

HBA/HNA계 열방성 액정고분자의 유변학적 특성에 관한 연구

손영근^{1*}

¹공주대학교 공과대학 신소재공학부

Study on Rheological Properties of HBA/HNA Thermotropic Liquid Crystalline Polymer

Younggon Son^{1*}

¹Division of Advanced Materials Science and Engineering, Kongju National University

요 약 열방성 액정 고분자의 유변 성질은 측정 전 고분자가 겪는 다양한 열 이력에 따라 다른 거동을 보이기 때문에 재현성 있는 실험 결과를 얻기가 매우 어렵다. 이 연구에서는 HBA/HNA계 액정 고분자가 열 이력의 영향을 이처럼 많이 받는 이유를 알고자 다양한 열 이력을 겪은 시료의 유변 물성을 관찰하였다. 그리고 비슷한 조건의 열 이력을 겪은 시료의 DSC 측정을 통하여 그 원인을 파악하고자 하였다. 실험 결과 이 연구에서 사용된 액정고분자는 결정상-네마틱 전이온도 (280℃)이상의 온도에서 액체와 같은 거동을 보이지만 이 온도 범위에서 결정화가 계속 진행되어 시간에 따라 점도가 증가하는 것으로 관찰되었다. 그러나 320℃ 이상의 온도로 가열을 하면 생성되었던 모든 결정들이 용융되어 열 이력이 사라지는 것으로 관찰되었고 그 후에는 온도를 낮추더라도 결정의 성장 속도가 매우 느렸다. 이로서 액정고분자의 유변 물성 측정을 위해서는 320℃ 이상의 온도로 가열을 하여 이전의 열 이력을 소멸시킨 후 실험을 진행하여야 보다 재현성 있는 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract Rheological measurement of a thermotropic liquid crystalline polymer (TLCP) is not an easy task since their rheological responses are strongly influenced by a thermal history during a processing and thus the reproducibility of the measurement is poor. In order to find out a cause for the strong influence of the thermal history, rheological measurements and DSC observations of the TLCP having various thermal histories were carried out. It was observed that the TLCP used in this study shows liquid-like behavior at a temperature above a crystal-nematic transition temperature (280℃), but at the same time crystallization can occur at this temperature range and as a consequence the viscosity of the polymer continuously increases. When the samples are heated beyond the 320℃, all crystals thus formed and the thermal histories were observed to disappear. Crystallization rate of the samples annealed above 320℃ was very low at even the lowest temperature (280℃ ~ 320℃). Therefore, it is concluded that rheological measurements of TLCP used in this study must be performed after annealed above the nematic-isotropic transition temperature for better reproducibility.

Key Words : HBA/HNA thermotropic liquid crystalline polymer, Rheological variation, Thermal history

1. 서론

열방성 액정고분자 (thermotropic liquid crystalline polymer, TLCP)를 포함하는 고분자 블렌드는 가공 시 액정 고분자 상 (phase)의 제자리 강화 (in-situ reinforcement)

효과 때문에 많은 관심을 받아오고 있다[1-5]. 전통적으로 사용되고 있는 섬유/고분자 복합재료는 강화제의 특성으로 인해 복합재료의 높은 점도, 유리섬유에 의한 가공기계의 수명 단축 등 여러 문제점 때문에 액정고분자를 이용한 고분자 복합재료가 많은 관심을 받고 있다

이 논문은 2010년 교육과학기술부로부터 지원받아 수행된 연구임.(지역거점연구단 육성사업/에너지자립형 그린빌리지 핵심 기술사업단)

*교신저자 : 손영근(sonyg@kongju.ac.kr)

접수일 10년 11월 26일

수정일 10년 12월 16일

재제확정일 10년 12월 17일

[1-5]. 또한 최근에는 고분자 전해질 막 수소 연료 전지 (PEMFC)의 핵심 부품중 하나인 분리판 (bipolar plate)의 소재로서 흑연/고분자 복합재료의 사용이 적극적으로 검토되고 있고 많은 연구들이 수행되고 있다. 그러나 흑연/고분자 복합재료의 점도가 매우 높아서 생산성이 높은 사출 성형 가공법으로는 가공을 하기가 매우 어려워 흑연/고분자 복합재료의 가공성을 높이기 위한 연구가 진행되고 있다. 이 때문에 바인더로서 사용되는 고분자로 액정고분자의 중요성이 부각되고 있다[6-7].

액정고분자를 이용한 고분자 복합재료의 가공을 위한 기초 연구로서 액정고분자 자체의 유변학적 물성의 이해가 필수적이기 때문에 이에 관한 많은 연구가 진행되었다[8]. 사출성형과 같은 고속의 가공 공정에서 필요한 유변학적 데이터는 모세관 점도계 (capillary rheometer)와 같은 고 전단 속도 (high shear rate)에서 작동하는 장비를 이용하여야 하는데, 이에 관한 데이터는 부족한 실정이다. 본 연구 그룹에서는 이를 연구하기 위하여 HBA/HNA (hydrobenzoic acid/ hydronaphthanoic acid)계 액정고분자의 전단 점도를 모세관 점도계를 이용하여 측정하고자 시도하였다. 관찰된 액정 고분자의 전단 점도는 시료가 겪는 열 이력과 가공 이력에 민감하게 영향을 받는 것으로 관찰되었다. 같은 온도에서 점도를 측정하는 경우에도 용융이 되기 위해 reservoir에서 대기하는 시간에 따라 점도가 달라지는 것이 관찰되었고, 같은 용융 대기 시간에서도 샘플을 제조하는 조건에 따라 점도가 민감하게 영향을 받는 것으로 관찰되었다. 따라서 관심 대상인 액정고분자의 정확한 유변학적 특성을 관찰하기 위해서는 이 현상의 원인을 파악하는 것이 선행 과정이기에 이 연구에서는 액정고분자에 다양한 열 및 기계적인 이력을 가하고 그에 따른 유변학적인 거동을 관찰하였다. 일반적으로 고분자의 구조변화에 따른 유변학적 영향은 전단속도 (shear rate) 또는 각 속도 (angular velocity)가 낮은 영역에서 민감하게 반응하기 때문에 실험은 압력 구동형 레오메타 (pressure driven rheometer)가 아닌 회전형 끌림 구동형 (drag driven rheometer)에서 수행하였다.

2. 실험

재료: 실험에 사용된 고분자는 열방성 액정 고분자 (thermotropic liquid crystalline polymer)로 하이드록시벤조익 산 (hydroxybenzoic acid, HBA) 73 mol %와 하이드록시나프타노익 산 (hydroxynaphthoic acid, HNA) 27 mol %로 이루어진 폴리에스터 공중합체 (copolyester)이다. 재료는 Ticona사에서 입수하였고 상품명은 Vectra

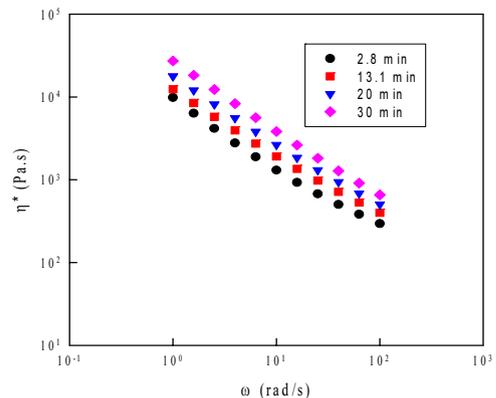
950A이다. 입수된 액정 고분자 펠렛을 분쇄기에서 분말 형태로 만든 후 120℃에서 하루 동안 진공 건조하였다. 건조된 분말을 두께 2 mm 직경 25 mm의 디스크 형태로 압축성형 하였다.

유변 물성 측정: 제조된 시료를 이용하여 다양한 방법으로 유변 물성을 측정하였다. 사용된 유변 측정기는 Rheometric사에서 제조된 ARES (Advanced Rheometric Expansion System)이었다.

유변 물성 측정은 plate-plate fixture를 사용하여 진행되었고, 다양한 모드에서 수행되었다. 먼저 시료를 유변 물성기에 넣고, 준비를 한 후 온도를 290℃로 올리고 각기 다른 시간 동안 방치 한 후 주파수 스캔 (frequency sweep)을 실시하였다 (그림 1). 또한 서로 다른 두 온도에서 time scan을 실시하였다 (그림 2). 이렇게 실험한 두 시료의 온도를 340℃까지 올리고 각기 3분간 어닐링한 후 온도를 다시 290℃로 낮추어 동일한 조건으로 frequency sweep을 실시하였다(그림 3).

시차주사 열량계 (DSC) 측정: 본 연구에서 쓰인 고분자의 열 이력 변화에 따른 유변 물성의 차이를 이해하기 위해서 시료의 DSC를 다양한 열 이력에 대하여 관찰하였다. 사용된 DSC는 TA사의 모델명 DSC Q1000이었다. 먼저 시료 온도를 290℃까지 최대 속도로 승온시킨 후 각각 1000, 2000 및 3500 초 동안 등온 유지시켰다. 그리고 상온으로 급속 냉각시킨 후 상온에서부터 360℃까지 분당 20℃의 속도로 가열하여 heating thermogram을 얻었다.

3. 결과 및 토론



[그림 1] 샘플 전 처리 시간에 따른 Vectra A 의 복소점도 측정 결과. 측정 온도 = 290℃. 스트레인 = 3%. 범례에 나타난 숫자는 290℃에서 샘플 전 처리 시간을 나타냄.

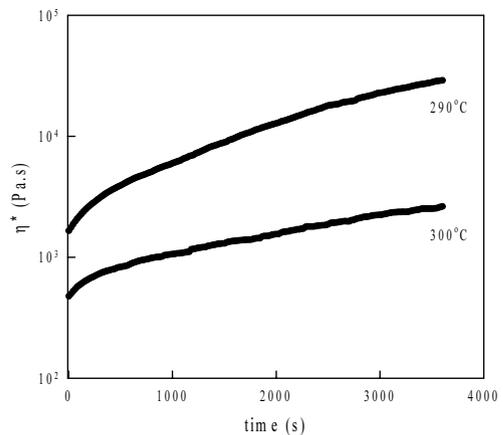
그림 1에 290℃에서 Vectra A의 복소 점도 (complex viscosity, h^*)를 각속도 (angular velocity, w)의 함수로 나타냈다. 범례 (legend)에 나타난 숫자들은 실험을 시작하기 전에 샘플들이 레오메터에서 머문 시간을 의미한다. 즉 어닐링 시간을 달리해가면서 액정고분자의 주파수 스캔 (frequency sweep) 실험을 수행한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 사용된 액정 고분자의 복소 점도는 어닐링 시간에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있고 어닐링 시간이 증가함에 따라 복소 점도는 꾸준히 증가하는 것이 관찰되었다.

그림 2에 두 가지 다른 온도에서 Vectra A의 복소 점도를 시간의 함수로 측정할 결과를 나타냈다. 두 온도에서 모두 복소 점도는 시간에 따라 꾸준히 증가함을 볼 수 있으나, 증가하는 속도는 실험 온도에 크게 영향을 받는 것으로 관찰되었다. 290℃에서와는 달리 300℃에서는 복소 점도가 증가하는 속도가 현저히 감소됨을 볼 수 있었다.

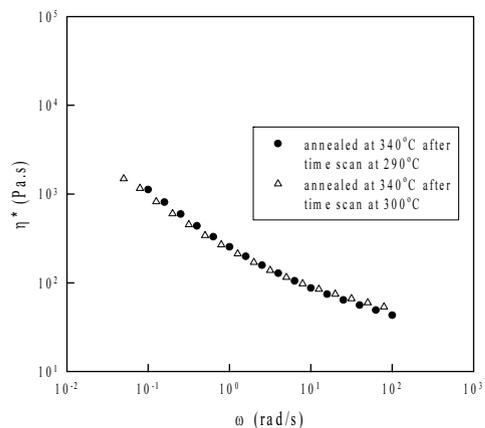
점도가 시간에 따라 증가하는 현상은 화학반응에 기인한 것임을 생각해 볼 수 있다. 즉 고온에서 가교화 (cross linking) 반응이 진행되거나 중합반응이 더 진행되어 분자량이 증가되는 것을 생각해 볼 수 있다. 그러나 일반적으로 화학반응은 반응온도가 높을수록 반응속도가 빨라짐을 고려해보면 이 실험에서 온도가 높아질수록 복소 점도의 증가 속도가 둔화되는 결과를 설명하기가 어렵다. 또한 사용된 액정 고분자는 폴리에스터 계열로 중합 반응이 가역 반응 (reversible reaction)이기 때문에 중합이 꾸준히 진행되어 점도가 높아진다는 것도 가능성이 낮은 가설이 된다.

이를 확인하기 위해서 그림 2에 나타난 조건으로 실험을 수행한 후 온도를 340℃로 올려서 3분간 어닐링을 하고 온도를 290℃로 낮춘 후 주파수 스캔을 재 시행한 결과를 그림 3에 나타냈다. 그림 1의 데이터들과 비교해보면 340℃에서 3분간 어닐링을 한 시료의 점도가 현저하게 낮아졌음을 알 수 있다. 또한 340℃에서 어닐링된 시료는 그전에 어떤 열 이력을 겪었는지 상관없이 같은 점도를 보임을 알 수 있다. 만일 290℃에서 시간에 따라 점도가 증가한 원인이 가교나 중합 등의 화학 반응에 기인한 것이라면 340℃에서 어닐링된 후 시료의 점도가 현저하게 낮아진 점과 각기 다른 열 이력을 겪은 시료가 340℃에서 어닐링 된 후 같은 점도를 보인 현상이 관찰되기 어려울 것으로 생각된다. 따라서, 본 연구에서는 그 원인이 화학반응은 아닌 것으로 판단했다.

액정 고분자는 온도에 따라서 몇 가지의 전이를 보이는데, 보통의 경우 낮은 온도로 부터 3차원 결정상 - 스멕틱상 - 네마틱상 - 등방 (isotropic) 의 3가지 전이를 보인다고 알려져 있다 [8-9]. 이 경우 스멕틱 상부터 유동



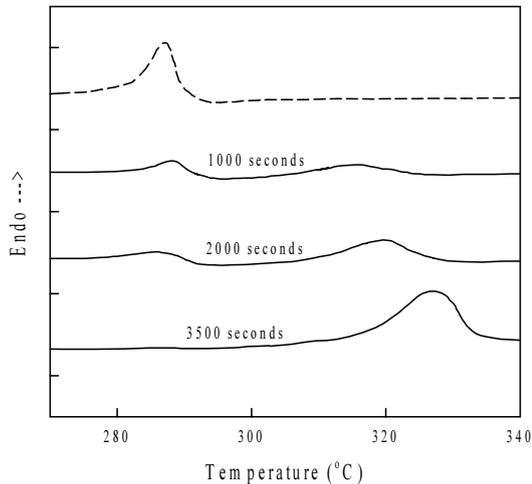
[그림 2] Vectra A의 복소 점도 타임 스캔 (time scan) 결과. $w = 10 \text{ rad/s}$. 스트레인 = 3%. 범례에 나타난 숫자는 측정 온도를 나타냄.



[그림 3] 340℃에서 어닐링 후 Vectra A의 복소점도 측정 결과. 측정 온도 = 290℃.

이 가능한데, 이 연구에서 사용된 액정고분자인 Vectra 950A는 스멕틱상 없이 결정상 - 네마틱 - 등방의 2가지 전이를 보인다고 알려져 있다 [8-9]. Vectra A의 결빙 용융 온도인 280℃는 결정상 - 네마틱 상의 전이 온도로 그 이상의 온도에서 액정고분자의 유동은 가능하여 액체와 같은 거동을 보이지만 네마틱 - 등방 전이 온도까지는 결정화가 여전히 가능할 수가 있다. 일반적으로 고분자의 결정을 완전히 없애기 위해서는 평형 용융온도 이상으로 온도를 올려야한다. 이를 확인하기 위하여 Vectra A의 DSC (differential scanning calorimetry) 결과를 그림 4에 나타냈다. 그림 4는 290℃에서 그림에 표시한 시간만큼 어닐링을 한 후 상온에서부터 가열 실험을 한 결과이다. 290℃에서 어닐링한 시간이 길어질수록

320℃ 정도에서 나타나는 용융피크의 크기가 커지는 것을 볼 수 있다. 즉 290℃에서 오래 머무는 경우 라멜라의 두께가 더 두꺼운 보다 완벽한 결정이 시간에 따라 서서히 형성되어 320℃ 근처에서 용융이 일어난다는 것을 알 수 있다. 따라서 290℃에서 유변 물성을 측정하는 경우 시간에 따라서 복소 점도가 증가하는 것은 290℃에서 형성된 고 용융 결정 (high melting crystal)이 원인임을 알 수 있다.



[그림 4] Heating DSC curve. 그래프에 나타난 숫자는 290℃에서 어닐링 시간을 나타냄. 승온 속도 = 20℃/min. 점선으로 나타낸 데이터는 제일 아래에 있는 데이터에 해당되는 시료를 다시 340℃로 승온하여 어닐링 한 후 상온에서부터 다시 측정된 DSC curve 임.

그림 3에 나타난 바와 같이 340℃에서 어닐링 후 측정 한 유변 물성은 그 이전의 열 이력에 영향을 받지 않고 점도도 현저히 낮아진 것을 볼 수 있었는데, 이 원인을 확인하기 위하여 290℃에서 3500 초간 어닐링 한 sample을 heating scan을 하고 340℃에서 3분간 어닐링 후 상온에서부터 다시 heating scan을 한 결과를 그림 4에 점선으로 나타내었다. 290℃에서 어닐링 했을 때 나타는 320℃ 근처의 고용융 피크가 용융 후에는 완전히 없어져서 다시 heating scan을 할 때는 고 용융 피크는 없음을 볼 수 있다. 따라서 290℃에서 유변 실험 시 형성된 고 용융 결정으로 인해 시간이 경과함에 따라 복소 점도가 증가했고 형성된 결정을 시험 후 340℃에서 완전히 용융시킨 후 290℃에서 유변 물성을 다시 측정하는 경우 고 용융 결정이 완전히 소멸된 후이므로 점도는 다시 낮아졌고, 기존의 열 이력이 다 사라진 것으로 실험 결과를 설명할

수 있다. 이로서 액정고분자의 유변 물성 측정을 위해서는 네마틱-등방 전이 온도 이상의 온도로 가열을 하여 이전의 열 이력을 소멸시킨 후 실험을 진행하여야 보다 재현성 있는 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결론

이 연구에서 관찰된 액정고분자인 Vectra A는 결정상-네마틱 전이 온도와 네마틱-등방 전이 온도 사이에서 액체와 같은 거동을 보이지만 동시에 결정화도 가능한 것으로 관찰되었다. 따라서 이 온도 범위에서는 결정상의 꾸준한 증가로 시간에 따라 점도가 계속 증가함을 관찰할 수 있었다. 또한 이렇게 형성된 결정상은 용융점이 320℃정도 되는데 이 온도 이상으로 가열을 하면 형성된 결정이 소멸되어 모든 열이력이 사라지는 것으로 관찰되었다. 따라서 액정고분자의 유변 물성 측정을 위해서는 320℃ 이상의 온도로 가열을 하여 이전의 열 이력을 소멸시킨 후 실험을 진행하여야 보다 재현성 있는 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] D. Dutta, H. Fruitwala, A. Kohli, and R. A. Weiss, "Polymer blends containing liquid crystals: a review", *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 30, No. 17, pp. 1005-1018, 1990.
- [2] G. T. Pawlikowski, D. Dutta, and R. A. Weiss, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, "Molecular composites and self-reinforced liquid crystalline polymer blends" Vol. 21, pp. 159-183, 1991.
- [3] F. P. LaMantia and A. Valenza, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, "Shear flow characterization of blends containing liquid crystal polymers" Vol 56, pp. 151-159, 1992.
- [4] A. A. Handlos and D. G. Baird, *J. Macromol. Chem. Phys. - Rev. Macromol. Chem. Phys.*, "Processing and associated properties of in situ composites based on thermotropic liquid crystalline polymers and thermoplastics " Vol. C35, No. 2, pp. 183, 1995.
- [5] A. Datta, H. H. Chen, and D. G. Baird, *Polymer*, "The effect of compatibilization on blends of polypropylene with a liquid-crystalline polymer" Vol. 34, pp. 759, 1993.
- [6] V. Mehta and J.S. Cooper, *J. Power Sourc.*, 114, 32 (2003).

- [7] Ticona, "Ticona Vectra Liquid Crystal Polymer (LCP) Product Information," Summit, NJ, 07901,(2000).
- [8] R. A. Weiss "Rheological Behavior of Liquid -Crystalline Polymer—Polymer Blends" in "Polymers as Rheology Modifiers" Chapter 8, pp. 144-154, ACS Symposium Series, Vol. 462 (1991).
- [9] S. Onogi and T. Asada, "Rheology and rheo-optics of polymer liquid crystals; G. Astariata, G Marrucci, Eds; Plenum New York 1980; Vol 1, pp. 127.

손 영 곤(Younggon Son)

[정회원]



- 1988년 2월 : 서울대학교 화학공학
학과 (공학사)
- 1990년 2월 : 한국과학기술원 화
학공학과 (공학석사)
- 1998년 2월 : 서울대학교 화학공
학과 (공학박사)
- 2002년 9월 ~ 현재 : 공주대학
교 신소재공학부 부교수

<관심분야>

고분자가공 , 고분자 블렌드