

액정 고분자를 이용한 복합재료의 성질비교

최봉구 · 장진해†

금오공과대학교 고분자·섬유 디자인 공학부

(1997년 12월 10일 접수)

Comparison of Properties of the LCP Composites

Bong-Ku Choi and Jin-Hae Chang†

School of Polymer and Textile Design, Kum-Oh University of Technology, Kumi 730-701, Korea

†e-mail : cjh@polymer.kumoh.ac.kr

(Received December 10, 1997)

요약: 합성된 알킬 결사슬을 갖는 열방성 액정 고분자 (LCP)를 혼합 용매 중에서 폴리카보네이트 (PC)와 블렌딩을 하였다. 블렌드 (polyblend)들은 LCP의 농도를 여러가지로 변화시키면서 열적 성질과 모폴로지를 측정하였다. 블렌드들과 같은 조성을 갖도록 LCP를 합성할 단량체를 PC가 녹아 있는 공용매 속에서 중합한 후 (in-situ composite) 그것들의 결과들을 같은 조성의 블렌드들과 비교하였다. LCP가 3-10% 조성의 in-situ composite 들은 높은 액정성을 나타내었고, 매트릭스 인 PC에 대해 기체제로 작용하였으며 상분리는 없었다. 또한 열적 성질 및 SEM에 의해 확인된 모폴로지 등도 블렌드들의 그것과 크게 달랐다.

ABSTRACT: Thermotropic LCPs were synthesized and PC/LCP blends with different LCP compositions were prepared. The conventional polyblends were prepared from simple mixing of the LCP and PC. In-situ composite having the same LCP concentration as polyblend was synthesized from the mixture of two monomers and matrix polymer in a cosolvent. The thermal properties and morphology of the in-situ composites were compared with those of polyblends.

Keywords: thermotropic LCP, polyblend, in-situ composite, morphology.

서 론

전 방향족 열방성 액정 고분자 (thermotropic LCP) 들은 매우 좋은 기계적 성질을 가진다. 그러나 대부분의 높은 녹는점은 가공을 어렵게 한다.¹⁻⁵ 따라서 강직한 주사슬에 유연한 결사슬을 도입하면, 녹음 점을 낮출 수 있을 뿐 아니라, 중합체의 용해도도 증가시키고, 매트릭스 고분자와의 섞임성도 증가시켜 준다.⁶⁻¹⁰ 따라서 비록 기계적 성질이 약간 떨어지더라도 결사슬을 이용한 사슬의 분자간 인력을 이용하여 섞임성을 증가시키면 많은 부분에서 용용성을 높일 수 있다.⁷

이미 앞의 연구에서는⁸ 폴리 카보네이트를 매트릭

스로 사용하였을 때 결 가지를 갖는 열방성 액정 고분자의 조성에 따른 열적 성질과 기계적 성질을 조사하였고, 액정 고분자의 조성에 따르는 블렌드들의 모폴로지를 전자 현미경으로 조사한 바 있다. 그러나 발표된 대부분의 경우 섞임성과 상용성이 좋지 않음이 발표되었으며, 이를 이용한 복합재료의 물성에 한계가 있음을 지적하였다.

액정 고분자를 구성하는 두가지 혹은 세가지 단량체를 매트릭스 고분자와 함께 용매에 녹인 후 중합하면, 매트릭스 고분자와 함께 존재하는 단량체 사이에서 중합이 일어나기 때문에 기존의 방식대로 이미 합성된 두 고분자를 블렌딩하는 경우보다 훨씬 섞임성과 상용성이 좋게 될 것이다. 물론 이때 사용되는

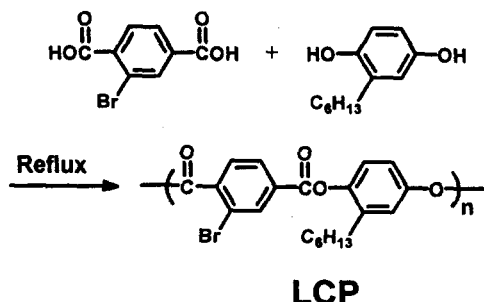
단량체나 매트릭스 고분자는 모두 동일 용매에 녹아야 하며, 용액 속에서 합성된 LCP는 가급적 견고한 막대 모양의 형태를 가져야만 매트릭스 고분자에 대해서 보다 좋은 강화 효과를 얻게 될 것이다.^{1,4,11}

본 연구에서는 이미 합성된 액정 고분자를 매트릭스 고분자와 단순히 블렌드하였을 때 얻은 블렌드들 (polyblend)과 같은 LCP 조성을 갖도록 계산된 단량체와 매트릭스 고분자를 함께 녹인 용액 속에서 반응하여 얻은 중합체 (in-situ composite)를 이용하여 두가지 물질의 열적 성질과 모폴로지를 각각 비교하여 보았다.

실험

단량체의 합성. 2-헥실 히드로퀴논은 문헌을 참고하여 합성하였고,¹² 2-브로모테레프탈 산은 Aldrich Chemical 회사로부터 구입하였다.

중합 방법. 고분자는 2-헥실 히드로퀴논과 2-브로모테레프탈산을 같은 당량으로 하여 피리딘 존재 하에서 직접 축합 방법을 이용하여 얻었다.¹³ 얻어진 중합체는 메틸 알코올과 물로 씻은 후 건조 오븐에서 말렸다.

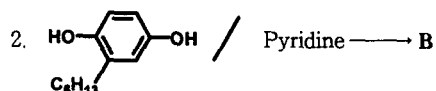
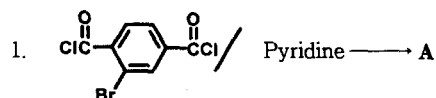


Polyblend: 얻어진 LCP와 PC를 실온에서 각각 클로로포름/트리플루오로 아세트 산 (50/50 무게비)의 혼합 용매에 녹이고, 매트릭스 고분자인 PC에 대해 블렌딩하는 LCP의 조성은 무게비로 3%, 5%, 그리고 10%로 하였다.⁸

PC/LCP Blending Polyblend

PC/LCP=97/ 3
(wt%) 97/ 5
 90/10

In-situ Composite: Polyblend와는 달리 두가지 단량체들과 매트릭스 고분자인 PC를 함께 녹일 수 있는 용매 속에서 중합하여, 두 종류의 고분자들의 물성을 비교하도록 LCP의 조성을 polyblend와 같이 무게비로 3%, 5%, 그리고 10%로 하였다.



3. PC/Pyridine → C

4. A+B+C Reflux In-situ Composite

PC/LCP=97/3
(wt%) 95/5
 90/10

각 무게비에 따른 고분자의 합성 방법은 동일하였다. 예로, 10%의 in-situ composite의 합성 방법을 소개하면 다음과 같다. 염소화된 2-브로모테레프탈산 0.282 g (1×10^{-3} mole)을 피리딘 20 mL에 녹인다. 2-헥실 히드로퀴논은 0.193 g (1×10^{-3} mole)을 피리딘 20 mL에 녹이고, 폴리카보네이트 3.627 g을 피리딘 97 mL에 녹인다. 각각 녹인 세가지 용액을 섞어 140 °C에서 24시간 동안 환류시킨다. 반응 중 침전물은 관찰되지 않았다. 반응 후 반응물은 에틸 알코올에 떨어뜨려 침전을 얻는다. 침전물을 에틸 알콜에서 여러번 세척 후에 거르고 60 °C의 건조 오븐에서 하루정도 말린다. Table 1에 같은 방법으로 합성된 두가지 고분자의 열적 성질을 LCP 조성에 따라 나타내었다. 매트릭스 고분자로 쓰인 PC는 수평균 분자량이 30700이었으며, Dow Corning사 제품이었다.

특성 조사. 시차 주사 열 분석기 (DSC)와 TGA는 듀폰 사의 DuPont 910 모델을 사용하였고, 승온 및 냉각 속도는 분당 20 °C로 하였다. ¹H-NMR 스펙트럼을 얻기위해 Bruker DPX-300D를 이용하였으며, 필름 형태의 고분자가 가지는 LCP의 분산을 측정하

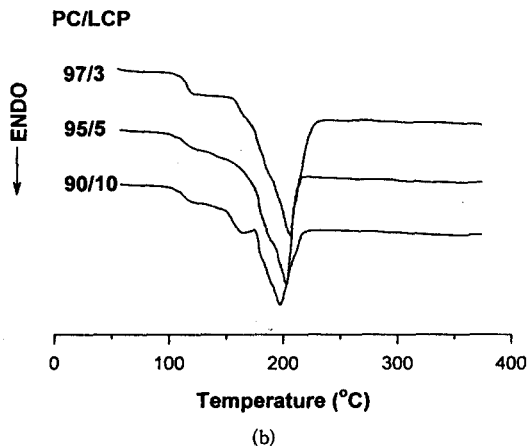
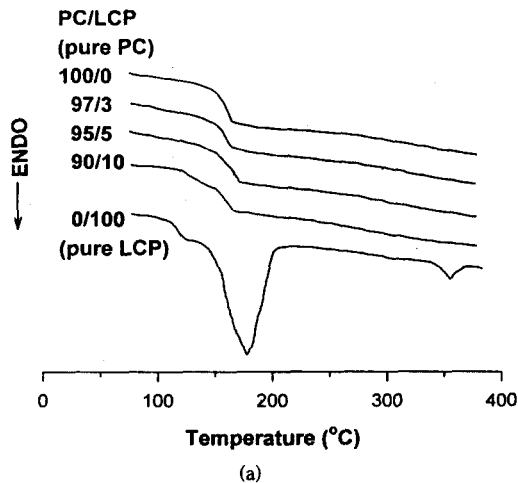


Figure 1. DSC thermograms of (a) polyblend and (b) in-situ composite.

기 위해 액체 질소 속에서 급냉시켜 분절된 단면을 전자 현미경 (Hitachi S-2400)으로 조사하였다. 넓은 각 X-ray 회절도 (diffractogram)는 Cu-K α 타겟을 이용하여 Ni-필터가 장착된 JEOL JDX-8D를 사용하여 얻었다. 측정 속도는 분당 4도로 하였다. 결정화도는 얻은 회절도에서 결정 면적과 비결정 면적의 비로 계산하였다.¹⁴

결과 및 고찰

열적 성질. Fig. 1(a)에 LCP 조성에 따른 PC의

Table 1. Thermal Properties of the Polyblend and In-situ Composite

PC/LCP (wt%)	polyblend					in-situ composite				
	T_g °C	T_m °C	T_i °C	D.C. %	L.C.	η_{inh}^a %	yield %	T_g °C	T_m °C	ΔH_m^a J/g
100/0 (PC)	142	-	-	0	n.o. ^c					
97/3	142	-	-	0	n.o.	0.53 ^d	78	103	204	55.8
95/5	142	-	-	0	n.o.	0.51 ^d	75	100	199	30.9
90/10	126	142	-	2	n.o.	0.43 ^d	76	100	195	22.0
0/100 (LCP)	106	181	352	32	Nem ^e	0.63 ^f	82			14.4

^a Enthalpy change of fusion. ^b Degree of crystallinity. ^c Not observed. ^d Inherent viscosities were measured at 25 °C at 0.2 g/dL in pyridine. ^e Nematic texture. ^f Inherent viscosities was measured at 20 °C at 0.2 g/dL in CF₃COOH/CHCl₃ (50/50 wt%).

블렌드들에 대한 DSC의 열곡선을 나타내었다. LCP를 3%에서 5%까지 변화시켜 보았으나, 전체의 열곡선은 매트릭스로 사용된 PC와 거의 동일하였다. 이는 블렌드에 사용된 LCP의 양이 PC에 비해 워낙 작았기 때문으로 추측된다. Fig. 1로부터 얻은 결과를 Table 1에 정리하였다. LCP의 성분율 10% 사용한 블렌드들에서는 유리전이온도 (T_g)가 142 °C에서 나타난 PC의 T_g 외에도 126 °C에서도 전이온도가 관찰되었다.⁸ 이는 순수한 LCP의 곡선에서 나타난 T_g (106 °C)에 영향을 받은 것으로 추측이 된다. 이러한 결과들은 대개의 열가소성 수지와 LCP 블렌드들에서 자주 볼 수 있듯이 섞임성이 좋지 못한 계 (immiscible system)임을 알 수 있었다. 순수한 LCP의 녹음전이온도 (T_m)와 등방성 액체화 전이온도 (T_i)는 각각 181 °C와 352 °C이었으며, 그에 따른 용융 엔탈피는 14.4 J/g이었다. 녹음온도 이상에서 편광 현미경에 의해 네마틱의 전형적인 실 구조가 관찰되었다.⁸ PC는 비결정의 고분자이므로 T_m 은 나타나지 않았으며, 블렌드들 역시 PC에 대해 LCP의 조성 %가 작은 결과로 T_m 과 T_i 는 나타나지 않았다. 따라서 10% LCP를 갖는 블렌드에서도 편광 현미경에 의한 액정 구조는 관찰되지 않았다.

In-situ composite의 열곡선을 Fig. 1(b)에 나타내었다. 비록 같은 조성이지만 합성 방법을 달리한 in-situ composite의 경우는 매트릭스 고분자에 대한 LCP의 조성이 3%에서부터 10%까지 변화시켰음에도 불구하고 T_g 는 거의 같은 값을 나타내었다

(Table 1 참조). 그러나 T_m 은 PC 중 LCP의 조성이 3%에서 10%로 증가함에 따라 204 °C에서 195 °C로 감소하였다. T_m 과 마찬가지로 용융 엔탈피 (ΔH_m)도 역시 LCP의 조성 %가 증가함에 따라 55.8에서 22.0 J/g으로 감소하였다.

X-ray를 이용한 블렌드들 (polyblend)의 결정화도는 순수한 액정 고분자일 때는 32%였으나, 액정 성분이 3%일 때는 35%의 결정화도를 보였으며, 액정 성분이 그 이하 일때는 PC와 같은 비결정질임을 알 수 있었다 (Table 1 참조). 그러나 in-situ composite의 경우에는 LCP의 조성 %가 증가함에 따라 35%에서 31%로 감소하였다. 각 고분자들의 X-ray 회절도를 Fig. 2에 나타내었다. Polyblend와 in-situ composite들의 회절도로부터 PC와 LCP의 조성은 비록 같을지라도 전혀 다른 구조의 고분자가 얻어졌음을 알 수 있다. 이런 결과는 앞에서 기술한 바와 같이, 이미 만들어진 고분자들을 단순 블렌딩한 (polyblend) 방법과 단량체들과 매트릭스 고분자를 같은 용매에 녹여 합성한 (in-situ composite) 결과의 차이라고 생각된다.

매트릭스 고분자 사이에서 합성된 LCP의 효과를 조사하기 위해 in-situ composite들을 피리딘에 녹인 후, 유리판에 부어 얻은 필름 (solvent casting)을 편광 현미경을 이용하여 조사하였다. PC에 대해 LCP가 3%일 때는 큰 domain이 형성되었으나 (Fig. 3 참조), 5%에서 10%로 증가할수록 PC의 domain 크기가 점차 작아짐을 보여주고 있다. 따라서 같은 용액 속에서 합성된 LCP는 PC에 대해 기핵제 (nucleating agent)로 작용함을 알 수 있었고, 적어도 상분리는 없었음을 알았다. LCP를 이용하여 이와 유사한 결과가^{15,16} 다른 연구자에 의해서도 발표되었는데, 그중에 Joseph 등은¹⁵ LCP가 매트릭스 고분자와 반응시 기핵제로 작용함을 보고하였고, 이런 효과를 용융 엔탈피로 설명하였다.

In-situ composite 중에서 증합된 LCP의 반응성을 조사하기 위해 각 composite들을 클로로포름/트리플루오로 아세트산 ($CF_3COOH/CHCl_3$: 50/50 무게비)의 혼합 용매에 녹여 composite 속에 포함된 LCP만을 추출하여 1H -NMR을 찍어서 composite 되기 전의 순수한 LCP와 비교하였는데, 두가지 LCP가 동일함을 확인하였다.¹³ 또한 추출된 후의

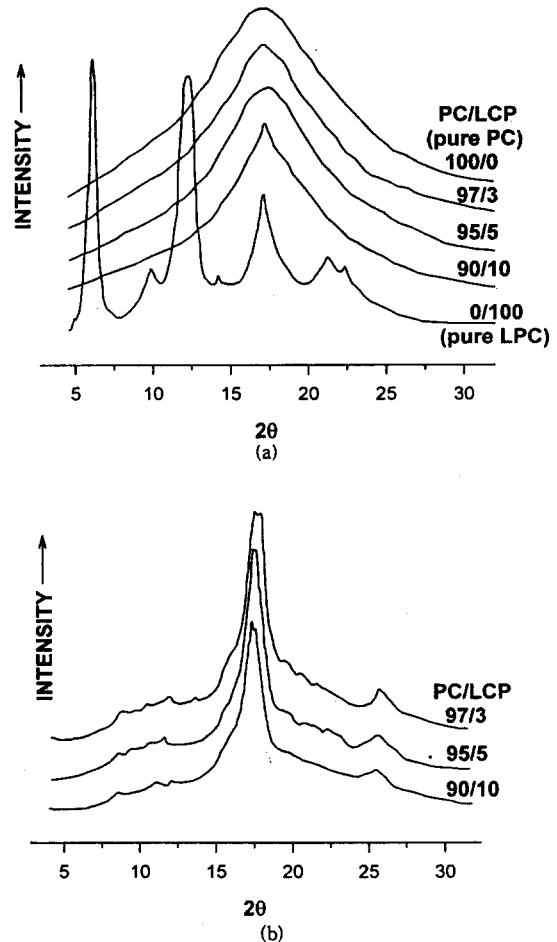
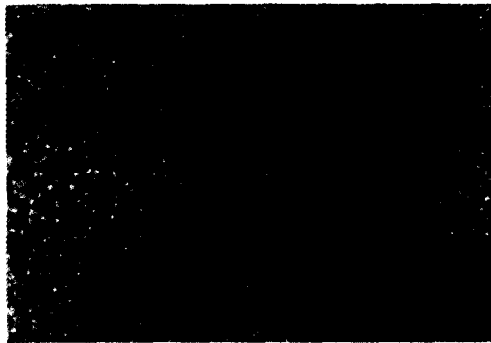


Figure 2. Wide angle X-ray diffractograms of (a) polyblend and (b) in-situ composite.

LCP의 inherent 점도를 측정하였다. 흥미롭게도 3%, 5%, 그리고 10%의 경우가 모두 0.31-0.32의 거의 일정한 점성도 값을 보였다. 이런 결과는 용액 중에 존재하는 매트릭스 고분자 사슬로 인해 LCP를 합성하게 될 단량체들의 움직임이 %농도에는 무관하게 제한받는 것으로 생각된다. 따라서 Table 1의 유리전이온도가 LCP 조성에 무관하게 일정한 것은 composite를 이루고 있는 일정한 LCP 분자량에 기인되는 것으로 생각되며, composite 중의 LCP 성분이 변화함에 따라 결정화도와 그에 따른 T_m 이나 ΔH_m 도 일정하게 변하는 것은 PC와 LCP의 단량체들이 용액 중에서 반응 중 결정화 유도 반응 (crystal induced



(a)



(b)



(c)

Figure 3. Polarized optical micrographs of the solution casting films at room temperature (magnification 250 x); (a) 3%, (b) 5%, and (c) 10% in-situ composite.

reaction)에^{17,18} 관계하는 것으로 추론된다. 이는 LCP가 PC에 대해 기핵제의 역할을 하는 것으로 보아도 가능성이 있다. 하지만 composite 중 적은 LCP 성분이 오히려 높은 T_m 이나 ΔH_m 값을 나타내는 현상은 이후 더 연구되어야 할 것이다.

Table 2. Thermogravimetric Analyses of Polyblend and In-situ Composite

PC/LCP (wt%)	polyblend				in-situ composite			
	T_D^a ℃	T_{Dmax}^b ℃	T_{D60}^c ℃	wt_{600}^R %	T_D^a ℃	T_{Dmax}^b ℃	T_{D60}^c ℃	wt_{600}^R %
100/0 (PC)	485	537	538	26				
97/3	459	530	531	26	347	517	516	16
95/5	457	534	537	26	350	516	515	19
90/10	436	536	536	26	348	519	516	17
0/100 (LCP)	387	464	471	30				

^a Initial weight loss temperature. ^b Maximum weight loss temperature. ^c 50% weight loss temperature. ^d Weight percent of residue at 600 °C.

TGA를 사용하여 얻은 열 안정성을 Table 2에 실었다. Polyblend의 경우에 LCP의 성분이 증가할수록 각각의 블렌드들은 초기분해온도 (T_D)가 459 °C에서부터 서서히 감소하여 순수 LCP일 때는 387 °C를 보였다. 최대분해온도 (T_{Dmax})는 액정 고분자의 성분 변화에 따라 537-464 °C의 대체로 높은 값을 보였다. LCP는 알킬 결사슬이 1차로 분해되기 때문에 T_D 나 T_{Dmax} 가 다른 블렌드들보다 낮았으나, LCP는 주사슬이 가지는 강직한 구조 때문에 600 °C까지 가열시 (wt_{600}^R)에는 오히려 가장 높은 잔류량 (32 %)을 보이고 있다.¹⁰ 이는 페닐 고리구조를 갖는 고분자에서 흔히 볼 수 있듯이 높은 타르를 생성한다. 이와는 달리 in-situ composite는 LCP의 조성에 무관하게 각 분해온도가 거의 유사한 값을 보이고 있고, 전체적인 열 안정성은 polyblend들에 비교해서 좋지 못하였다.

모폴로지. 두가지 다른 고분자 종류의 모폴로지를 확인하기 위해 전자 현미경 (SEM)을 이용하였다 (Fig. 4 참조). 필름의 분절된 단면을 보면 polyblend의 경우에 LCP의 조성 %가 PC에 대해 (b) 3%, (c) 5%, 그리고 (d) 10%로 증가함에 따라 구형 모양의 액정이 점점 커짐을 보이고 있다. 3%인 경우는 직경이 약 0.1-0.3 μm 이며, 10%로 증가하면 액정 입자들끼리의 뭉침에 따라 직경이 0.2-0.6 μm 인 보다 큰 입자를 보인다. 이는 이미 서술한 대로 섞임성이 좋지 못한 계임을 확인할 수 있었다.

그러나 in-situ composite의 경우는 매트릭스 고분

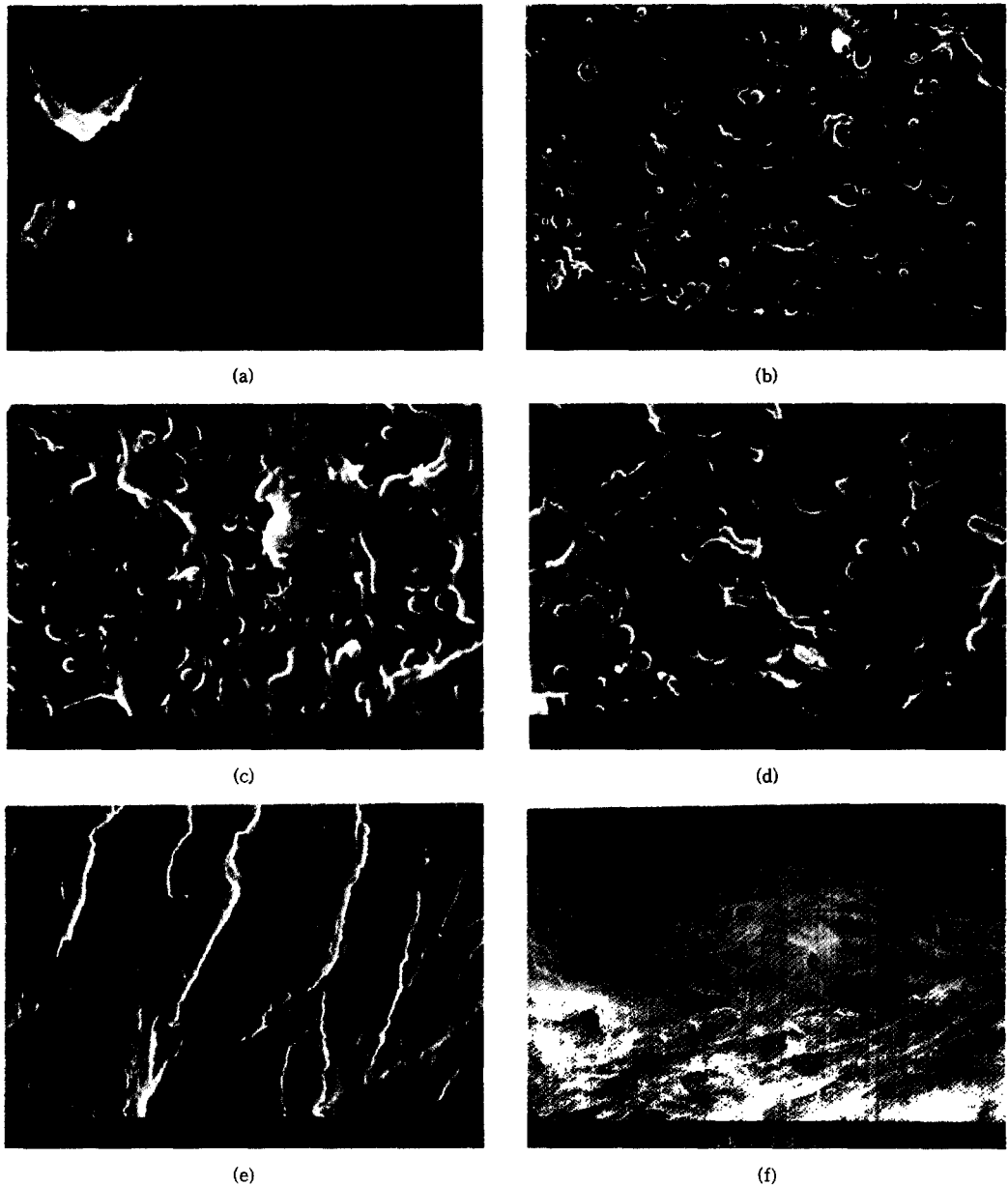


Figure 4. SEM micrographs of fracture surfaces of the films (a) pure PC, (b) 3%, (c) 5%, (d) 10% polyblend, (e) 10% in-situ composite (10000 X), and (f) pure LCP (5000 X).

자 중 LCP의 조성 %와는 무관하게 거의 일정한 형태 (Fig. 4(f))를 나타내고 있음을 알 수 있으며, 분리되어 보이는 구형의 액정 고분자는 전혀 볼 수 없었다. 이런 현상은 섞임성이 가능한 것도 있겠지만,

반면에 composite가 가지는 LCP의 분자량이 작아짐에 따라 입자의 크기가 작아져서 LCP가 보이지 않을 수도 있다 (3%와 5%는 그림에 나타내지 않았다). (a)와 (e)는 각각 순수한 PC와 LCP의 사진이다.

결 론

액정 고분자와 PC를 이용한 단순 블렌드 (polyblend)들과 단량체들을 매트릭스 고분자에 함께 녹인 용액에서 얻은 중합체 (in-situ composite)의 열적 성질을 비교하였다. 각각은 LCP의 조성이 3%, 5%, 그리고 10% 되게 하였다. 비록 조성은 같았지만 합성한 방법에 따라 전혀 다른 중합체들을 얻을 수 있었다. T_g 값으로 미루어 polyblend에서는 LCP와 PC는 섞임성이 좋지 못한 계임을 알았으며, 열분해온도는 436 °C 이상의 높은 초기분해온도를 보였다. In-situ composite는 LCP가 매트릭스 고분자에 대해 기핵제로 작용함을 확인하였으며, 초기 열분해 온도는 polyblend보다 낮았다.

Polyblend의 경우 SEM상에서 LCP의 성분이 증가함에 따라 구형의 LCP domain이 점점 크게 관찰되었으나, 반면에 in-situ composite는 LCP의 조성에 무관하게 일정하였으며, 분리된 구형의 LCP domain도 관찰되지 않았다.

참 고 문 헌

1. A. I. Isayev and M. Modic, *Polym. Compos.*, **8**, 158 (1987).
2. A. Siegmänn, A. Dagan, and S. Kenig, *Polymer*, **26**, 1325 (1985).
3. T. Chung, *Plast. Eng.*, **43**, 39(1987).
4. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410(1987).
5. D. Dutta, H. Fruitwala, A. Kohli, and R. A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1005 (1990).
6. J.-H. Chang and R. J. Farris, *Polym. J.*, **27**, 780 (1995).
7. J.-H. Chang and B.-W. Jo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 939 (1996).
8. J.-H. Chang, B.-K. Choi, J.-H. Kim, S.-M. Lee, and M.-S. Bang, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1564 (1997).
9. B. Y. Shin and I. J. Chung, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 22 (1990).
10. J.-H. Chang, S.-M. Lee, N.-J. Park, B.-W. Jo, and M.-S. Bang, *Polymer(Korea)*, **18**(6), 966 (1994).
11. G. Crevecoeur and G. Groeninckx, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 839 (1994).
12. G. Zweifel and H. C. Brown, *Org. Reactions*, **1**, 123 (1963).
13. J. Majnusz and R. W. Lenz, *Eur. Polym. J.*, **21**, 565 (1985).
14. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", p. 507, John Wiley and Sons, New York, 1980.
15. E. G. Joseph, G. L. Wilkes, and D. G. Baird, "Polymeric Liquid Crystals", ed. by A. Blumstein, Plenum Press, New York, 1985.
16. G. Sigaud, M. F. Achard, F. Hardouin, and H. Gasparous, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **155**, 443 (1988).
17. C. K. Ober, J.-I. Jin, and R. W. Lenz, *Adv. Polym. Sci.*, **59**, 103 (1984).
18. D. S. Ryu, T. Inoue, and K. Osaki, *Polymer*, **39**, 2515 (1998).