

전 방향족 폴리에스테르의 유변학적 성질

이 석 현 · 최 형 천

아주대학교 공과대학 화공과

*고려화학(주) 중앙연구소

(1984년 8월 1일 접수, 1984년 9월 20일 심사완료)

요약: 용융상태에서 비 등방성을 보인 폴리에스테르를 클로로히드로퀴논 및 테레프탈산을 주로하고, 4-4'-비페놀과 이소프탈산을 소량 첨가시켜 이들 이 염기산 및 디올의 에스테르화 반응에 의해 합성하였다. 위 고분자는 DSC 및 DTA 측정결과, thermotropic 액정 거동을 보였다. 위 고분자의 유변학적 거동을 Instron capillary rheometer를 이용하여 측정하였다. 점도는 측정된 모든 응력속도 범위에서 온도에 따라 감소한 후 증가하여 최소현상을 보였다. 액정의 형성과 함께 flow index는 증가하는 경향을 보였으며 yield stress가 관측되었다. 위의 결과들은 거의 나란히 배열된 단단한 사슬들의 집합체인 flow unit를 가정하여 정성적으로 해석되었다.

1. 서 론

높은 강도 및 모듈러스를 갖는 고분자는 크게 두가지로 나눌 수 있다. 예를들면 폴리에틸렌처럼 고분자 사슬의 유연성이 클 경우는 결정상태에서 접어져있던 사슬들을 극한늘림을 통하여 미크로피브릴의 크기를 가능한 줄임으로써 고강도를 얻을 수 있다^{1,2,3}. 그 반대로 방향족 폴리아미드 섬유(예: 아라미드, Kevlar) 처럼 사슬이 매우 단단할 경우는 결정 상태에서도 사슬이 접어지지 않으므로 분자들의 배향이 용이하며, 특히 용액(또는 용융) 상태에서 액정형태의 비 등방성 유체가 형성되면 사슬들의 집합체의 배향이 따르기 때문에 높은 기계적 성질을 보이게 된다. 그러나 고분자의 사슬이 단단하면 일반적으로 용해도가 감소하며 용점이 높아지기 때문에 가공상의 어려움은 피할 수 없게된다^{4,5}.

전 방향족 폴리에스테르는 후자의 범주에 속하며 용융상태에서 비 등방성 유체가 형성되므로 (thermotropic liquid crystal) 용액상태에서 액정이 형성되는 방향족 폴리아미드계 (lyotropic liquid crystal) 보다는 엔지니어링 플라스틱에 있

어서 활용도는 더 넓을 것으로 생각된다.

한편, 전 방향족 폴리에스테르의 유변학적 특성에 관한 연구는 매우 희소하며 지금까지 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)와 p-히드록시 벤조산의 공중합체에 대한 연구가 눈에 띈다^{6,7,8}. 고분자 사슬이 단단하면 임계온도(또는 임계농도) 이상에서는 비 등방성 상이 형성되며 유체흐름에 의해 이들 거대구조의 변형 및 배향이 따르기 때문에 시간, 응력속도, 측정방법등에 따라 거동이 달라진다. 묽은 용액에서 막대와 같은 사슬로 이루어진 계에 있어서는 이론적 고찰이 보고되고 있으나 방향족 폴리에스테르와 같은 독특한 성격의 고분자 유체는 아직 이론적 접근이 어려운 상태에 있다. 위의 유체를 완전 특성화하고 이해하기 위해서는 다양한 방법의 유변학적 측정이 필요하겠으나 본 연구에서는 일차적으로 Capillary rheometer를 이용한 측정결과를 소개한다. 특히 단단한 사슬과 유연한 사슬의 공중합이 아닌 비선형 단위체의 공중합을 시도하여 용점을 낮추고 아울러 사슬의 단단함을 유지시켰으며, 열적 성질을 함께 측정하여 액정 형성은 물론 액정 형성에 따른 유변학적 성질을 면

밀히 검토하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시료

이염기산으로 테레프탈산 및 이소프탈산을, 디올로서 클로로히드로퀴논과 4,4'-비페놀을 각각 4:1의 몰비로 사용하여 공중합에 의해 전 방향족 폴리에스테르를 합성하였다. 디올은 모두 아세틸화 한후에 사용하였으나 반응중 손실을 대비하여 소량의 무수초산을 첨가하였다. reflux condenser와 고진공을 이용하여 중합반응을 수행하였으며 그 과정은 일반적인 방향족 폴리에스테르 합성과 유사하였다⁹.

합성된 고분자 0.4g을 p-클로로페놀 100ml에 녹인후 35°C에서 inherent viscosity를 측정하였다. 그 결과 1.92dl/g의 점도를 나타냈으며, 분자량은 상당히 높을 것으로 예측된다.

2-2. 열적 성질 측정

유동사 열분석기 모델 990, Differential Scanning Calorimeter(이하 DSC) cell을 사용하였다 유속 50ml/min으로 질소를 통과시키면서 가열속도를 10°C/min로 택하여 측정하였으며 시료의 양은 10mg 정도 이었다. 그리고 Rigaku Denki 열분석기 모델 PTC-10A로써 Differential Thermal Analysis(이하 DTA) 및 Thermogravimetric Analysis(이하 TGA)를 실시하였다. 실험 조건은 공기 분위기에서 10°C/min으로 온도를 변화시켰다.

2-3. 용융 점도 측정

Instron Capillary Rheometer 모델 3211을 사용하였다. 플런저 강하 속도에 따라 힘을 측정하며 이로부터 응력 및 절보기 응력속도를 계산하였다. 모든 측정은 entry angle 90°, 직경 0.05인치, 그리고 길이/직경의 비가 20, 40, 60인 capillary를 사용하였다. Bagley 보정은 본 실험에서처럼 크게 높지 않은 응력속도 범위에서 그 크기가 5% 미만이었으며, 따라서 그 보정은 생략하였으나, 절보기 응력은 Weissenberg-Rabinowitsch 보정을 통하여 capillary 벽면에서의 응력속도로 변환하였다.

한편, 온도 및 응력속도에 따른 die swell을

측정하기 위하여 extrudate의 직경을 조사하였다. die를 나온직후 급격히 냉각시킨후 측정하였으며, 액정이 형성되는 온도 범위에서는 중력장에 의한 filament drawing을 피할 수 없었으므로 정밀한 측정이 어려웠다.

3. 결 과

3-1. 열적 성질

전 방향족 폴리에스테르처럼 특정 온도 범위에서 비 등방성을 보이는 thermotropic 액정계의 경우, 편광 현미경, 빛 및 X-선 산란, 그리고 열적 거동을 조사함으로써 액정상의 유·무등을 판별할 수 있다.

본 연구에서는 일차적으로 열적 거동을 조사하였다. Fig.1에 TGA 및 DTA 결과를 도시하였

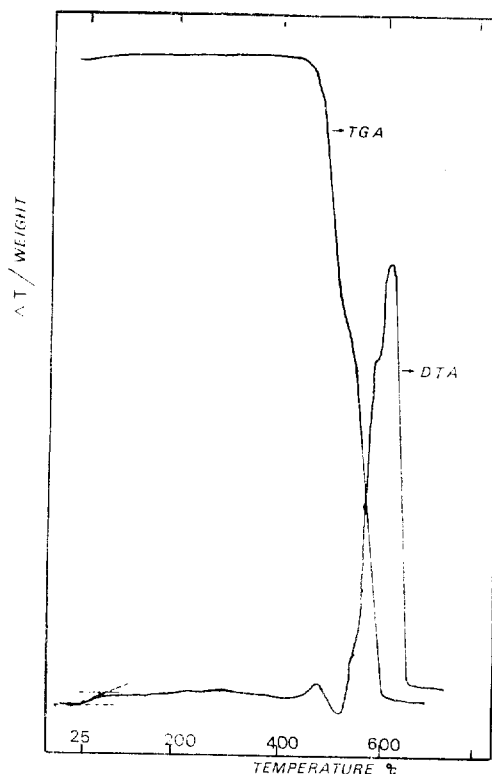


Fig. 1. Thermogravimetric curve and DTA characteristics of an polyester based on chlorohydroquinone and terephthalic acid modified with 4,4'-biphenol and isophthalic acid.

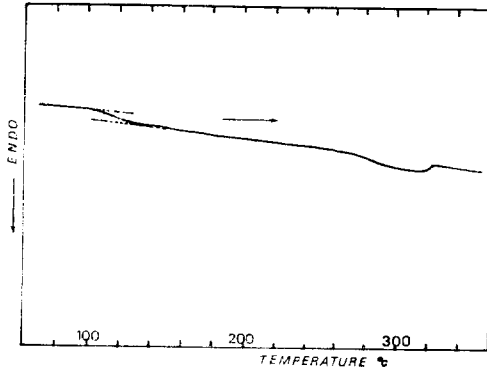


Fig. 2. DSC thermogram of an polyester based on chlorohydroquinone and terephthalic acid modified with 4,4'-biphenol and isophthalic acid.

다. 합성된 고분자는 예측대로 420°C의 높은 온도까지 열적으로 안정하며 가습성은 무시될 수 있을것으로 생각된다. 한편, DTA결과에서는 하나의 기울기 변화, 하나의 열에너지 흡수피크가 관찰된다. 일반적으로 액정이 형성될 경우 상자체가 열역학적으로 잘 정의되므로 유리전이와는 달리 흡수피크가 관찰된다. 따라서 300°C부근의 약한 흡수피크는 액정이 형성되는 온도, 110°C 부근의 기울기 변화는 유리전이 온도로 해석될 수 있다¹². 이소프탈산과의 공중합으로 비 선형 단위체가 주사슬에 들어가므로 용융점이 비교적 낮은것이다.

위의 흡수피크는 DSC의 결과 (Fig.2)에서도 뚜렷이 볼 수 있다. 285°C에서 312°C까지의 비교적 넓은 범위의 흡수피크 이면서도 그 면적은 크지않다.

피크가 넓은 것은 고분자의 분자량 분산과 액정 형성의 속도론적 영향때문으로 생각되며, 피크의 세기가 약한 것은 비 선형 단위체의 도입으로 반 결정상태(semicrystalline state)에서 액정상태로 전이되는 점에서의 엔트로피 얻음이 크지 않기 때문으로 생각된다. 결과적으로 상당히 넓은 온도 범위에서 액정상과 반결정상이 공존하며 이들의 분률에 따라 물리적, 기계적, 유변학적 성질의 변화가 클것으로 사료된다(용융 점도 참조).

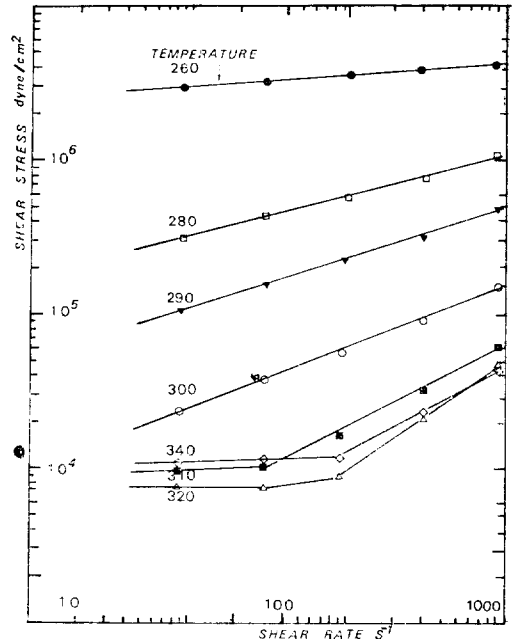


Fig. 3. Shear stress versus apparent shear rate $\Gamma\left(\frac{4Q}{\pi R^3}\right)$ as a function of temperature.

3-2. 유변학적 성질

본 연구에서는 액정 형성 전후의 온도범위를 택하여 액정 형성에 따른 유변학적 성질 조사에 역점을 두었으며 응력속도 범위는 고분자 가공 범위에 해당되도록하여 가공성까지도 검토코져 하였다.

3-2-1. 응력 측정

낮은 온도에서는 응력속도에 관계없이 응력의 overshoot가 관찰되었으며 수분내에 안정하게 되어 응력측정이 용이하였다. 300°C 이상의 높은 온도에서는 응력의 overshoot의 크기는 작아지거나 거의 관찰되지 않았으며, 상대적으로 시간에 따른 응력의 요동이 심하였다. 이것은 load cell의 감도가 높기도하지만 액정의 형성과 함께 막대와같은 사슬들의 배향이 따르기 때문으로도 생각된다.

3-2-2. 흐름 곡선

Fig.3에 Reiner consistency 변수인 응력(τ_w)과 응력속도($\Gamma=4Q/\pi R^3$)의 관계를 대수그래프로 나타내었다.

260°C에서 300°C까지는 직선의 관계를 보이며 그 기울기(n ; flow index)는 온도와 함께 커짐을 알 수 있다. 310°C에서 340°C까지는 낮은 속도에서는 응력 변화가 거의 없으며 100s^{-1} 이상의 높은 속도에서는 거의 직선의 관계를 보였다. 위의 결과는 전술의 열분석에서 관측되었던 액정 형성의 온도 부근을 전후하여 flow mechanism이 달라짐을 의미한다. 즉 낮은 온도에서는 power law가 만족되며, 높은 온도에서는 yield stress를 보인 후 power law가 만족된다. flow index는 점점 커진 후 다시 320°C~340°C에서는 감소해 가는 경향을 볼 수 있었다.

한편 위의 consistency 변수중 응력속도 ($\dot{\Gamma}$)를 Weissenberg-Rabinowitsch 보정을 통하여 Capillary 벽면에서의 true shear rate ($\dot{\gamma}_w$)로 변환시킨 후 겔보기 점도($\eta = \tau_w / \dot{\gamma}_w$)를 구하였다. yield stress를 보인 부분에서는 n 값을 구할 수 없었으므로 τ_w 와 $\dot{\Gamma}$ 의 비인 effective viscosity를 계산하였다(Fig.4).

300°C 미만에서는 점도는 응력속도에 따라 직선적으로 감소하여 전형적인 고분자 용융액체의 비 뉴턴유체 거동을 보이며^{14,15} 그 이상에서는

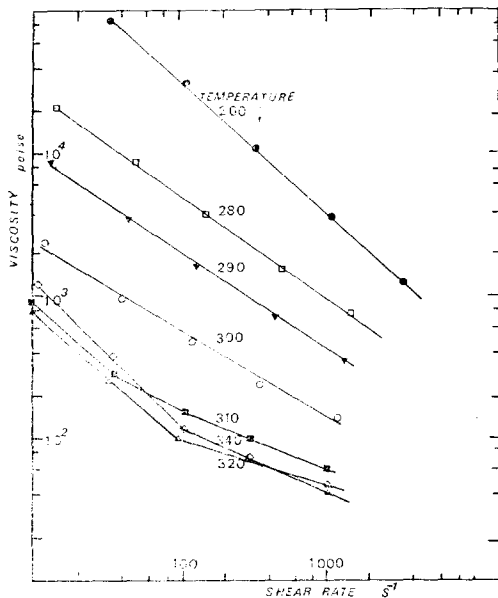


Fig. 4. Viscosity vs true shear rate as a function of temperature.

점도변화가 단순하지 않고 응력속도가 커질수록 점도 감소폭은 작아지는 결과를 보였다.

3-3-3. 온도에 따른 점도의 변화

일정한 응력속도 $\dot{\Gamma}$ 에 대해서 온도에 따른 점도의 변화를 반대수 그래프로 나타내었다(Fig.5) 전 범위의 응력속도에서 점도는 온도가 증가함에 따라 감소한 후 다시 증가하는 경향을 볼 수 있으며 그 변화폭은 응력속도가 커질수록 완만하여짐을 알 수 있다.

예를들면 점도는 290°C에서 급격히 감소하여 320°C에서 최소를 보인 후 340°C에서 다시 증가한 것이다. 위 현상은 액정의 형성과 더불어 최소가 된 후 다시 등방성 액체로 되면서 점도가 증가해 가는 것으로 이해될 수 있다¹⁸.

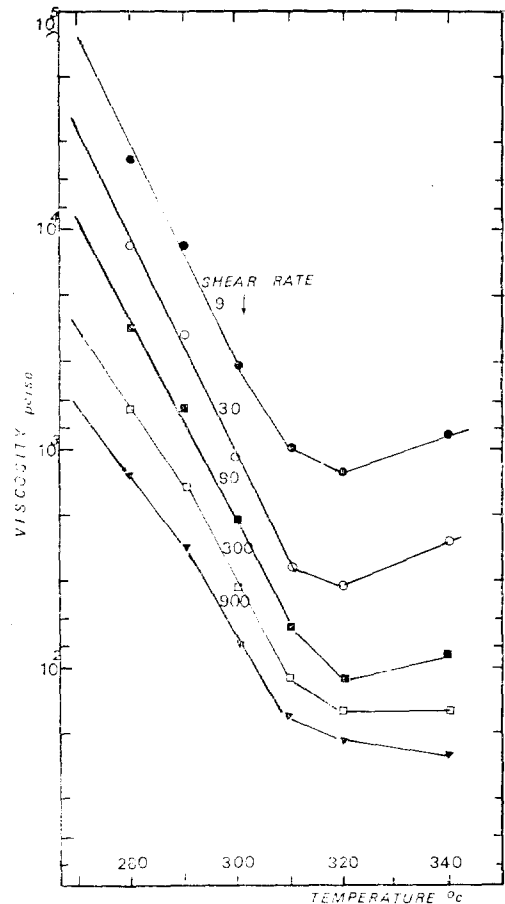


Fig. 5. Viscosity vs temperature as a function of apparent shear rate.

3-3-4. Die Swell 측정

Die Swell은 고분자와 같은 비 뉴턴 유체인 경우 탄성도와 밀접하게 연관되어 있는 것으로 알려져 있으며, extrudate의 직경을 측정하여 구할 수 있다. 액정 형성 이하의 온도에서는 extrudate의 표면은 흠이 없었으나, 그 이상에서는 filament의 drawing이 일어나기 때문에 측정이 어려웠다

Fig.6에 의하면 전 범위의 응력(또는 응력속도)에서 capillary와 extrudate의 직경비는 1보다 작았다. 따라서 die swell이라기 보다는 area reduction ratio이며 이는 또한 negative normal stress difference임을 의미한다. 고분자 액정계에 있어서 die swell은 크기가 작거나 무시될 수 있음은 이미 문헌에 보고되어 있으나^{16,17} 그 자세한 mechanism은 아직 이해되고 있지 않다.

한편 등방성 액체로 생각되는 340°C에서는 draw down이 되지 않고 extrudate가 방울져서 떨어졌다. 이것은 액정상태보다 점도는 증가하였으나, 표면장력에 의한 힘이 중력장에 의한 extensional viscosity 보다는 커져서 filament drawing이 불안정해지기 때문으로 생각될 수 있으나 액정에서 등방성 액체로 이동될때의 표면장력에 관한 자료가 희박하여 확실한 해석은 시간을 요한다.

4. 고 찰

4-1. 시간의 영향

비 뉴턴 유체에 있어서 stress overshoot가 일

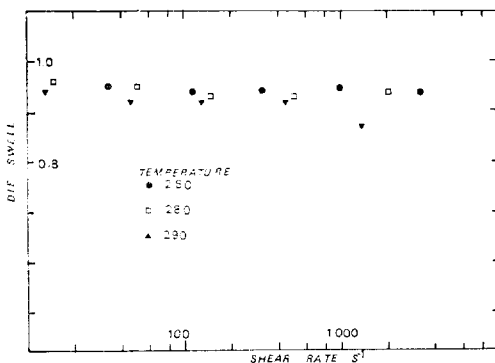


Fig. 6. Die swell vs true shear rate as a function of temperature. L/D=60

어나는것은 비 선형 점탄성 성질로서 이해되어 있다¹⁹ 본 실험에서도 그것을 관측하였으나 액정 형성으로 온도가 변화 될수록 크기는 작아졌다. 이 사실은 액정형성에 따라 entanglement density가 감소하거나 그 변화속도가 주어진 응력속도에 비하여 충분히 빨라짐을 의미한다. 그러나 본 실험 뿐만아니라 Wissbrun¹⁸ 등의 결과에서 액정상태에 ~ 응력이완시간은 대단히 크다는 사실이 알려져 있으므로 일견 모순처럼 보인다. 위의 모순은 다음 사실로써 이해될 수 있다.

4-2. 초분자크기의 구역구조

액정상태에서는 막대와 같은 단단한 고분자 사슬이 국부적으로 서로 나란하게 배열되어 있어 하나의 초분자크기의 flow unit를 형성한다고 가정할 수 있다. 그러면 사슬들의 운동은 coupled 되어 있으므로 응력이완시간은 길어지나 entanglement density는 작아지게 될 것이다. entanglement density의 감소는 laminar flow에 따른 저장탄성에너지를 줄이게 될 것이므로 die swell의 결과를 정성적으로 이해할 수도 있다.

또한 위의 초분자크기의 flow unit의 가정은 액정상태에서 관측된 yield stress^{19,20} 및 시간에 따른 점도의 감소²¹를 설명할 수 있다. 즉 flow가 일어나기 위해서는 한계치 이상의 높은 응력이 필요하고 주어진 응력속도에 상응하는 flow unit 크기가 형성되기까지 시간에 따라 점도가 변화되어야 하기 때문이다.

4-3. 온도에 따른 flow index의 변화

지금까지 몇편의 논문만이 thermotropic 액정계의 유변학적 성질을 보고하고 있으나^{6,7,8,21} flow index에 관한 언급은 찾아보기 힘들었다. 본 연구 결과는 액정형성 쪽으로 온도가 변화되면 flow index는 증가함을 보여주었다.

예를 들면 260°C~340°C까지 각 온도에서의 flow index는 각각 0.1, 0.27, 0.34, 0.42, 0.57, 0.73, 0.55이다. 위 결과는 액정상에서의 막대와같은 사슬들의 상호간섭으로부터 이해될 수 있다.

사슬의 간섭도는 액정이 형성되면 사슬들의 배열이 나란하게 되므로 줄어들고 따라서 뉴턴유체의 성격으로 이동될 것이기 때문이다. 이는 앞

의 stress overshoot의 관측과도 일관성이 있다.

위의 설명은 고분자 수지에 유리섬유를 보강할 때, 유리섬유에 insoluble coating을 하게되면 flow index가 soluble coating 할때보다 증가한다²³는 사실에도 적용될 수 있다. 유리섬유를 보강할 경우는 filamentization이 일어나면 유리섬유간의 상호작용은 커지므로 insoluble coating을 하면 그 간섭을 줄일 수 있기 때문이다. 따라서 위의 system에 있어서는 유리섬유간의 간섭과 fluid matrix에 의한 fiber-orienting drag사이의 균형이 중요해지고, 이 균형은 유리섬유의 함량에 따라 달라지게 될 것이다.

한편 Fisher 등은²⁴ 용융방사에 있어서 critical draw ratio는 flow index에 따라 변하며 n 값이 클 수록, draw resonance를 없앨 수 있는 draw ratio는 증가함을 보고하였다. 그러므로 본 실험에서 관측한 flow index의 증가는 가공측면에서 uniform filament 직경을 얻기위해서 die swell의 감소와함께 긍정적인 사실로 받아들일 수 있다.

4-4. 온도에 따른 점도의 변화

일반적으로 lyotropic 액정계에 있어서 농도에 따른 점도의 최소화 현상은 잘 알려져있다¹⁸. 그러나 thermotropic 계에 있어서는 액정의 형성과함께 점도가 감소하는 사실은 알려졌으나 액정계에서 등방성액체로 되는 경우는 실험적사실이 희박하다. 그 이유는 두 상태를 동시에 측정할 수 있는 점도기가 드물고 높은 온도에서는 열퇴화가 빠르기 때문이다. 본 실험에서도 위의 제약을 받지 않을 수 없었으며 단지 310°C 이상에서는 측정횟수를 늘려 평균치를 구함으로써 결과를 얻었다. 이렇게 얻은 점도의 최소화 현상은 lyotropic계에서와 마찬가지로, 초분자 크기의 flow unit의 배향에 따른 점도 감소로 이해될 수 있다.

5. 결 론

전 방향족 폴리에스테르를 합성하여 유변학적 특성을 조사하였으며 그 결과는 다음과 같다.

첫째, 285°C와 312°C까지의 열적거동으로부터 액정상의 비 등방성 유체가 형성됨을 확인하였으며 비 선형단위체인 이소프탈산의 도입으로 유

리전이온도 및 녹는점이 낮아졌다.

둘째, 액정의 형성에 따라 점도는 최소를 보였으며, flow index는 증가하는 경향을 보였다. 그리고 die swell은 일어나지 않았으며 yield stress가 관측되었다.

위의 결과는 사슬단체들의 나란한 배열 집합체인 초분자크기의 flow unit를 가정하여 정성적으로 이해되었다.

알림 : 본 연구를 가능하게끔 재정적으로 지원해주신 과학재단에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Cifferi and I. M. Ward, "Ultra high modulus polymers" *Appl. Sci. Pub. London* (1977).
2. T. Ohta, *Polym. Eng. & Sci.*, **23**, 697(1983).
3. W. Wu and W. B. Black, *Polym. Eng. & Sci.*, **19**, 1169 (1979)
4. J. Preston, *J. Chem. Ed.*, **58**, 935 (1981).
5. A. Cifferri, W. R. Krigbaum, and R. B. Meyer, "Polymer liquid crystal", Acad Press, New York (1982).
6. R. E. Jerman and D. G. Baird, *J. Rheology* **25**(2), 275 (1981).
7. B. P. Griffin, and M. K. Cox, *Br. Polym. J.* **12**, 147 (1980).
8. W. J. Jr. Jackson, and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976).
9. Y. I. Mok, H. C. Choi, and S. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **6**, 384 (1982).
10. E. B. Bagley, *Trans. Soc. Rheol.*, **5**, 355 (1961).
11. B. Rabinowitsch, *J. Phys. Chem. A.*, **145**, 1 (1929).
12. S. Antoun, R. W. Lenz, and J. I. Jin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1901 (1981).
13. R. Darby, "Viscoelastic fluids" Marcel Dekker, New York (1976).
14. L. E. Nielsen, "Polymer Rheology" Marcel

- Dekker, New York (1978).
15. J. A. Brydson, "Flow properties of polymer melts", The plastic Institute, London (1970).
 16. K. F. Wissbrun, *Br. Polym. J.* **12**, 163 (1980).
 17. D. G. Baird, *J. Rheol.* **24**, 465 (1980).
 18. D. G. Baird, "Liquid Crystalline Order in Polymers" Ed. by A. Blumstein, Chap 7, Acad. Press, New York (1978).
 19. Z. Tadmor and C. G. Gogos, "Principles of Polymer Processing" John Wiley and Sons, New York (1979).
 20. S. P. Papkov, V. G. Kulichikhin, V. D. Kalymyкова, and A. Y. Malkin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1953 (1974).
 21. H. Aoki, D. R. Coffin, T. A. Hancock, D. Harwood, and R. S. Lenk, J. F. Fellers, and J. C. While, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2293 (1979).
 22. A. Cifferi and B. Valenti, "Ultra high modulus polymers" Ed. by A. Cifferi and I. M. Ward, Chap. 7, Appl. Sci. Pub. London (1977).
 23. T. Matsumoto, C. Histori, and S. Ohogis, *Trans. Soc. Rheol.* **19**, 541 (1975).
 24. R. J. Fisher, and M. M. Denn, *Chem. Eng. & Sci.*, **30**, 1129 (1975).

Rheological Properties of Fully Aromatic Polyesters

Suck Hyun Lee and* Hyung Chun Choi

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering Ajou University, Suwon, Korea

**Central Research Institute, Korea Chemical Company, LTD. Suwon, Korea.*

(Received August 1, 1984 ; Accepted September 20, 1984)

Abstract: Anisotropic melt polyester, based on chlorohydroquinone and terephthalic acid modified with 4,4'-biphenol and isophthalic acid, was prepared by esterification reaction of corresponding diols and diacids. This polymer showed thermotropic liquid crystal behavior, which was evidenced by DSC and DTA methods. Rheological properties of this polymer were determined using an Instron capillary rheometer. The melt viscosity first decreased with increasing temperature but then passed through a minimum and increased with further increases of temperature at all shear rates considered. The flow index tended to increase and the yield stress was observed at low shear stress with the onset of liquid crystalline order. These results were qualitatively interpreted with a rigid flow unit, which was assumed to be a nearly parallel aggregate of rigid chains.