌드 조성에서 열처리 시간을 달리한 시료에 대하여 유리 전이 온도를 측정한 결과 모든 시료에 대하여 82°C 부근에서 유리 전이 온도가 나타났는데 이는 PET의 유리 전이 온도와 같은 값으로 블렌드 조성 및 열처리 시간과 유리 전이 온도와는 무관한 것으로, 그림 6.8에서 보듯이 HBA/HNA 액정 고분자와 PET는 상용성이 없는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결론은 HBA/HNA 액정 고분자와 PET의 블렌드를 연구하는 다른 연구자들에 의해서도 발표되었다. 이와 같은 맥락에서 HBA/HNA 액정 고분자와 PET의 각각의 블렌드 조성에서 열처리 시간에 따라 PET의 결정화 온도를 알아본 결과 열처리 시간이 길면 길수록 PET의 결정화 온도 감소가 커짐을 알 수 있고, HBA /HNA 액정 고분자의 조성이 0.9, 0.8 그리고 0.7인 영역에서 PET 결정화 온도 감소가 큼을 알 수 있는데, 이는 PET가 310°C에서 녹은 후 상온으로 온도가 내려가면서 결정화 과정에서 HBA/ HNA 액정 고분자로 인하여 PET의 결정화가 방해되어 불완전한 결정을 형성함으로써 PET의 결정화 온도가 감소되었다고 볼 수 있다.

이상과 같이 녹는점 감소 및 결정화 온도 감소는 일반적으로 고분자와 고분자의 블렌드 연구에서 상용성이 있다는 것을 말해주는 하나의 현상으로 널리 알려져 있으나, Flory는 막대형 고분자와 분자구조가 유연한 등방성 고분자와의 블렌드는 열역학적으로 상용성이 없는 것으로 발표하였다. 그러나 HBA/HNA 액정 고분자는 완전한 막대형 고분자가 아닌 어느 정도 유연성이 있는 액정 고분자로서 PET와 블렌드시킬때 고온 (310°C)에서 오랫동안 열처리를 하면 HBA/HNA 액정 고분자와 PET 사이의 계면에서 에스테르 교환반응이 일어날 가능성이 있음을 나타내주고 있다. HBA/HNA 액정 고분자와 PET의 블렌드에 대하여 블렌드의 조성과 진동수에 따른 콤플렉스 용융 점도, 저장 탄성율 (G') 그리고 손실 탄성율 (G'')을 알아보는 것도 이 블렌드 시스템을 이해함에 있어 도움이 되는데 HBA/ HNA 액정 고분자 조성이 0.9, 0.8 그리고 0.7인 영역의 콤플렉스 점도가 다른 조성에서의 점도보다 높게 나타난다. 이는 HBA/HNA 액정 고분자의 조성이 0.9, 0.8 그리고 0.7인 영역의 저장 탄성율이 높게 나타나기 때문이라고 할 수 있다. 이를 달리 표현하면 조성과 진동수에서의 블렌드에 대한 용융 점도보다 탄성이 크다는 것을 알 수 있으며, 이와 같은 현상은 특히 진동수가 낮은 0.1과 1.0에서 더욱 더 크게 나타나는 것을 알 수 있었다.

그림 6.9는 HBA/HNA 액정 고분자를 Rheometrics Stress Rheometer (RSR)를 이용하여 일정한 전단응력하에서 전단율과 전단변형을 측정하였는데, 이 값들을 이용하여 일정한 전단율에서의 용융 점도를 구하였다. 여기서 사용한 RSR은 낮은 전단 응력하에서 비교적 빠른 시간 내에 일정한 전단율을 측정할 수 있어 비교적 전단율이 낮은 경우에서의 용융 점도를 측정할 때 많이 쓰인다.

전단율이 낮은 영역에서 HBA/HNA 액정 고분자의 조성이 0.9, 0.8 그리고 0.7인 블렌드 시료의 용융 점도가 HBA/HNA 액정 고분자 및 PET 각각의 용융 점도보다 높게 나타나는 현상은 그림 6.3에서 보는 것처럼 일정한 전단율에서의 용융 점도 측정에서도 나타났다. 그림 6.3의 용융 점도는 RMS와 RSR를 사용하여 구한 용융 점도를 같이 나타내어 비교하였다. 그림 6.3에서 Vectra와 PET의 조성이 2/8과 1/9인 경우의 용융 점도를 보면 Vectra와 PET 각각의 경우보다 낮게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 용융 점도가 낮게 나타나는 현상에 대하여 La Mantia와 그의 연구자들은 액정 고분자 블렌드 연구에서 액정 고분자가 배향을 하여서 블렌드의 용융 점도가 낮게 나타난다고 원인을 설명했다. 그러나 Vectra와 PET의 조성이 1/9인 시료를 RSR를 이용하여 73 unit만큼 전단 변형한 후의 블렌드 시료의 단면을 주사전자 현미경으로 관찰한 것인데 전단 변형후에도 액정고분자 즉, Vectra가 배향한 것은 거의 볼 수 없고 구형 형태의 분산상인 Vectra를 볼 수 있어 반드시 액정 고분자의 배향만이 점도를 낮추는 역할을 하는 것이 아니라는 것을 알 수 있다.

또한 어떤 특정의 블렌드 조성에서 액정 고분자가 배향을 하는 경우는 액정 고분자가 분산상일 경우 주어진 전단율에서 분산상의 용융 점도가 연속상의 용융 점도 보다 낮은 경우에만 액정 고분자가 배향을 할 수 있다고 보고된 것도 있다. 그림 6.3에서 Vectra와 PET의 조성이 2/8과 1/9일 때 Vectra 및 PET 사이의 계면에서 작은 양의 상호 용해가 일어나든지 또는 Vectra에서 발생하는 저분자량 물질이 PET로의 이동 즉, 저분자량 물질의 영향으로 인하여 용융 점도가 낮게 나타난다고 볼 수도 있다.

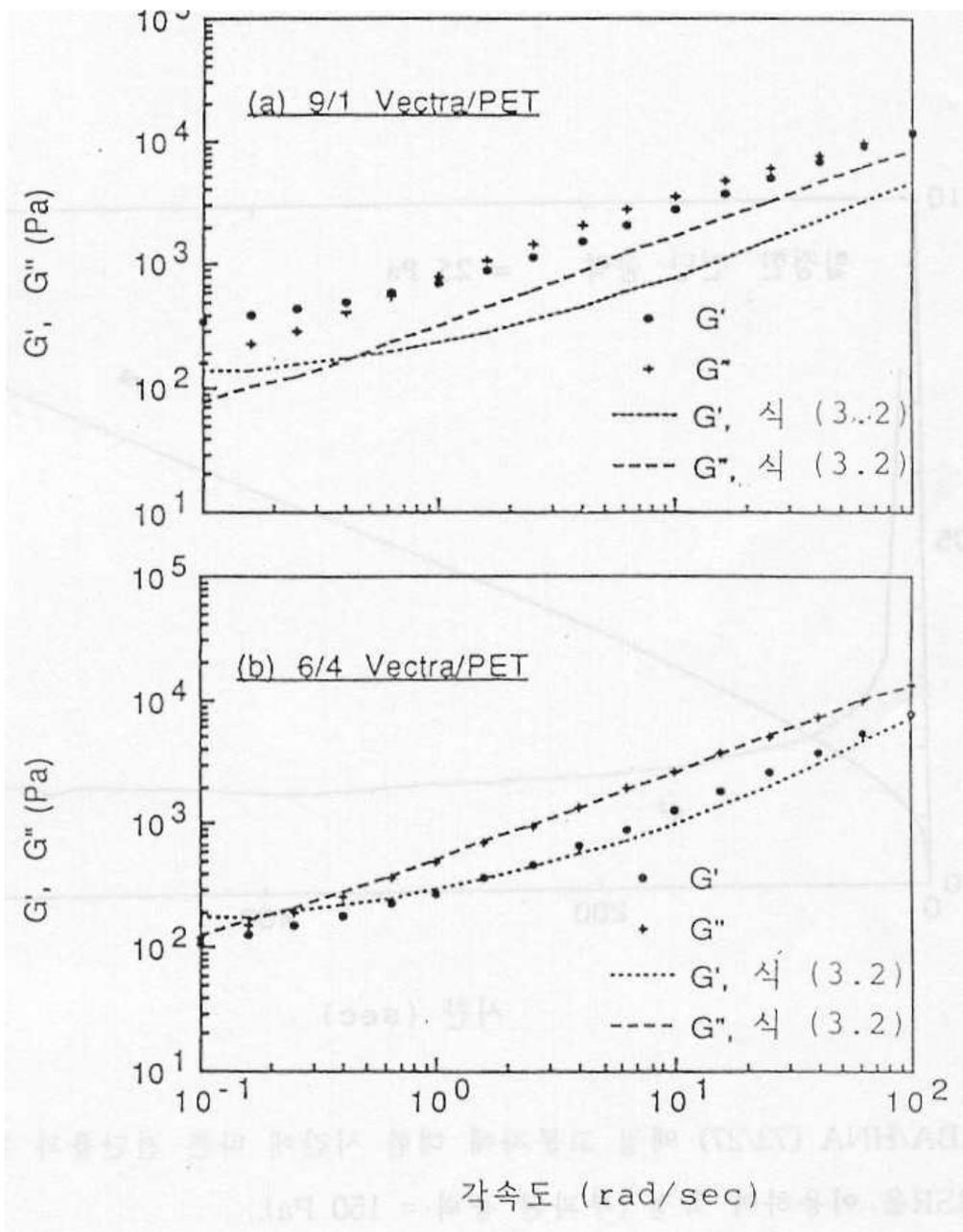


그림 6.9 HBA/HNA (73/27) 액정 고분자에 대한 시간에 따른 전단율과 전단변형: 310°C에서 RSR을 이용하여 측정 (부과된 응력 = 150 Pa).