

열방성 블록 코폴리에스테르와 poly(ethylene 2,6-naphthalate)의 복합재료 연구(I)

최 재 곤

조선대학교 고분자공학과
(1997년 1월 28일 접수, 1997년 3월 19일 채택)

On the Composites of poly(ethylene 2,6-naphthalate) with a Thermotropic Block Copolyester(I)

Jae Kon Choi

Dept. of Polymer Science & Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea
(Received January 28, 1997, Accepted March 19, 1997)

요 약 : 새로운 poly(tetramethylene 2,6-(naphthaloyldioxy)dibenzoates)(TLCP) 블록과 poly (butylene 2,6-naphthalate)(PBN) 블록으로 구성된 열방성 블록공중합체(TLCP-b-PBN)를 용액중합에 의하여 합성하였고, *in-situ* 복합재료를 제조하기 위해서 poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN)과 용융블렌드하였다. TLCP domain은 용융상태에서 네마틱 상을 보여 주었다. 블록공중합체는 DSC 열곡선에서 PBN과 TLCP domain에 해당되는 두 개의 뚜렷한 용융전이점을 보여 주었다. 블렌드내의 PEN의 유리전이온도(T_g)는 TLCP-b-PBN의 함량에 따라 감소하였으며, TLCP-b-PBN은 매트릭스 고분자에 대한 기핵제로 작용하였다. 편광현미경 관찰결과 20% TLCP-b-PBN 블렌드 경우 PEN의 용융점이상 온도에서 잘 배향된 TLCP fibril을 볼 수 있었다. 압출된 블렌드를 액체질소내에서 절단하여 전자현미경을 이용하여 모폴로지를 관찰한 결과 TLCP domain은 0.15 μ m에서 0.2 μ m 크기로 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다. 매트릭스 고분자와 TLCP와의 계면접착력은 비교적 좋았으며, 매트릭스 고분자내의 TLCP domain은 중앙에서는 구형의 모양을, 표면에서는 가늘게 배향된 섬유 모양을 보였다.

Abstract : Thermotropic block copolyester(TLCP-b-PBN) based on poly(tetramethylene 2,6-(naphthaloyldioxy)dibenzoates)(TLCP) and poly(butylene 2,6-naphthalate)(PBN) was synthesized by solution polycondensation and melt-blended with poly(ethylene 2,6-naphthalate)(PEN) for *in-situ* composites. The TLCP domains showed nematic behavior in melt. The composition of block copolymer was determined from $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy. The DSC thermogram of block copolymer revealed the presence of two major melting transitions, corresponding to the separate melting of PBN and TLCP domains. The glass transition temperature(T_g) of the PEN in the blends decreased with increasing the content of TLCP-b-PBN and the TLCP-b-PBN acted as a nucleating agent for the matrix polymers. In the 20% TLCP-b-PBN blend, well oriented TLCP fibrilles were observed at temperature above the melting point of the PEN by optical microscopy. By scanning electron micrographs of cryogenically fractured surfaces of extruded blends, the TLCP domains were found to be finely and uniformly dispersed in 0.15 to 0.2 μ m size. Interfacial adhesion between the TLCP and matrix polymer was seemed to be good. Under certain condition TLCP formed a fiber structure in the PEN matrix, with thin oriented TLCP fibril in the skin region and spherical TLCP domains in the core.

1. 서 론

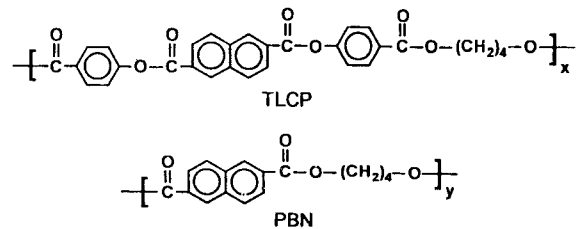
근년에 열방성 액정중합체(TLCP)를 응용한 복합재료 연구개발에 많은 관심과 활발한 연구가 진행되고 있다[1~6]. 그 이유는 TLCP의 낮은 용융점성과 빠른 결정화속도 그리고 높은 배향성으로 인한 쉬운 가공성 뿐만 아니라 기존의 가공장치를 그대로 이용할 수 있으므로 경비를 절감할 수 있기 때문이다. 또한 느린 완화시간은 TLCP와 함께 가공된 등방성 고분자 역시 높은 배향성을 갖는 TLCP와 함께 냉각고화되므로써 TLCP의 매트릭스 고분자에 대한 강화제 역할로 인하여 재료의 축방향으로의 기계적 성질을 크게 향상시킬 수 있기 때문이다[7~9].

TLCP와 분자구조가 유연한 고분자 블렌드계에서 *in-situ* 복합재료의 기계적 성질을 향상시키기 위해서는 TLCP의 fibrillation과 배향정도도 중요하지만 더욱 중요한 것은 강화제와 매트릭스 고분자와의 계면접착력이다 [10]. 그러나 TLCP의 rigid rod한 성질때문에 주로 매트릭스 고분자로 사용되는 폴리머와의 구조적 상이함으로 인하여 상용성이 좋지 않고 또한 매트릭스 폴리머와의 접착력도 좋지 않다. 따라서 많은 연구자들은 상호접착력이 우수한 블렌드계를 얻기 위한 방법으로 매트릭스 고분자의 구조를 포함하고 있는 LC 블록/그래프트 공중합체[10, 11], 혹은 매트릭스 고분자와 유사한 구조를 갖는 액정 고분자를 합성하여 이를 등방성 고분자와 블렌드하는 방법[9, 12, 13], 그리고 두 성분의 상용성 증진을 위한 상용화제를 개발하여 사용하는 연구 등이 진행되고 있다[14, 15]. 또한 최근에는 견고한 주사슬에 유연한 긴 결사슬을 갖는 TLCP를 합성하여 블렌드함으로써 긴 결사슬이 용매와 같은 작용을 하도록 하여 매트릭스 고분자와의 계면접착력을 향상시키는 연구 등도 진행되고 있다[16].

최근 들어 차세대 수지로 불리워지고 있는 poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN)은 구조면에서 poly(ethylene terephthalate)(PET)의 벤젠고리 대신 나프탈렌 고리가 치환되어 있는 수지로 PET에 비해 강직성이 크고 평면성이 높다. 즉 유리전이온도 및 내열성, 인장 모듈러스, 크리프 저항성 등 기계적 물성이 PET보다 약 1.5배 우수한 성질을 가지고 있으며 산소투과율 또한 PET보다 낮은 값을 보인다. 응용면에서는 고강도 박막화가 요구되는 필름, 타이어 코드 및 기타 기능성 소재 등 많은 분야의 응용에 기대되고 있다[17, 18]. 최근 들어 Amoco사 등에서 Dimethyl naphthalate (DMN)의 생산량을 늘릴 계획이어서 PEN의 가격저하가 예상되어

수요가 크게 증가할 것으로 생각된다. 그러나 PEN의 높은 용융점성도, 느린 결정화속도로 인한 가공상의 문제점 등은 PEN의 단점으로 지적되고 있다[19].

따라서 본 연구에서는 이러한 PEN의 단점을 보완하고 우수한 성질을 갖는 복합재료를 개발하고자 새로운 열방성 블록 코폴리에스테르를 합성하였고, PEN과 합성된 소량의 열방성 블록 코폴리에스테르를 용융블렌딩하여 *in-situ* 복합재료를 제조하여 그 특성들을 조사하였다. 본 연구를 위해서 합성한 열방성 블록 코폴리에스테르는 상용성 증진을 위해 매트릭스 고분자와 구조가 유사한 poly(butylene 2,6-naphthalate)(PBN) 블록과 triad 메소겐 단위를 갖는 poly(tetramethylene 2,6-(naphthaloyldioxy) dibenzoate)(TLCP) 블록으로 구성되어 있으며 구조식은 아래와 같다.



2. 실험

2.1. 시약 및 기기

2,6-naphthalene dicarboxylic acid, 1,4-butanediol, terephthaloyl chloride, thionyl chloride, tetrahydrofuran(THF), 1-chloronaphthalene(1-CN), pyridine 등은 Aldrich사 제품을 사용하였다. pyridine과 thionyl chloride는 각각 sodium hydroxide와 triphenyl phosphite와 함께 4시간동안 환류 시킨 후 증류하여 사용하였다. 중합용매인 1-CN은 calcium hydride와 함께 24시간 동안 저온 후 감압증류하여 사용하였으며, terephthaloyl chloride는 승화정제하여 사용하였다. PEN은 Eastman Kodak사의(KAN 440056) 제품을 사용하였다.

화합물의 구조분석, 원소분석 및 열분석을 위해서는 NMR spectrophotometer(Bruker C-200 MHz), Elementary Analyzer(Carlo Eada EA 1108), DSC(Dupont DSC 2910)를 사용하였고 액정성, 모폴로지 조사 및 시료압출을 위해서는 cross polarizing microscope(Leitz ortholux), hot stage(Linkam TP 92), SEM(JEOL JSM-840A) 및 single screw mini-extruder(Randcastle RC-025)를 사용하였다.

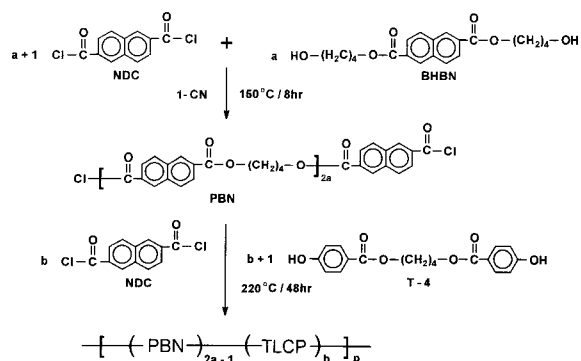
2.2. 단위체 합성

Bis(4-hydroxybutyl)2,6-naphthalate, BHBN : 정제과정을 거친 아르곤 가스가 충전된 3구 반응기에 1,4-butanediol 13.4 g(0.15 mol)을 건조된 피리딘 7 ml와 THF 30 ml에 용해시키고, 이 반응기에 2,6-naphthalene dicarbonylchloride, NDC 10 g(0.04 mol)을 THF 30 ml에 용해시켜 서서히 떨어뜨렸다. 이때 반응 혼합물은 아르곤 가스하에서 강하게 교반시켰다. 반응물을 4시간 동안 실온에서 반응시킨 후에 회전증발기를 이용하여 용매의 절반을 제거하고 반응혼합물을 1.5 l의 얼음물에 침전시켰다. 침전물을 거르고 2 l의 뜨거운 에틸알콜에 용해시켜 이 용액을 실온으로 냉각시켰다. 실온에서 침전된 하얀 결정체들은 원하지 않는 혼합물, 즉 올리고머 등으로 생각하여 버리고 여액은 0°C로 냉각시켜 24시간 동안 방치한 후 다시 침전된 혼합물을 여과해낸 후 여액을 다량의 얼음물에 부어서 침전시켰다. 이렇게 얻어진 침전물은 거르고 건조시킨 다음 ethyl acetate로 재결정하였다. 이 화합물의 m.p.는 85°C였으며 수득율은 46%이었다.(Anal. calc. : C 66.75, H 6.71 ; Found : C 66.78, H 6.60)

$^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(CDCl_3) : δ 8.65(s, 2H, naphthalene의 4, 8 protons), δ 8.15(d, 2H, naphthalene의 1, 5 protons), δ 8.05(d, 2H, naphthalene의 3, 7 protons), δ 4.45(t, 4H, $-\text{CH}_2\text{OOC}-$), δ 3.75(t, 4H, $-\text{HOCH}_2-$), δ 2.2~1.8(m, 8H, $-\text{CH}_2-$)

2.3. 중합체의 합성

본 연구에서 합성된 블록공중합체는 Scheme 1에 나타낸 것처럼 one-reactor를 사용하여 two step에 의해서 합성되어졌다. 첫 번째 단계는 산염화물로 end-capped된 PBN 올리고머의 합성단계이고, 두 번째 단계는 TLCP 올리고머의 합성과 동시에 block copolycondensation의 단계이며 자세한 합성방법은 다음과 같다. 아르곤 가스로 충전된 반응기에 BHBN 3.2728 g(9.081 mmol)을 가하고 1-CN 30 ml를 부었다. Oil bath의 온도를 140°C로 승온시켜 BHBN이 완전히 용해될 때까지 교반시키고, 1-CN 20 ml에 용해된 2,6-naphthalene dicarbonyl chloride (NDC), 2.8728 g(11.35 mmol) 용액을 서서히 가하였다. NDC 용액을 다 가한 후 반응물을 150°C에서 8시간 동안 교반시킨 다음 반응기를 200°C로 유지된 salt bath로 옮겼다. 다시 α, ω -bis(4-hydroxybenzoyloxy)butane (T-4 monomer) 3.7439 g(11.35 mmol)과 NDC 2.2982 g (9.081 mmol)을 동시에 위의 반응 혼합물에 가하고 220°C에서 48시간 동안 강하게 교반시켰다. 반응혼합물을 냉각시킨



Scheme 1. Synthesis of TLCP-b-PBN : One-Reactor Procedure.

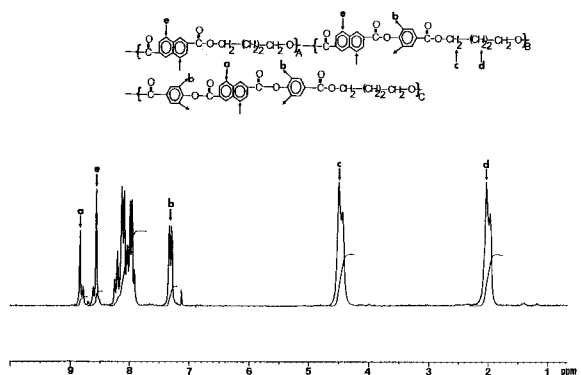


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of TLCP-b-PBN.

후 뜨거운 메탄올에 부어 섬유형태의 중합체를 얻고 거른 다음 뜨거운 메탄올로 4회 세척하였다. 생성된 중합체는 다시 soxhlet 장치에서 2일 동안 아세톤으로 추출되고 110°C의 진공오븐에서 48시간 동안 건조시켰다. 중합체의 수득율은 89%였으며 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 Fig. 1에 나타내었다.

$^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼($\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CDCl}_3=1/1(\text{v/v})$) : δ 8.85 (2H, s, triad naphthalene의 4, 8 protons), δ 8.55(4H, s, PBN과 diad naphthalene의 4, 8 protons), δ 8.3~7.9 (18H, m, triad, PBN과 diad naphthalene의 1, 3, 5, 7 protons, triad와 diad의 p-oxybenzoyl의 3, 5 protons), δ 7.2~7.4(6H, d, p-oxybenzoyl의 2, 6 protons), δ 4.7~4.2(12H, d, OCH_2), δ 2.3~1.9(12H, d, CH_2).

각 repeating unit에 존재하는 TLCP와 PBN의 예상된 수는 블록 공중합체의 합성시 사용된 모노머들의 양론비에 따라서 각각 4와 7이며, 이들의 molar composition은 Francis 등[20]의 방법을 따라서 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 (Fig. 1)을 사용하여 계산하였다.(PBN mole % ; calc. 54% obs. 55%, Diad mole % ; calc. 16% obs. 13%,

TLCP mole % ; calc. 30% obs. 32%)

2.4. TLCP-b-PBN과 PEN의 용융블렌딩

본 실험에서는 PEN을 매트릭스로 하고 합성된 TLCP-b-PBN은 inclusion으로 하는 복합재료를 만들기 위해 TLCP-b-PBN이 매트릭스 고분자인 PEN 내에 1, 2, 5, 10, 20 wt %의 조성을 갖도록 다음과 같은 방법으로 블렌딩하였다. 잘 건조된 TLCP-b-PBN과 PEN을 분말상태로 적당한 조성이 되도록 혼합하고 nalgene 병에 넣은 다음 2일 동안 tumbling시켰다. 그후 진공오븐에서 110°C에서 최소한 2일간 건조시킨 다음 extruder를 이용하여 압출하였다. 이때의 다이의 온도는 285~290°C를 유지하였고 screw RPM은 45~50으로 조절하였다. Extruder는 1/4 inch 싱글 스크루를 가지며 다이의 직경은 1mm이고 extruder 부분의 온도를 조절할 수 있는 4개의 온도 controller를 갖는다. 방사전과 후에 호퍼와 다이 부분은 아르곤 가스분위기로 조성되고 블렌드의 배럴내 잔류시간은 약 2분으로 블렌드 조성물간의 에스테르 교환반응이나 열분해를 막기 위해 가급적 짧게 하였다. 다이와 take up 장치와의 거리는 약 1m이고 take up 스피드는 분당 75m로 조절하였다.

2.5. 블렌드의 특성조사

블렌드의 열적성질을 측정하기 위해서 Dupont DSC 2910을 사용하였으며 질소기류하에서 가열 및 냉각속도를 10°C/min으로 하여 측정하였다. 각 Table에서 보여주는 데이터는 2차 가열곡선 및 1차 냉각곡선에서 얻어진 값들을 실었다. 블렌드내의 TLCP-b-PBN의 분산상태를 관찰하기 위해서 편광현미경(Leitz ortholux)을 사용하였다. 적당량의 시료를 Linkam TP-92 가열판에 끼워넣고 실온에서 약 350°C까지 시료의 optical texture를 관찰하였다. 점도측정은 ubbelohde 점도계를 사용하여 0.5 g/dl 농도로 측정하였다.

압출된 블렌드 섬유는 모폴로지를 관찰하기 위해서 섬유를 액체질소내에 넣어 충분히 열적평형이 일어나도록 방치한 후 snapping하여 얻은 절단면의 표면을 gold sputtering 시킨 후 JEOL JSM-840A SEM을 사용하여 조사하였다. 이때 전자가속전압은 25KV로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 액정고분자 및 블렌드의 열적성질

Table 1에 합성된 TLCP-b-PBN과 PEN에 대한 고유 점성도 값과 열적성질들을 보였는데 이들 열적성질들은

Table 1. Physical Properties of TLCP-b-PBN and PEN

Polymer	η_{inh}^a	$T_g(^{\circ}C)$	$T_m(^{\circ}C)$	$T_{k-n}(^{\circ}C)^c$	L.C.
TLCP-b-PBN	0.89	-	237 ^b	289	nematic
PEN	0.67	119	258		

^a Inherent viscosities of the polymers were measured at 26°C at 0.5g/100ml of a p-chlorophenol/TCE = 60/40 (v/v) mixture

^b melting of PBN domain

^c crystal-nematic transition

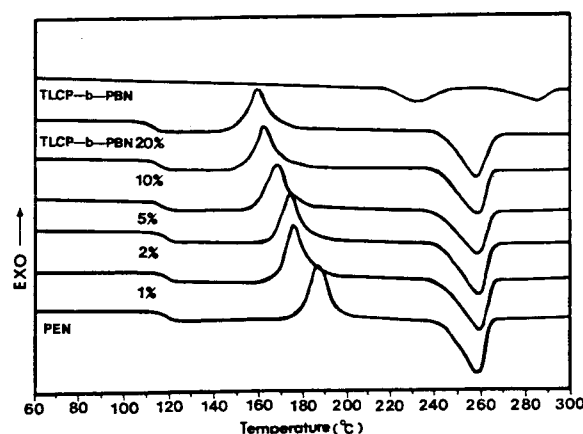


Fig. 2. DSC thermograms of TLCP-b-PBN, PEN and TLCP-b-PBN/PEN blends at a heating rate of 10°C/min.

DSC 2차 가열곡선들로부터 구한 값들이다. TLCP-b-PBN은 237°C와 289°C에서 각각 PBN domain과 TLCP domain으로 생각되는 명확한 용융전이온도를 보였다 (Fig. 2). 이들을 확인하기 위해서 편광현미경 관찰을 하였는데 237°C 부근에서 시료중 일부분이 고르게 용융되면서 곧바로 어두워지는 것을 관찰할 수 있었다. 이때 이 domain이 액정성임을 보여주는 어떠한 birefringence나 stiropalescence도 보이지 않았으며 이 상태에서 서서히 가열하자 약 285°C 정도에서 나머지 시료전체가 약간의 flow 현상을 보이면서 stiropalescence를 보였고 그 위 온도에서 뚜렷한 nematic 상으로 간주할 수 있는 실과 같은 메소상 구조를 보였다(Fig. 3). 이 액정상은 340°C 정도까지 안정하였으며 그 이후 온도에서 서서히 등방성화되면서 열분해 현상도 함께 보여 주었다. 따라서 237°C는 PBN domain의 용융전이온도이고, 289°C는 TLCP domain의 고체에서 액정상으로서의 전이온도임을 알 수 있었다. 그러나 실제로 보고된 PBN homopolymer

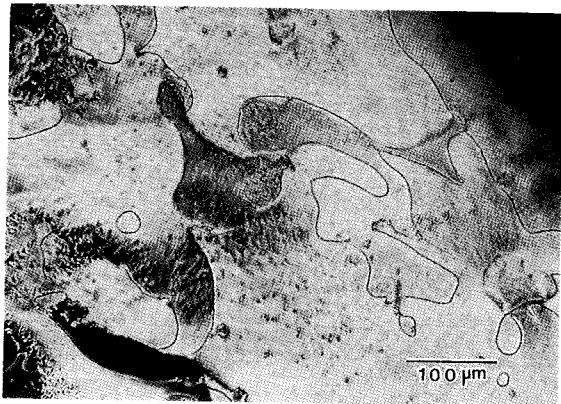


Fig. 3. Polarized micrograph of TLCP-b-PBN taken at 295°C.

Table 2. Thermal Properties of PEN and TLCP-b-PBN/PEN Blends

PEN/ TLCP-b- PBN(wt%)	Heating*					Cooling*	
	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
100/0	119	187	34	258	35	181	21
99/1	119	176	38	260	44(44)	203	38(38)
98/2	118	174	37	259	44(45)	207	40(41)
95/5	116	168	35	259	47(49)	210	42(45)
90/10	114	163	34	259	45(50)	215	44(49)
80/20	111	157	32	259	45(54)	218	44(53)

* The values are those obtained from 2nd heating and 1st cooling(10°C/min), and the values in parentheses are based on the mass of PEN in the blends.

의 m.p.는 약 247°C[21]이며 본 연구에서의 PBN domain의 m.p.는 237°C로서 약 10°C 낮은 것은 일반적으로 고분자의 전이온도는 분자량에 의존하는 것으로서[22] 블록 코폴리머중의 PBN domain의 분자량이 PBN homopolymer의 분자량보다 낮는데 기인된 것으로 생각된다.

Fig. 2와 4는 TLCP-b-PBN과 블렌드들의 DSC 열곡선으로서 시료들의 열이력을 제거하기 위해서 290°C까지 가열한 후 등온에서 2분간 유지시킨 후 액체질소에 급냉시켜 2차 가열곡선(Fig. 2) 또는 냉각곡선들(Fig. 4)을 얻었다. Fig. 2에 의하면 TLCP-b-PBN의 농도증가와 함께 블렌드중 PEN의 유리전이온도(T_g)가 100 wt%인 경우 119°C에서 80 wt%인 경우 111°C로 감소됨을 뚜렷하게 볼 수 있다. 이로부터 두 블렌드 성분들 사이에 partial miscibility가 있음을 짐작할 수 있는데 이러한 결과는 서론에서도 언급했던 바와 같이 사용된 블록공

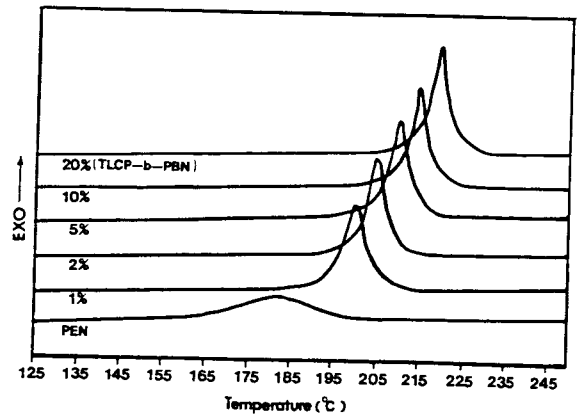


Fig. 4. DSC thermograms PEN and TLCP-b-PBN /PEN blends at a cooling rate of 10°C/min.

중합체중 PBN 블록과 매트릭스 고분자인 PEN과의 유사한 화학구조로 인한 상용성 증가의 결과로 생각할 수 있겠다. 실제로 Yoon 등[23]은 PEN과 PBN의 상용성 연구에서 T_g 값들을 근거로 하여 상호간에 partial miscibility가 있음을 보고하였다. 반면에 블렌드들중 PEN의 용융점은 T_g 값과는 달리 순수한 PEN과의 용융점과 거의 유사하였다. 또한 순수한 PEN과 모든 블렌드의 열곡선에서 cold crystallization peak을 보여주었는데, 이는 용융상태에 있던 시료가 액체질소에 의해 급냉됨으로써 미처 결정화되지 못한 amorphous한 부분들이 재차 가열됨으로써 T_g 이상에서 결정화를 이루기 때문이다. 이들 온도는 순수한 PEN이 187°C이고 블렌드들은 TLCP-b-PBN의 농도증가에 따라서 감소하여 20% TLCP-b-PBN 블렌드가 157°C로서 약 30°C 감소됨을 보였는데 이는 TLCP domain이 급냉되는 순간에도 결정핵으로 존재하고 있어 재차 가열시 조핵제 역할을 함으로서 순수한 PEN보다, 그리고 TLCP-b-PBN 함량이 많을수록 더욱 더 낮은 온도에서 결정화가 진행됨을 알 수 있다. 반면에 순수한 PEN의 무게로 normalized된 각 블렌드들의 용융엔탈피 값은 TLCP-b-PBN의 함량증가에 따라 증가됨을 보였는데(Table 2), 이러한 결과 또한 TLCP domain이 PEN에 대하여 조핵제로 작용하여 결정화도를 증가시켰다고 할 수 있겠다. 실제로 Joseph 등[12]은 TLCP가 조핵제 역할을 통하여 PET의 결정화도를 증가시킬 수 있을 것이라는 가능성을 용융 엔탈피값으로 설명하였다.

Fig. 4에서는 각 조성별 블렌드의 냉각곡선을 보여주었다. 순수한 PEN의 냉각곡선의 경우 결정화 온도는 181°C이며 비교적 넓은 발열곡선을 보여주었다. 그러나 5% TLCP-b-PBN 블렌드의 경우 210°C이며 20%의 경

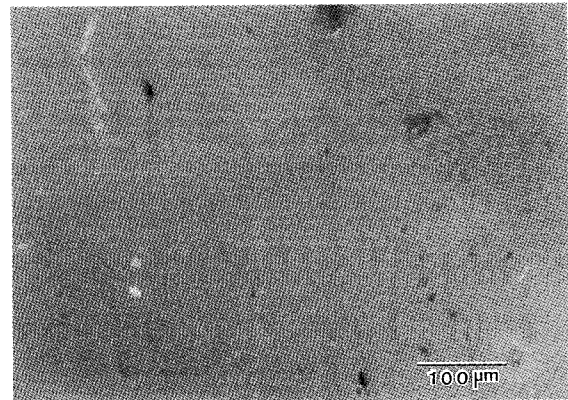
우는 218°C로서 점차 증가됨을 보여주었으며 이들 블렌드들의 발열곡선의 형태도 순수한 PEN보다는 훨씬 폭이 좁은 곡선을 보여주어 블렌드의 결정화 속도가 더 큼을 나타내고 있다. 이 또한 앞에서 언급했던 TLCP domain의 PEN에 대한 조해제 역할을 재차 확인하여 주는 것으로 생각할 수 있겠다.

3.2. 편광현미경 관찰

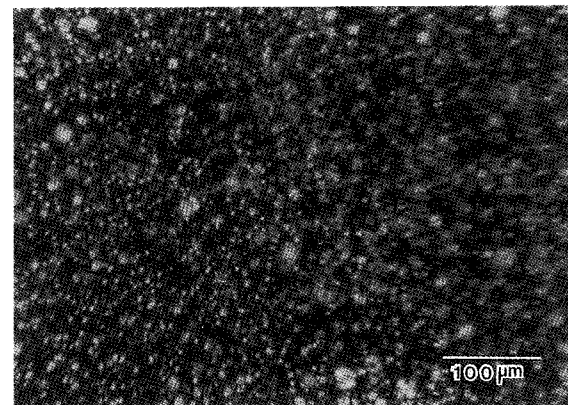
앞에서 언급했던 것처럼 본 연구에서 합성된 열방성 블록 코폴리에스테르는 전형적인 nematic 구조를 보였으며 강한 stiropalescence를 보였다. 순수한 PEN은 265°C에서 완전히 용융되었고 냉각시 200°C 아래의 온도에서 작은 spherulites를 보이면서 결정화되었다. Fig. 5 a, b, c는 순수한 PEN과 10%, 20% TLCP-b-PBN 블렌드를 275°C까지 가열하여 찍은 편광현미경 사진들이다. 순수한 PEN은 어떠한 birefringence도 보여주지 않아 완전히 등방성 상태임을 보여주었으나, 10% TLCP-b-PBN 블렌드인 경우는 잘 분산된 TLCP domain을 보여주었다. 20% TLCP-b-PBN 블렌드인 경우도 TLCP domain 수가 증가된 잘 분산된 TLCP domain을 보여주었으나 블렌드의 열분해나 거대 상분리 현상은 보여주지 않았다. 이로서 이 블렌드계는 비상용성이지만 분산이 잘 이루어져 있는 계임을 확인할 수 있었다.

Fig. 6 a, b는 순수한 PEN과 20% TLCP-b-PBN 블렌드 섬유의 편광현미경 사진을 보였다. 순수한 PEN 섬유의 경우 250°C까지 별다른 변화를 보이지 않다가 그 위의 온도에서 서서히 용융되면서 밝고 목재무늬와 비슷한 형태(Fig. 6 a)를 보이다 269°C 정도에서 완전히 용융되어 사라졌다. 반면에 20% TLCP-b-PBN 블렌드 섬유의 경우 PEN의 용융점이상으로 가열하자 약 275°C 정도에서 Fig. 5 c와는 완전히 다른 패턴인 흐름방향으로 잘 오리엔트된 TLCP fibril이 이미 용융된 PEN 매트릭스상에서 관찰되었다(Fig. 6 b). 액정 copolyester를 1 또는 2 wt% 포함한 블렌드 섬유를 제외한 다른 조성의 블렌드 섬유들도 이와 비슷한 현상을 보여 주었다. 이는 잘 알려져있듯이 TLCP가 흐름방향으로 쉽게 오리엔테이션되는 경향성을 갖고 있기 때문이며 블렌드 내에서의 이러한 TLCP의 fibrillation은 블렌드 섬유의 기계적 강도하고도 밀접한 관계를 갖는다[24]. 그러나 본 연구에서는 이들 PEN 및 블렌드 섬유의 기계적 성질에 대해서는 다루지 않았으며 다음 논문에서 발표토록 하겠다.

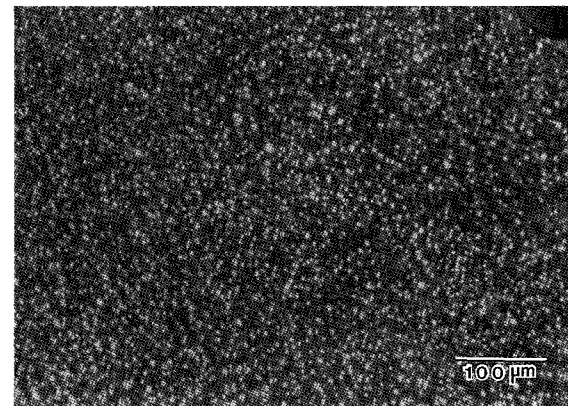
Y.Qin 등[25]도 polypropylene과 TLCP와의 블렌드 섬유에서 잘 배향된 TLCP fibril을 편광현미경을 통해 관



(a)



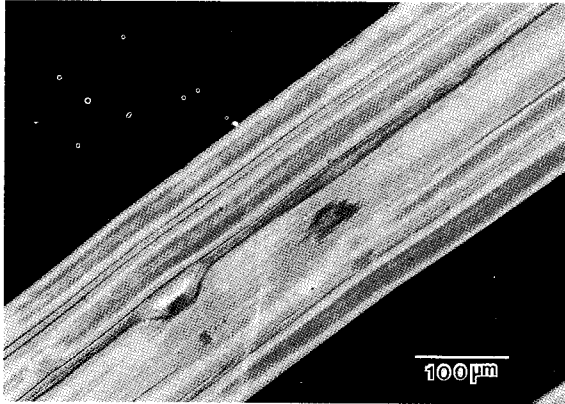
(b)



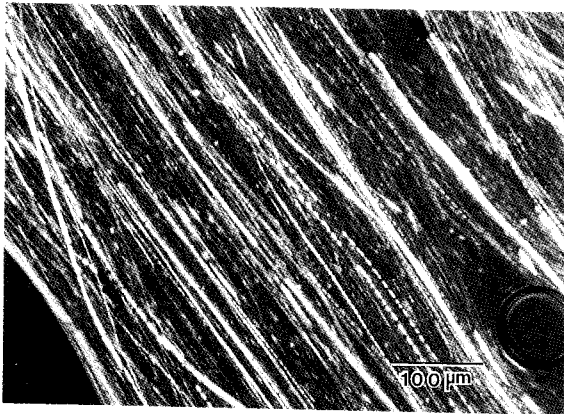
(c)

Fig. 5. Polarized micrographs of (a) PEN, (b) 10% and (c) 20% TLCP-b-PBN/PEN blends taken at 275°C.

찰하였음을 보고하였고 아울러 블렌드 섬유의 drawing 조건과 fibril의 aspect ratio 그리고 기계적 성질과의 관계를 보고하였다.



(a)

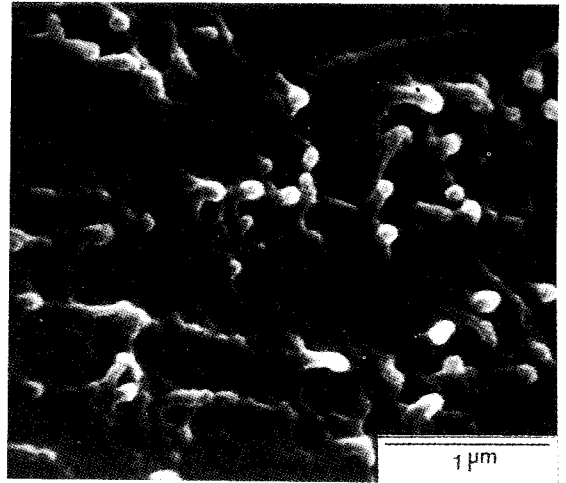


(b)

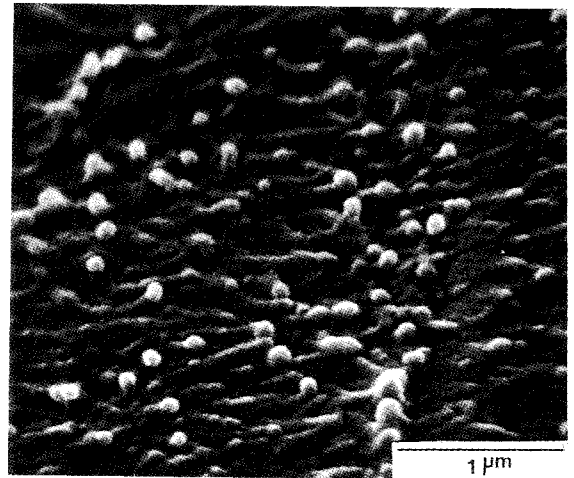
Fig. 6. Polarized micrographs of (a) PEN and (b) 20% TLCP-b-PBN/PEN blend fibers taken at (a) 257°C (b) 275°C.

3.3. 모폴로지

Fig. 7 a, b는 5 wt%, 10 wt% TLCP-b-PBN 블렌드 섬유 SEM 사진으로서 TLCP domain이 구형 혹은 타원형의 모양으로 분포되어 있는 두 개의 상을 나타내고 있다. 분산상의 크기는 약 0.15~0.2 µm 정도이며 이들은 매트릭스 고분자에 대체적으로 균일하게 분포되어 있었고, TLCP와 매트릭스 고분자와의 접착력도 상당히 좋은 것으로 보였으나 fibrillation은 일어나지 않았음을 볼 수 있다. 이처럼 TLCP domain이 좋은 분산도와 접착력을 보인 것은 블록 코폴리머의 구조상 TLCP 블록에 연결되어 있는 유연한 PBN 블록이 혼합엔트로피를 증가시켜 주는 역할을 하므로써 TLCP 블록이 균일한 분산과 좋은 접착력을 보인 것으로 추측할 수도 있겠다. 20 wt% TLCP-b-PBN 블렌드 섬유의 경우 일부는 한쪽으로 약간씩 물려 있음이 관찰되었는데, 이는 압출물을 가공할 때 가공온도와 시료의 배럴내의 체류시간에 의한



(a)

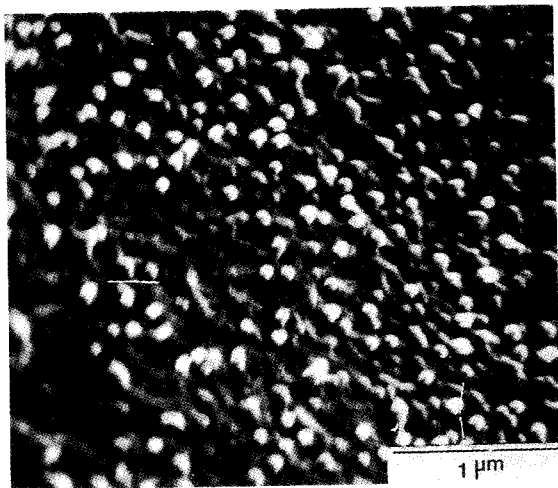


(b)

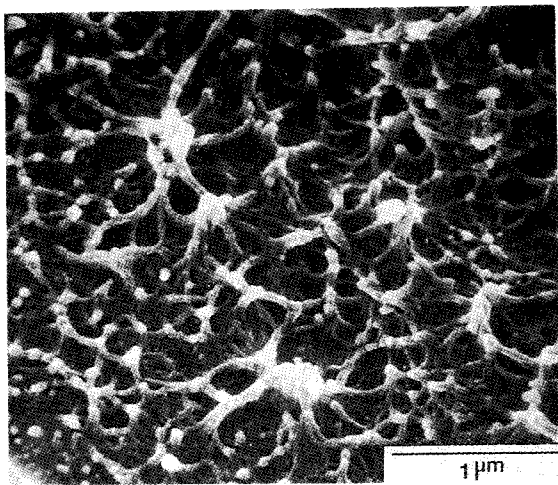
Fig. 7. Scanning electron micrographs of (a) 5% and (b) 10% TLCP-b-PBN/PEN blend.

이들의 점도차나 밀도차 때문에 TLCP가 서로 뭉쳐서 생기는 상분리 현상이거나 혹은 어느 일정 농도이상에서의 TLCP 자체의 aggregation 현상으로 생각된다.

Fig. 8 a, b는 20% TLCP-b-PBN 블렌드 섬유의 core 부분과 skin 부분의 모폴로지로서 core 부분에서는 TLCP domain이 타원형의 모양을 하고 있는데, 반해 skin 부분에서는 길쭉길쭉한 형태의 fibril 생성을 보여주었는데 skin 영역의 fibril은 압출물이 die를 통과할 때 생기는 wall shear stress에 의한 결과로 생각되며 이러한 skin, core 모폴로지는 많은 연구자들에 의해서 보고된 바 있다[12, 26]. 일반적으로 블렌드계에서 fibrillation이 어려워지는 이유는 변형에 대하여 표면장력이 커짐으로서 섬유의 신장이 어렵게 되거나 inclusion/matrix의



(a)



(b)

Fig. 8. Scanning electron micrographs of (a) core and (b) skin region in 20% TLCP-b-PBN/PEN blend.

점도비가 커질수록 inclusion은 매트릭스내에 구형이나 타원형의 형태로 존재하게 되기 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서 합성된 열방성 블록코폴리에스테르와 이를 PEN과 블렌드하여 제조된 복합재료의 물성 및 모폴로지를 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) PBN 블록과 TLCP 블록으로 이루어진 새로운 열방성 블록코폴리에스테르를 합성하였으며 TLCP domain은 네마틱 액정상을 보였다. $^1\text{H-NMR}$ 로 확인된 중합체의 평균 분자량은 이론치와 거의 일치하였으며, DSC 열

곡선에서 PBN 블록과 TLCP 블록에 해당되는 뚜렷한 두 개의 용융전이점을 보였다.

2) 편광현미경 관찰결과 TLCP domain은 비교적 균일하게 분포되어 있었으며 20 wt% TLCP-b-PBN 블렌드 섬유류의 경우 PEN의 용융점 이상온도에서 잘 배향된 TLCP fibril을 볼 수 있었다.

3) 블렌드내의 PEN의 T_g 는 119°C 에서 111°C 로 TLCP-b-PBN의 함량에 따라 감소하였으나 T_m 은 거의 변화를 보이지 않았고, 용융상태에서의 결정화온도와 용융엔탈피 ΔH_m 은 TLCP-b-PBN의 함량에 따라 증가함을 보여주어 TLCP domain이 PEN의 조핵제로 작용하였음을 알 수 있었다.

4) 블렌드 섬유내의 TLCP domain은 약 $0.15\sim 0.2\ \mu\text{m}$ 정도의 크기로 비교적 고르게 분산되어 있었고 매트릭스 고분자와의 계면접착력도 우수하였다. 또 20% TLCP-b-PBN 블렌드 섬유류의 경우 뚜렷한 skin, core 모폴로지를 보여주었다.

감 사

본 연구는 1996년도 조선대학교 학술연구비의 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410(1987).
2. K. G. Blizard and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653(1987).
3. J. H. Chang and B. W. Jo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 939(1996).
4. B. Y. Shin and I. J. Chung, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 22(1990).
5. R. A. Weiss, W. Huh, and L. Nicolas, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 684(1987).
6. A. Kohli, N. Chung, and R. A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 573(1989).
7. A. Siegmann, A. Dagan, and S. Kenig, *Polymer*, **26**, 1325(1985).
8. A. I. Isayev and M. J. Modic, *Polym. Compos.*, **8**, 158(1987).
9. E. G. Joseph, G. L. Wilkes, and D. G. Baird, *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Prepr.*, **25**, 94(1984).
10. M. Takayanagi, T. Ogata, M. Morikawa, and T. J. Kai, *Macromol. Sci., phys. (B)*, **17**, 591(1980).

11. M. Takayanagi, *pure Appl. Chem.*, **55**, 819(1983).
12. E. G. Joseph, G. L. Wilkes, and D. G. Baird, in "Polymer Liquid Crystal", A. Blumstein ed., p. 197, plenum press, N. Y., 1984.
13. M. S. Bang, J. K. Choi, and H. H. Choi, *Polymer(Korea)*, **20**, 735(1996).
14. W. C. Lee and T. Dibenedetto, *Polymer*, **34**, 684(1993).
15. A. Datta, H. H. Chen, and D. G. Baird, *Polymer*, **34**, 759(1992).
16. J. H. Chang, S. M. Lee, N. J. Park, B. W. Jo and M. S. Bang, *Polymer(Korea)*, **18**, 966(1994).
17. M. Cakmak, Y. D. Wang and Simhambhatla, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 72(1990).
18. L. S. Park and J. H. Yoon, *Polymer(Korea)*, **18**, 700(1994).
19. S. Buchner, D. Wiswe, and H. G. Iachmann, *Polymer*, **30**, 480(1989).
20. Francis Ignatious, R. W. Lenz, and S. W. Kantor, *Macromolecules*, **27**, 5248(1994).
21. K. H. Yoon, S. C. Lee, and O. O. Park, *Polym. J.*, **26**, 816(1994).
22. B. W. Jo, J. K. Choi, and J. I. Jin, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **29**, 521(1990).
23. K. H. Yoon, S. C. Lee, and O. O. Park, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1807(1995).
24. J. X. Li, M. S. Silverstein, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1531(1992).
25. Y. Qin, D. L. Brydon, R. R. Mather and R. H. Wardmann, *Polymer*, **34**, 1202(1993).
26. S. H. Jang and B. S. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 538(1995).