

액정 폴리에스테르와 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)의 복합재료 연구

최재곤·방문수·한철**

조선대학교 고분자공학과, 천안공업전문대학 공업화학과*

조선대학교 병설 공업전문대학 식품공업과**

(1996년 9월 23일 접수, 1996년 12월 2일 채택)

On the Composites of Poly(ethylene terephthalate) with a Liquid Crystalline Polyester

Jae-Kon Choi, Moon-Soo Bang*, and Chul Han**

Dept. of Polym. Sci. & Eng., Chosun Univ., Kwangju 501-759, Korea

*Dept. of Ind. Chem., Cheonan Nat. Jun. Technical College, Cheonan 330-240, Korea

**Dept. of Food Ind., Chosun Univ. Jun. Technical College, Kwangju 501-759, Korea

(Received September 23, 1996, Accepted December 2, 1996)

요약: 열방성 액정고분자(TLCP)와 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)를 혼합용매 중에서 블렌딩하였으며, 이를 블렌드는 capillary rheometer die를 통하여 287°C에서 섬유상 압출물로 가공되었다. 블렌드와 제조된 복합재료의 열적 성질, 기계적 성질, 모풀로지는 DSC, 편광현미경, SEM 및 인장시험에 의하여 조사되었다. 블렌드의 결정화 동력학은 등온 DSC 방법에 의하여 측정된 데이터로부터 Avrami식을 이용하여 결정화 속도 및 결정성장 메카니즘에 대한 정보를 얻었다. 블렌드내의 액정상은 가공온도조건하에서 거대상분리나 열분해현상을 보이지 않았으며, 액체질소 속에서 절단된 섬유 단면의 SEM 관찰에 의하면, 섬유내 TLCP domain은 0.1μm에서 0.2μm 정도의 크기로 분산되었고, 두 상 계면에서의 접착은 잘 되어있음을 알 수 있었다. TLCP/PET in-situ 섬유상 복합재료의 인장강도와 모듈러스는 TLCP 함량이 많을수록, draw ratio가 높을수록 증가됨을 알 수 있었다.

Abstract: Blends of thermotropic liquid crystalline polymer(TLCP) with poly(ethylene terephthalate)(PET) were prepared by the coprecipitation from a common solvent. The blends were processed through a capillary die at 287°C to produce a monofilament. Morphology and mechanical, thermal properties of blends and composites were examined by differential scanning calorimetry(DSC), tensile test, optical microscopy and scanning electron microscopy. Crystallization kinetics of the blends were investigated by the isothermal DSC method. The Avrami analyses were applied to obtain the information on the crystal growth geometry and factors controlling the rate of crystallization. In the blends, liquid crystalline phase did not reveal any significant macrophase separation and thermal degradation at the processing temperature. From scanning electron micrographs of cryogenic fracture surfaces of extruded fibers, the TLCP domains were found to be more or less finely dispersed with 0.1μm to 0.2μm in size. Interfacial adhesion between the TLCP and matrix polymer was excellent. Tensile strength and modulus of TLCP/PET in-situ fiber composites were enhanced with increasing draw ratio and LCP content.

1. 서 론

오늘날 고분자의 기계적인 성질을 개선시키기 위하여 적용되는 중요한 기술로 고분자에 유리섬유나 탄소섬유와 같은 짙은 강화용 섬유를 넣는 방법이 일반적으로 이용되고 있다. 그러나 고분자 용융체에 이들 강화제를 넣으면 용융점성도가 증가하여 가공하기가 어려워지며, 가공에 많은 에너지를 필요로 하며, 가공 장치를 마모시킨다. 이와 같은 가공시 생기는 문제를 해결하는 한 방법으로 강화제로서 열방성 네마틱 액정고분자(TLCP)를 사용하면 그 특성중 낮은 용융점성도로 인하여 가열 용융에 의하여 쉽게 블렌드를 가공할 수 있다. 또한 열가소성 고분자에 사용되는 범용 가공장치를 그대로 이용할 수 있어 비용 절감효과도 있다. 가공된 블렌드는 TLCP의 느린 완화시간[1, 2]으로 인하여 냉각 고화된 후에도 흐름방향으로의 분자배향을 기대할 수 있다. 이러한 분자배향은 코일형 고분자의 fully extended상태를 유지해 줄 수 있는 지지대의 역할을 함으로서 높은 기계적 성질을 나타내는 in-situ 섬유상 복합재료의 구조를 형성할 수 있어 자체강화효과를 가질 수 있다[3-5].

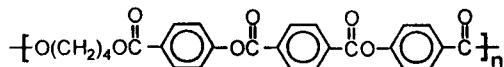
TLCP/coil형 고분자 블렌드계의 in-situ 복합재료가 충분한 기계적 성질을 나타내기 위해서는 TLCP의 fibrillation과 배향정도, 그리고 매트릭스와의 계면 접착력이 커야하나 대부분의 경우 구조의 상이함으로 인한 비상용성 때문에 생기는 상간접착이나 용융 점성도의 차이 등의 문제로 인하여 이들을 전부 만족시키는 것은 매우 어렵다. 이 때문에 TLCP의 장점을 충분히 활용할 수 없는 문제점이 제기되고 있으며, 이러한 문제들의 해결을 위하여 많은 연구 결과들이 보고되고 있다[6-8].

Chang 등[9]은 매트릭스 고분자와 TLCP의 계면에서의 접착력을 높이기 위하여 매트릭스 고분자와 유사한 구조를 갖는 주사를 TLCP와 alkoxyl 결가지기를 갖는 TLCP를 각각 poly(butylene terephthalate) (PBT)와 블렌딩하여 이를로부터 압출된 섬유로부터 두 성분 계면에서의 우수한 접착력과 그 결과 기계적 물성이 향상되었음을 보고하였으며, Shin 등[10]은 유연격자로서는 비교적 긴 decamethylene 그룹을 갖는 TLCP를 poly(ethylene terephthalate)(PET)와 블렌딩하여 이로부터 제조된 섬유에서 매트릭스와 TLCP 사이에 우수한 접착력과 fibrillarion의 생성으로 기계적 성질이 향상되었음을 보고하였다.

일반적으로 TLCP의 유연격자가 너무 길면 중합체의 녹음전이 온도를 너무 낮추고 액정성을 약화시키며 또한 중합체 자체의 강성을 떨어뜨려 TLCP의 매트릭스에 대한 보강효과를 약화시킬 수 있다[11-13]. 따라서 가능한 한 짧은 유연격자를 사용한다면 액정중합체의 강성을 보다 더 높여 줄 것으로 생각되며, 이러한 TLCP의 강성은 블랜드 후의 강화된 복합재료의 물성에 많은 영향을 미칠 것으로 생각된다.

본 연구에서는 위와 같은 점을 고려하여 두 고분자의 상용성을 증진시키기 위해서 PET와 유사한 구조를 가지며, 액정상의 온도범위가 PET의 가공 조건에 맞는 액정고분자를 합성하였다[14]. 액정 중합체는 아래 구조식에서 보인 바와 같이 강화제로서의 역할을 충분히 할 수 있을 것으로 기대되는 triad 메소센 그룹과, 유연격자로서는 butylene 그룹으로 구성되어 있으며, 블렌딩 후 사용된 TLCP가 매트릭스인 PET 내에서 in-situ 복합재료를 형성할 수 있는가를 조사하였으며, 모폴로지와 기계적 성질과의 상관관계에 대해서도 조사하였다.

TLCP 구조식



2. 실험

2.1. TLCP의 합성

단위체인 1,4-bis(p-hydroxybenzoyl)butane은 Ober 등[15]의 방법에 의해 합성하였고, 중합체는 합성된 단위체를 1-chloronaphthalene 용매 하에서 terephthaloyl chloride와 200°C에서 30시간 동안 질소기류 하에서 반응시켜 얻었다. 반응 후 생성물은 메탄올에 침전시켜 거르고, 뜨거운 메탄올로 수회 세척한 후, 진공 건조기에서 80°C에서 48시간 동안 건조시켰다 [14].

2.2. TLCP와 PET와의 용액 블렌딩

본 실험에서는 PET를 매트릭스로 하고 합성된 semi-rigid한 TLCP를 inclusion으로 하는 복합체를 만들기 위하여, TLCP가 매트릭스 고분자인 PET내에 1, 5, 10, 20wt%의 조성을 갖도록 다음과 같은 방법으로 용액 블렌딩하였다.

잘 건조된 PET와 TLCP의 혼합물에 용매로서 trifluoroacetic acid를 가하고 이 혼합물이 용액 내에서 5wt% 이하가 되도록 실온에서 교반, 용해시킨 후, 이 용액을 메탄올에 한 방울씩 떨어뜨려 침전을 생성시켰다. 생성된 침전물을 뜨거운 메탄올과 중류수로 5회 세척한 후 110의 진공건조기에서 24시간 동안 건조시켰다.

2.3. 블렌드와 복합재료 섬유의 특성조사

블렌드의 열분석에 Mettler DSC-30 열분석기를 사용하였으며 질소기류에서 가열 및 냉각속도를 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 측정하였다. 그리고, 블렌드의 결정화거동은 시료를 DSC내에서 290°C 까지 가열하여 5분간 방치한 후 245°C 로 급냉하여 가열판 내부의 온도를 안정화시킨 다음, $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 냉각속도로 결정화 온도까지 냉각하여 용융된 시료를 등온 결정화 시켰다. 시료량에 의한 결정화 mechanism의 영향을 줄이기 위하여, 이때 사용된 모든 시료는 10.5 ± 0.1 mg을 칭량하여 측정하였으며, 각 온도마다 열이력에 의한 영향을 없애기 위하여 새로운 시료를 사용하였다. 얻어진 등온 결정화 곡선을 이용하여, 시간에 대한 결정화 분율을 Avrami식[16]에 적용시켜 Avrami 지수, n, 결정화 속도상수, Z 및 결정화 반감기, $t_{1/2}$ 를 얻었다.

또한, 블렌드내의 액정고분자의 분산상태를 관찰하기 위하여 편광현미경을 사용하였는데, 적당량의 시료를 slide glass 위에 놓고 cover glass를 덮은 후 Mettler FP-52 가열판에 기워 넣고 $270\sim295^{\circ}\text{C}$ 에서 시료의 optical texture 및 상분리 현상 등을 관찰하여 부착된 카메라로 이들의 변화를 촬영하였다.

제조된 복합재료 섬유의 기계적인 성질과 모풀로지를 알아보기 위하여 섬유상 압출물을 만들었다. 제조방법은, 진공건조기에서 잘 건조된 시료를 Carver사의 Laboratory Press를 이용하여 275°C 의 온도에서 3000kg/cm^2 의 압력을 가하여 기포가 없도록 pellet을 만들고, 이를 287°C 의 capillary rheometer (Instron 3211)에 넣고 3~4분 동안 체류시킨 후 압출시켰으며 압출된 mono-filament를 take-up machine으로 draw ratio(DR)를 조절하면서 원하는 섬유를 얻었다. 이때 cross head speed는 $5\text{mm}/\text{min}$ 으로 하였으며 capillary die는 aspect ratio(L/D) 40 ($D=0.6\text{mm}$)의 것을 사용하였다. Fiber spinning시 draw ratio의 결정은 die swell을 무시하고 die와

fiber의 직경비로 결정하였으며, 이때의 fiber 직경은 광학현미경으로 측정하였다. 이렇게 만들어진 복합재료 섬유의 모풀로지 관찰은 take-up machine으로부터 얻은 섬유를 액체질소 중에 넣어 충분히 열적 평형에 도달하도록 한 후 얻은 절단면의 표면을 gold sputtering시킨 후 JEOL JSM-840A SEM을 사용하였는데, 이때 전자기속전압은 25kV 로 하였다.

제조된 섬유의 기계적인 성질의 측정은 인장시험에 의하였으며 Instron Mechanical Testing Machine (Instron 3210)에서 cross head speed를 $10\text{mm}/\text{min}$, gauge length는 5cm 로 하였으며 10개의 동일 시편을 시험하여 평균치를 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열적 성질 및 결정화 거동

Fig. 1은 PET와 TLCP 그리고 각 블렌드들의 DSC 열곡선으로서, 순수한 PET의 경우 75°C 부근에서 유리전이 온도를 나타내었고, 157°C 부근에서 cold crystallization peak, 260°C 부근에서 PET 결정의 용융 peak를 보여 주고 있다.

블렌드에서는 TLCP의 함량이 변하여도 블렌드내의 PET의 Tg는 거의 변화가 없었으나, Tm은 TLCP 함량 증가에 따라 약간씩 낮아졌다. 그리고 1% 함량 TLCP 블렌드의 열곡선에서는 TLCP의 용융 피크는 관찰되지 않았으나, 5% 이상의 블렌드에서는 함량증가에 따라 TLCP 용융피크도 커짐을 관찰할 수 있는데, 이로써, 이 이성분계 블렌드는 비상용성이 있을 수 있었다. 또한, PET와 모든 블렌드에서 cold crystallization peak를 보여주는데, 이는 용융 상태에 있던 시료가 액체 질소에 의해 급냉됨으로써 미처 결정화되지 못한 amorphous한 부분들이 재차 가열됨으로써 Tg 이상에서 결정화를 이루기 때문이다. 이들 온도는 PET가 157.3°C , 블렌드들은 약 130°C 근처로서 블렌드에서는 결정으로의 전환이 쉬운 TLCP가 급냉되는 순간에도 결정핵으로 존재하고 있어 재차 가열시 조핵제 역할을 함으로써 순수한 PET보다 더 낮은 온도에서 결정화가 진행됨을 알 수 있다. 또한, cold crystallization에 의한 결정화도는 TLCP 함량 증가에 따라 PET양이 상대적으로 감소되었기 때문에 TLCP 함량 증가에 따라 발열량이 적어졌음을 알 수 있다.

또한, Fig. 2에 의하면 블렌드내의 PET의 용융결

Table 1. Properties of TLCP and PET

Polymers	Tg (°C)	Tm (°C)	Ti (°C)	η_{inh}^a (dl/g)	L.C.
TLCP	-	284.2	340.2	0.57	Nematic
PET	75.2	261.4	-	0.67	-

a : Inherent viscosity was measured at a concentration of a 0.5g/dl in trifluoroacetic acid at 25°C.

Table 2. Thermal Properties of TLCP, PET and Blends

TLCP (wt%)	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	Tca (°C)	ΔH_c (J/g)
0	75.2	261.4	33.6	180.2	35.4
1	75.8	260.3	34.2	181.4	37.2
5	76.9	259.9	35.2	173.3	37.6
10	76.5	259.7	36.1	177.4	38.0
20	77.1	258.8	34.4	176.3	37.2
100	-	284.2	24.5	224.4	13.8

a : Crystallization temperature.

Table 3. Crystallization Kinetic Parameters of PET and TLCP/PET Blends

TLCP(wt%)	Tc(°C)	t _{1/2} (min)	n	Z(min ⁻¹)
0	211	2.3	1.97	1.34×10^{-1}
	213	2.8	2.10	7.98×10^{-2}
1	211	1.8	1.97	2.18×10^{-1}
	213	2.2	1.97	1.47×10^{-1}
5	211	2.6	1.96	1.07×10^{-1}
	213	2.8	1.98	9.02×10^{-2}
10	211	2.7	2.02	9.32×10^{-2}
	213	3.0	1.99	7.79×10^{-2}
20	211	5.3	2.11	2.05×10^{-2}
	213	6.8	2.08	1.29×10^{-2}

정화 온도는 1% TLCP 블랜드는 순수한 PET보다 높았으며, 5% TLCP 이상에서는 더 낮은 결정화 온도를 나타내었다. 이는 TLCP/코일형 고분자 블랜드에서 TLCP가 코일형 고분자의 조합체로서의 역할을 하는 농도 범위가 5% 이하임을 보고한 몇몇 연구 결과[17, 18]와 일치됨을 알 수 있다. 오히려 5% 이상이 되면 분산되어 있는 TLCP 분자들 때문에 PET 분자들의 이동이 어렵기 때문에 더 낮은 온도에서 결정화가 일어나는 것으로 생각된다.

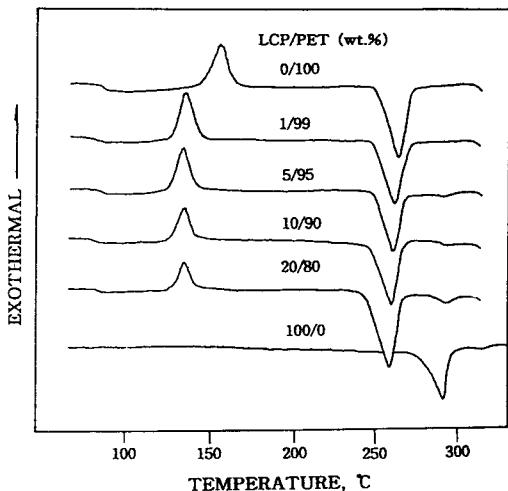


Fig. 1. DSC thermograms of TLCP, PET and TLCP /PET blends at a heating rate of 10°C/min.

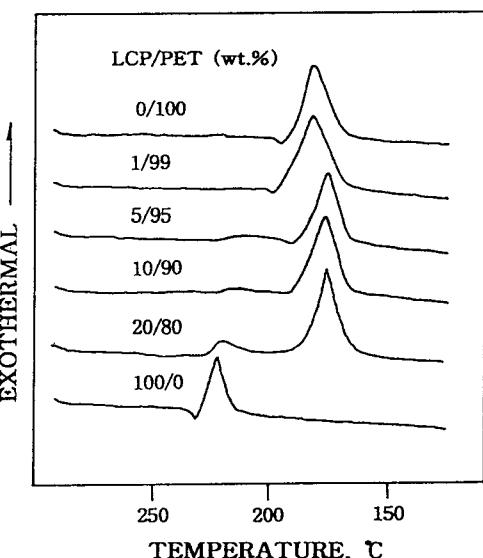


Fig. 2. DSC thermograms of TLCP, PET and TLCP /PET blends at a cooling rate of 10°C/min.

Table 1은 본 실험을 위해 합성된 TLCP와 매트릭스 고분자인 PET의 기본적인 성질을 나타내었으며, Table 2는 TLCP와 PET 그리고 각 블랜드의 DSC 열곡선들(Fig. 1, 2)로부터 얻어진 열적 성질에 대한 값들을 나타내었다.

Table 3은 등온 결정화 동역학 data로서, 1% TLCP/PET 블랜드가 순수한 PET나 다른 TLCP 함량의 블랜드보다 결정화 속도상수, Z값과 결정화 반

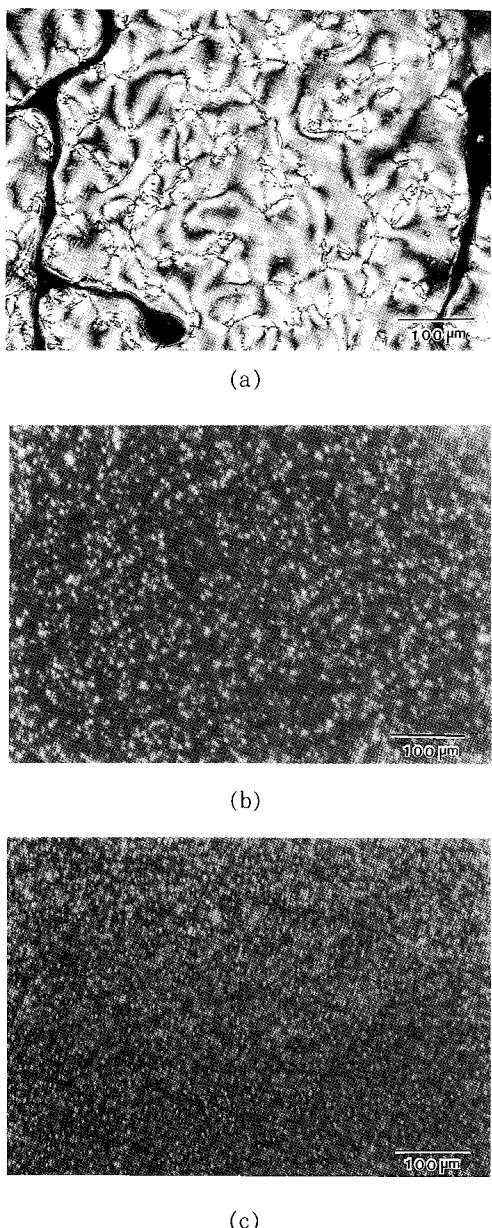


Fig. 3. Photomicrographs of (a) TLCP, (b) 5% and (c) 20% TLCP/PET blend taken at 287°C.

감기, $t_{1/2}$ 로부터 결정화가 더 빨리 일어남을 알 수 있는데, 이는 위에서 언급했듯이, TLCP가 PET내에서 조핵제로서의 역할을 하는 농도 범위에 있기 때문인 것 같으며, Avrami 지수 값은 모두 2 정도의 값을 나타내었다.

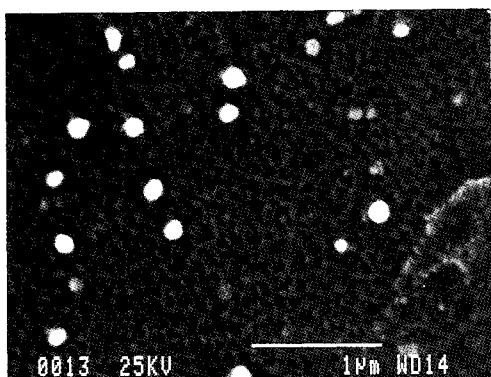
3.2. 편광 현미경 관찰

편광 현미경에서 관찰한 TLCP는 thread-like texture를 보이는 nematic상을 나타내었으며, 이 사진을 Fig. 3(a)에 나타내었다(287°C). 고체에서 액정 전이(T_m)는 284°C 부근이었으며, 액정상으로부터 등방성 액체로의 전이(T_i)는 mp 측정기를 사용하여 340°C 부근임을 확인하였고, 이 온도에서부터 점차 분해가 일어남을 관찰할 수 있었다. 또한 순수 PET는 261°C에서 용융되었으며, 용융상태로부터 냉각될 때 잘 알려진 대로 작은 spherulite의 결정상을 나타내었다.

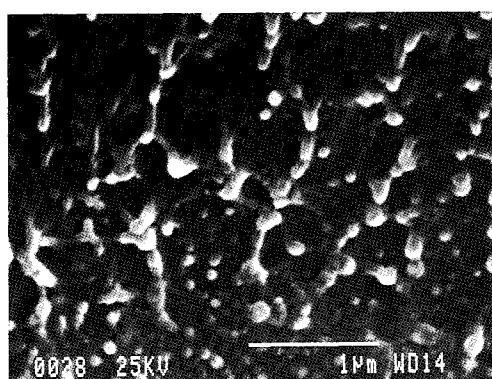
Fig. 3(b), (c)는 287°C에서 관찰된 사진으로서, 각 블렌드들은 TLCP의 함량변화에 따라 상거동에 여러 영향을 받았으며, 특히 1% TLCP 블렌드는 birefringence를 보여주지 않았으며, 5% 이상이 함유되면 매트릭스내에 잘 분산된 TLCP의 미세한 분산상을 볼 수 있었다. TLCP 함량이 증가함에도 불구하고 TLCP domain의 크기는 별로 변화하지 않았으나 수는 증가하였음을 보여 주었고, 가공온도인 287°C에서는 블렌드의 열분해나 거대상 분리현상은 관찰되지 않았다. 이로서 이 블렌드계는 비상용성이지만 분산이 잘 이루어져 있는 계임을 확인할 수 있었다.

3.3. 모폴로지

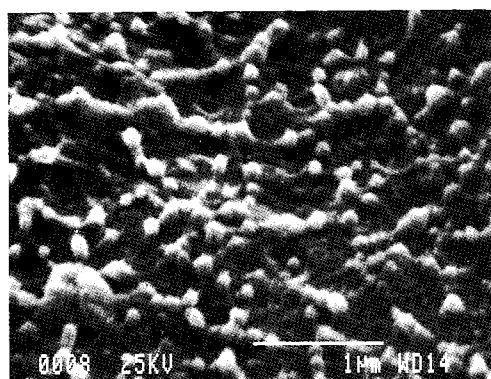
Fig. 4(a), (b), (c)는 287°C에서 5%, 10%, 20% TLCP/PET 블렌드의 undrawn fiber의 단면 사진으로 TLCP 5% 섬유의 경우 구형의 TLCP domain을 보여주었으며 0.1 μm에서 0.2 μm의 크기로 고르게 분산되어 있음을 보여주었다. TLCP 함량이 증가함에 따라 TLCP domain의 분산도가 낮아짐을 확인할 수 있었는데 이는 편광현미경에서의 관찰과는 달리 블렌드가 섬유로 가공되는 동안 각 성분들이 밀도나 용융점도의 차이에 의하여 매트릭스내의 TLCP들이 서로 몽쳐짐을 알 수 있다. 본 연구에서는 이것에 대해서는 체계적으로 연구하지는 않았으나 barrel내 블렌드의 체류시간이 길수록 분산성이 떨어짐을 알 수 있었다. PET/TLCP 20% 섬유의 경우 이러한 현상이 두드러짐을 관찰하였는데, TLCP가 고농도로 몰려있는 곳은 이들이 부분적으로 연속상을 이루고 있음을 보여 주고 있다. 블렌드 내의 TLCP 함량의 증가와 더불어 TLCP domain은 구형에서 뽑혀진 섬유형태의 타원형으로 변형되어 있음을 보여주고 있는데, 이는 TLCP 함량 증가에 따른 fibrillation의 향상에 대한



(a)



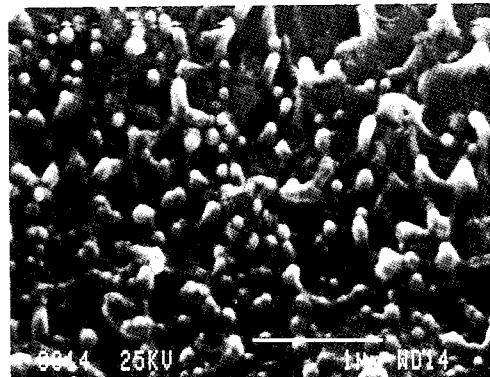
(b)



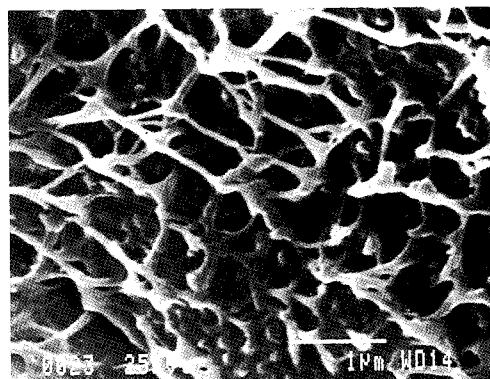
(c)

Fig. 4. SEM micrographs of (a) 5%, (b) 10% and (c) 20% TLCP/PET undrawn fibers extruded at 287°C.

Siegmann 등의[19] 연구결과와 일치하였다. 그리고,



(a)



(b)

Fig. 5. SEM micrographs of (a) core and (b) skin region in 20% TLCP drawn fibers(DR=20) extruded at 287°C.

TLCP domain과 매트릭스의 계면에 open-ring이 관찰되지 않는 것으로서 압출된 모든 섬유에서 TLCP와 매트릭스 계면에서의 접착은 상당히 잘되어 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5(a), (b)는 20% TLCP/PET 블렌드의 압출된 drawn 섬유의 skin과 core 부분의 모폴로지로서 core 부분에서는 TLCP domain들이 타원형의 모양을 하고 있으나 skin에서는 TLCP상의 interconnected fibril의 생성을 보여 주고 있다. 이러한 skin/core 모폴로지는 TLCP/thermoplastic 블렌드계에서 자주 관찰되는 현상[20-22]으로 고분자 용융체가 die내를 흐를 때 wall shear stress에 의해 발생하는 것으로 해석될 수 있다.

이처럼 매트릭스 고분자와 TLCP 계면에서의

접착성과 TLCP 함량이 많을수록 fibrillation의 생성이 되어 있는 모폴로지의 관찰 결과로부터 TLCP가 매트릭스 고분자의 기계적 성질을 향상시킬 수 있을 것으로 예측할 수 있다.

3.4. 기계적 성질

TLCP/PET 복합재료 섬유의 인장강도와 초기탄성을 TLCP의 함량, draw ratio(DR)에 대하여 측정하고 이 결과를 Table 4에 나타내었다.

일반적으로 예상할 수 있듯이 코일형 고분자인 PET의 경우에는 DR이 증가하더라도 인장강도와 초기탄성을 크게 증가시키지 못하는 경향을 보인다. DR=1인 경우에는 인장강도와 초기 탄성을 각각 53MPa, 1.89GPa인데, DR=20의 경우 58MPa와 2.20GPa로 약 9%와 14% 정도의 증가를 보이고 있다.

TLCP 함량에 따른 기계적 물성의 변화를 보면 undrawn fiber의 경우 순수한 PET와 비교했을 때 인장강도는 TLCP 함량 1% 섬유가 15%의 증가를 보였으며, 그 이상의 TLCP 함량 블렌드의 경우 그다지 변화가 없음을 보여 주고 있다. 이는 섬유내의 각 성분들의 배향이나 TLCP domain의 fibril 생성이 die의 영향을 그다지 받지 않았기 때문으로 생각되며 [23] 그래도 TLCP 함량 증가에 따라 기계적 물성이 약간 향상된 것은 TLCP가 매트릭스와의 계면에서 좋은 접착성을 가져 약간의 강화효과를 내는 입자 강화제나 충진제로서의 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다.

탄성을 경우 TLCP 함량 1%, 20% 일 때 각각 52%, 75%의 증가를 보여 주고 있는데, 강성이 큰 TLCP의 양이 늘어남으로서 섬유의 기계적 물성이 연성에서 취성으로 바뀌어 짐을 알 수 있었으며, 탄성을 TLCP의 함량이 많을수록 증가하는 것으로 보고되고 있다[24, 25].

또한, drawn fiber의 경우 낮은 DR에서는 기계적 물성의 향상이 그다지 크지 않았지만 높은 DR에서는 큰 증가를 보여 주고 있는데, 같은 조건의 PET 섬유와 비교했을 때 TLCP 함량 1% 섬유의 경우 DR=10과 20에서 인장강도는 15%, 20% 정도, 초기탄성을 40%, 60%의 증가를 보였으며, TLCP 함량 20% 섬유의 경우 인장강도는 45%, 72%, 초기탄성을 285%, 489%의 큰 증가를 나타내었다. Chang 등[26]도 제조된 섬유가 좋은 배향이나 분산을 가져

Table 4. Tensile Properties of TLCP/PET Extrudates

TLCP content (wt%)	Draw ratio (DR)	Ultimate strength (MPa)	Initial modulus (GPa)
0	1	53	1.89
	10	55	2.08
	20	58	2.20
	1	61	2.68
1	10	63	2.92
	20	65	3.52
	1	62	3.21
	5	10	68
5	20	72	6.90
	1	62	3.27
	10	71	7.02
	20	95	11.23
20	1	62	3.30
	10	80	8.01
	20	100	12.95

서 보다 큰 강화 효과를 가지기 위해서는 TLCP의 농도가 약 10내지 20% 이상이 되어야 함을 보고하였다.

본 연구에서 이러한 결과는 앞절의 모폴로지 관찰 결과에서 언급하였듯이 TLCP 함량이 많고 DR이 큰 섬유일수록 TLCP domain의 fibrillation이 잘됨을 보여 주는데 이러한 결과로서 섬유내의 관찰되지 않는 micro fibril의 존재와 이들의 배향을 유추할 수 있으며, TLCP뿐 아니라 매트릭스 고분자 역시 extended chain으로 존재할 확률이 TLCP 함량이 적은 섬유보다 더 크기 때문에 생각된다. 이러한 결과로 TLCP 함량이 많을수록 DR이 클수록 기계적 물성이 향상됨을 생각할 수 있으며, 또 한편으로는 높은 TLCP 농도에서는 많은 TLCP들이 뭉쳐서 interconnected fibril을 형성하기 때문인 것으로 생각할 수도 있겠다.

4. 결 론

본 연구를 위해 준비된 TLCP/PET 블렌드와 이들로부터 제조된 복합재료 섬유에 대한 여러 가지 특성을 조사한 결론은 다음과 같다.

1) 블렌드내의 PET의 결정화 속도는 1% TLCP/PET 블렌드가 가장 컸으며, TLCP가 PET결정의 조핵체로서 작용함을 알 수 있었고, Avrami 지수, n, 값은 대략 2 정도의 값을 나타내었다.

2) 복합재료 섬유에서 TLCP domain의 크기는 $0.1\mu\text{m}$ 에서 $0.2\mu\text{m}$ 로서 비교적 고르게 분산되어 있으며, TLCP상의 micro fibril이 생성되었고, 매트릭스와 TLCP사이의 계면은 우수한 접착력을 보여 주었다.

3) 복합재료 섬유의 최대 인장강도와 초기탄성을 ($\text{DR}=20$)은 100MPa , 12.95GPa 로서 순수한 PET의 보다 각각 약 1.7배와 5.9배의 증가를 보였다.

4) 복합재료의 인장강도와 초기탄성을 draw ratio가 클수록, TLCP의 함량이 많을수록 (20% 이내에서) 증가하였다.

감 사

본 연구는 1995년도 조선대학교 우수연구 센터의 기자재 구입지원과 교내 연구비의 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. J. Jackson, Jr. and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **14**, 2043(1976).
2. D. G. Baird, *J. Rheol.*, **23**, 505(1979).
3. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410(1987).
4. D. Dutta, H. Fruitwala, A. Kohli, and R. A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1005(1990).
5. G. Crevecoeur and G. Groeninckx, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 839(1994).
6. G. Crevecoeur and G. Groeninckx, *Bull. Soc. Chim.Belg.*, **99**, 1031(1990).
7. P. D. Frayer, *Polym. Compos.*, **8**, 379(1987).
8. D. G. Baird and R. Ramanathan in "Contemporary Topic in Polymer Science", **6**, Bill M. Culbertson ed., 73, Plenum Press, N. Y.(1989).
9. J. H. Chang and B. W. Jo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 939(1996).
10. B. Y. Shin and I. J. Chung, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 22(1990).
11. A. Roviello and A. Sirigu, *Macromol. Chem.*, **183**, 895(1982).
12. S. Antoun, R. W. Lenz, and J. I. Jin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **19**, 1901(1981).
13. A. C. Griffin and S. J. Havens, *J. Polym. Phys.*, **19**, 951(1981).
14. R. W. Lenz, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **72**, 1 (1985).
15. C. Ober, J. I. Jin, and R. W. Lenz, *Polym. J.*, **14**, 9(1982).
16. M. J. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103(1939).
17. E. G. Joseph, G. L. Wilkes, and D. G. Baird, in "Polymer Liquid Crystals", A. Blumstein ed., 197, Plenum Press, N. Y.(1985).
18. J. H. Chang, S. M. Lee, N. J. Park, B. W. Jo, and M. S. Bang, *Polymer(Korea)*, **18**, 966 (1994).
19. A. Siegmann, A. Dagan, and S. Kenig, *Polymer*, **26**, 1325(1985).
20. E. G. Joseph, G. L. Wilkes, and D. G. Baird, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Prepr.*, **25**, 94 (1984).
21. K. G. Brizard and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653(1987).
22. M. T. Heino and J. V. Seppala, *Polym. Bull.*, **30**, 353(1993).
23. G. V. Vinaogradov, et al., *Intern. J. Polymeric Material*, **9**, 187(1982).
24. C. U. Ko and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci.*, **37**, 3063(1989).
25. S. K. Bhattacharya, A. Tandolkar, and A. Misra, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **153**, 501(1987).
26. J. H. Chang and B. W. Jo, *Polym. Sci. & Tech.*, **5**, 254(1994).