

액정 폴리에스테르/PEN 블렌드 섬유의 성질

김 원 · 김영용 · 손정선 · 윤두수 · 한 철* · 최재곤[†] · 조병욱
조선대학교 화학 · 고분자공학부, *조선이공대학 식품공업과
(2002년 6월 26일 접수, 2002년 8월 6일 수정, 2002년 8월 21일 채택)

Properties of Liquid Crystalline Polyester/ Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Blend Fibers

Won Kim, Young-Yong Kim, Jung-Sun Son, Doo-Soo Yun,
*Chul Han, Jae-Kon Choi[†], Byung-Wook Jo
Division of Chemical and Polymer Science & Engineering, Chosun University,
Kwang Ju 501-759, Korea
*Department of Food Industrial, Chosun College of Science & Technology,
Kwang Ju 501-759, Korea

(Received June 26, 2002, Revised August 6, 2002, Accepted August 21, 2002)

요 약 : 주사슬에 나프탈렌고리와 테트라메틸렌 및 헥사메틸렌 유연격자를 가지면서 트라이어드 메소젠을 갖는 새로운 열방성 방향족 액정 폴리에스테르(TLCP)를 용액중합법에 의하여 합성하였다. TLCP의 함량을 달리하는 TLCP/PEN *in situ* 복합재료를 용융방사하여 연신비가 각각 다른 단섬유를 제조하고 그들의 열적, 기계적 특성 및 모폴로지를 조사하였다. 합성된 TLCP는 네마틱 액정중합체였으며 고체상에서 액정상으로의 전이 온도는 249 °C였다. 블렌드내의 TLCP 도메인들은 매트릭스 고분자인 PEN에 잘 분산 되었으며 어떠한 거대 상 분리 현상도 보여 주지 않았다. TLCP 함량의 증가에 따른 블렌드내 PEN의 cold crystallization 온도가 낮아진 것으로 보아서 TLCP가 PEN에 대한 조해제 역할을 하였음을 알 수 있었다. 블렌드 섬유내의 TLCP의 도메인 크기는 대략 40 ~ 50 nm정도의 미세한 크기였으며 매트릭스와의 사이에 좋은 계면 접착력을 보였다. 또한 cold 및 hot-drawing 과정을 거친 낮은 draw ratio(DR)에서는 거의 fibril이 형성되지 않았지만, 높은 DR에서는 잘 발달된 fibril들을 보여 주었다. TLCP의 강화효과로 인하여 10 wt% TLCP/ PEN 블렌드 섬유의 초기 모듈러스는 270 %, 인장강도는 235 %의 증가를 보여주었다. 반면에 신장률은 DR의 증가와 함께 감소 하였다.

ABSTRACT : A thermotropic liquid crystalline polymer(TLCP) which has flexible butylene/hexylene spacers in the main chain and a triad aromatic ester type mesogenic unit containing a naphthyl group was prepared by solution polycondensation. The *in-situ* composites based on poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN) and a thermotropic liquid crystalline polymer(TLCP) were prepared and melt spun at different TLCP contents and different draw ratios to produce monofilaments. Blends of the TLCP with PEN were investigated in terms of thermal, mechanical properties and morphology. The TLCP synthesized showed nematic mesophasic behavior and its transition temperature to isotropic melt from mesophase was 249°C. The blends showed well dispersed TLCP phases in the PEN matrix without macroscopic phase separation. Inclusion of TLCP in the blends decreased the cold crystallization temperature of PEN in the blend, therefore, the

[†] 대표저자(e-mail : Jaechoi@chosun.ac.kr)

TLCP acts as a nucleating agent in the blend and showed good interfacial adhesion between the dispersed LCP phases and PEN matrix with domain sizes 40~50 nm in diameter and well developed fibrillation in the monofilaments. The TLCP acted effectively as a reinforcing material in the PEN matrix at the 10wt% level, it led to an increase of initial modulus up to 270% and tensile strength by 235%, while the elongation rate increasing with higher draw ratios.

Keywords : TLCP, PEN, blend

I. 서 론

열방성 액정 중합체(TLCP)와 열가소성 고분자와의 블렌드에 관한 연구가 많은 연구자들에 의해서 수행되어 왔다.^{1,4} 높은 강도와 탄성을, 높은 열안정성, 치수안정성 그리고 낮은 유전상수 및 낮은 열 팽창계수등과 같은 뛰어난 물성을 갖는 TLCP와 열가소성 고분자와의 블렌드는 매트릭스 고분자에 대한 TLCP의 강화제 역할로 인하여 재료의 축방향으로의 기계적 성질을 크게 향상시킬 수 있기 때문이다.^{5,6} 특히 TLCP의 낮은 용융점도와 높은 배향성은 가공을 쉽게 할 뿐 아니라 기존의 가공 장치를 그대로 쓸 수 있어 경비를 절감 할 수 있다.

TLCP/열가소성 고분자 *in situ* 복합재료를 제조한 다음 이들의 기계적 성질을 향상시키기 위해서는 매트릭스 고분자내에 있는 TLCP영역의 fibrillation이 매우 중요하다. 이유는 이들 fibril들이 매트릭스 고분자에 비해 TLCP의 뛰어난 강도와 탄성을 때문에 보강제로서 작용하기 때문이다. 복합재료에서 TLCP의 fibrillation은 TLCP와 매트릭스 고분자와의 상용성, TLCP의 농도, 매트릭스 고분자와 TLCP와의 용융점도비, 가공온도, shear rate등에 의해서 영향을 받는 것으로 알려져 있다.⁷ 그러나 여기에서 더욱 중요한 것은 TLCP와 매트릭스 고분자와의 계면 접착력과 상용성이다. 대부분 복합재료의 기계적 성질이 각각의 구성성분의 것보다 더 취약해지는 이유는 대부분 블렌드내 각 성분들 간의 접착력이 약하거나 없기 때문이다. TLCP/열가소성 고분자 블렌드계에서 관찰되는 sheath-core 모폴로지는 구성 성분들간의 접착력이 약하기 때문에 나타나는 현상으로 TLCP fibril의 주위에 생

긴 open-ring 과 매트릭스로부터 돌출된 fibril이나 이들이 빠져나간 빈 hole의 관찰로부터 확인 할 수 있으며, 이러한 현상이 관찰되는 블렌드계에서의 기계적 성질의 향상은 기대하기 어렵다. *In situ* 복합재료의 계면 접착력과 상용성을 증가시키기 위한 방법으로는 매트릭스 고분자의 구조를 포함하는 TLCP 블록/그래프트 공중합체의 합성 또는 매트릭스 고분자와 유사한 구조를 갖거나 긴 유연격을 갖는 TLCP를 합성하여 블렌딩 하거나 두 시스템의 상용성 증진을 위한 상용화제를 개발하여 사용하는 방법 등이 연구되었다. 또한 mesogenic unit에 유연한 긴 결사슬을 갖는 TLCP를 합성하여 블렌딩 함으로써 TLCP 결사슬이 일종의 용매와 같이 작용하여 매트릭스 고분자와의 계면 접착력을 향상시키는 방법 등이 연구보고 되었다.⁸⁻¹⁰

본 연구에서 매트릭스 고분자로 사용된 poly(ethylene 2,6-naphthalate)(PEN)는 강직성이 우수하고 유리전이 온도, 내열성, 인장 모듈러스, 파단강도등 기계적 물성이 구조가 유사한 poly(ethylene terephthalate)(PET) 보다 우수하다. 그러나 높은 용융점도와 느린 결정화속도 그리고 높은 가격은 PEN의 단점이다. PEN은 현재까지 여러 가지 제품에 응용되어 왔는데 특히 섬유상태로는 높은 탄성을과 낮은 수축율을 요하는 자동차 타이어코드 적용에 관심이 쏠리고 있다. 이에 대응하는 소재로는 방향족 아미드 섬유가 있는데 강도, 탄성을 당 가격면에서 PEN섬유가 유리하다.¹¹⁻¹² 따라서 본 연구에서는 PEN 섬유의 물성 향상을 목적으로 TLCP/PEN *in situ* 복합재료를 제조하여 그 특성들을 조사 하고자한다. TLCP는 매트릭스 고분자와의 상용성을 고려하여 주사슬에 나프탈렌 고리와 테트라메틸렌 및 헥사 메틸렌 유연 격자를 가지면서 트

라이어드 메소겐을 갖는 구조로 합성되었다. 합성된 TLCP와 PEN을 용융 블렌딩하여 *in situ* 블렌드 섬유를 제조하였으며, 그들의 열적, 기계적 성질 및 모폴로지를 조사하였다.

II. 실험

1. 시 약

p-hydroxy benzoic acid, ethyl chloroformate, chloroform, dimethyl 2,6-naphthalene carboxylate, trifluoroacetic acid는 Aldrich사의 제품을 정제없이 사용하였으며, thionyl chloride는 triphenyl phosphite를 넣고 약 2시간 동안 환류시킨 다음 증류하여 사용하였으며, pyridine은 sodium hydroxide와 함께 충분히 환류시킨 후 증류정제하여 사용하였다. 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 1,2-dichloroethane, 1-chloronaphthalene, dimethyl formamide는 각각 $MgSO_4$ 와 calcium hydride를 넣고 24시간 동안 교반한 후 감압증류하여 사용하였으며, PEN은 (주)새한 제품을 그대로 사용하였다.

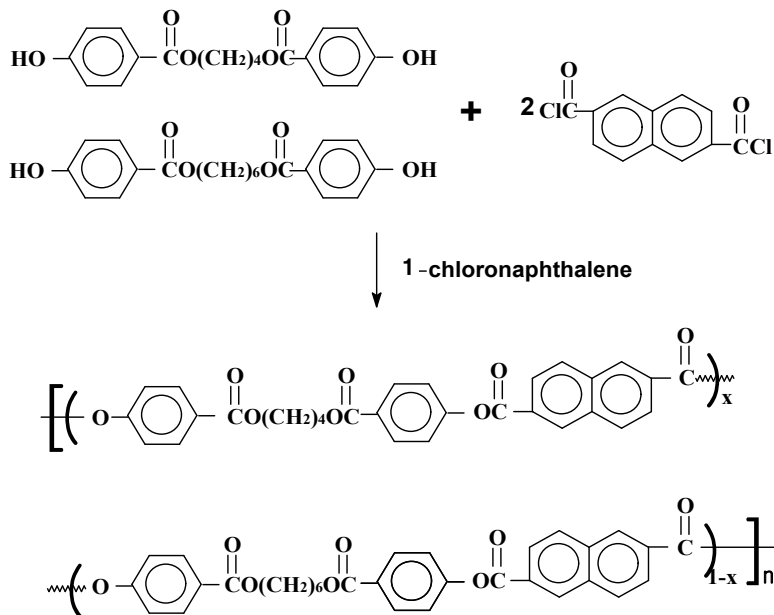
2. 단위체의 합성

단위체 중 1,4-bis(p-hydroxybenzoyloxy)alkane의 합성은 Ober등¹³이 제시한 방법에 의해 합성하였으며 2,6-naphthalene dicarbonyl dichloride의 합성은 Jeon등¹⁴이 제시한 방법에 의해서 합성하였다.

3. TLCP 합성

액정 중합체의 합성 경로는 Scheme I에 나타내었다.

단위체인 1,4-bis(p-hydroxybenzoyloxy)butane 6.5275g (0.01976 mole), 1,6-bis(p-hydroxybenzoyloxy)hexane 7.0818g(0.01976 mole)과 2,6-naphthalenedicarbonyl dichloride 10.00g (0.0395mole)을 1-chloronaphthalene 110 ml가 들어 있는 반응기에 함께 넣고 알콘가스 기류 하에서 교반하면서 220 °C에서 약 72시간 반응시킨 후 반응물을 뜨거운 메탄올에 떨어뜨려 섬유상의 중합체를 얻었다. 이 중합체를 뜨거운 메탄올에 여러 번 세척한 후 100 °C에서 48시간 동안 진공 건조기에서 건조시켜 백색의 중합체를 얻었다. 이 중합체의 녹는점은 245 °C, 수득률은 92 %



Scheme I

(19g)였다.

4. TLCP와 PEN과의 용융블렌딩

본 실험에서는 열가소성 수지인 PEN을 매트릭스로 하고 새로이 합성한 semirigid한 TLCP를 inclusion으로 하는 복합재료를 제조하기 위하여 TLCP가 매트릭스 고분자인 PEN내에 2, 5, 10, 20 wt%의 조성을 갖도록 다음과 같은 방법으로 용융블렌딩을 하였다.

용융블렌딩은 잘 건조된 TLCP와 PEN 분말을 각각 적당한 조성으로 혼합한 다음 50 ml 플라스틱 병에 넣고 48시간 동안 tumbling시켰다. 혼합된 블렌드를 진공 건조기에서 100 °C, 48시간 동안 건조시킨 다음 240 °C의 hot-press에서 melt-cake를 만든 후 다시 분쇄하여 이들을 1/4 인치 일축 스크루압출기(Randcastle사의 RC-025)를 이용하여 블렌드 섬유를 얻었다. 다이의 온도는 290~295 °C를 유지하였고 스크루 rpm은 45~50으로 조절하였다. 압출기는 각 부분의 온도를 조절할 수 있는 4개의 온도조절기를 가지며, die 직경은 1 mm이다. 시료의 다이 내에서 잔류시간은 약 2분으로 블렌드 조성물간의 상호 에스테르 교환반응이나 열분해를 막기 위해 가능한 짧게 하였다. 다이와 take up 장치와의 거리는 약 1 m이고 take up 속도는 76 m/min 정도로 하였다.

5. 블렌드의 특성조사

블렌드의 열분석은 TA사의 DSC 2010 열분석기를 사용하였으며 질소기류 하에서 가열 및 냉각속도를 분당 10 °C로 하였다. Table 1에 보여준 데이터에서 T_g를 제외한 각 전이온도의 값은 DSC상의 데이터 피이크의 꼭지점 온도에 해당하는 값을 실었다.

또한, PEN 및 블렌드 내의 액정고분자의 모폴로지를 조사하기 위하여 SEM (Hitachi사의 S-4700)과 가열판이 부착된 편광 현미경을 사용하여 광학구조 및 상분리 현상 등을 관찰하였으며 부착된 카메라로 이들의 변화를 촬영하였다.

블렌드 섬유는 제조 방법에서 언급하였던 것처럼 압출기를 이용하여 얻었고, 섬유의 post treat-

ment (cold 및 hot-drawing)는 2단계로 하였으며 이를 위해서 실험실에서 자체 제작한 drawing 장치를 이용하여 135 °C에서 cold-drawing을 한 후 cold-drawn된 섬유를 다시 약 200 °C에서 hot-drawing을 하였다. Hot-drawing 과정에서 drawing speed를 변화시켜 섬유의 굵기를 조절하였다. Draw ratio(DR)의 계산은 as-spun과 hot-drawn 섬유의 단면적 비로 하였으며 이때의 섬유의 직경은 편광현미경으로 측정하였는데 길이 50 mm 섬유의 6~7 point의 직경을 측정한 후 평균값을 취하되 편차가 너무 많은 것은 제외하였다.

III. 결과 및 고찰

1. TLCP 및 PEN의 일반적 성질

Table 1에 PEN 및 TLCP의 일반적 성질을 나타내었다. PEN 및 TLCP의 고유 점성도 값은 p-chlorophenol/1,1,2,2-tetrachloroethane (60/40=v/v) 혼합용매로 0.5 g/dL 용액을 만들어 35 °C의 항온조에서 측정하였다. 고유점성도 값은 각각 0.67 및 0.75 dL/g였다.

먼저 합성된 TLCP의 가열곡선(Figure 1)을 보면 약 220 °C에서 서서히 흡열이 시작되어 249 °C에서 흡열 피이크가 생성되고, 그 이후 300 °C까지는 어떠한 흡열 피이크도 보이지 않았으나 다시 냉각시키니 175 °C에서 뚜렷한 하나의 발열곡선을 보여 주었다. 이를 실온까지 냉각시키고 다시 2차 가열곡선을 얻었는데 1차 가열곡선에서 처럼 249 °C에서 흡열 피이크를 보여주고 310 °C에서부터 서서히 흡열이 시작되어 325 °C 이후에서는 급격한

Table 1. General Properties of TLCP and PEN

Polymer	η_{inh}^a	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	T _i (°C)	T _d ^{i b} (°C)	L.C.phase
TLCP	0.75			249		383	nematic
PEN	0.67	116	186	265		412	

a : Inherent viscosities of the polymers were measured at 35 °C at 0.5 g/dL of a p-chlorophenol/1,1,2,2-tetrachloroethane=60/40(v/v) mixture.

b : Initial weight loss temperature.

흡열곡선을 보였다. 이들 가열 및 냉각곡선을 기초로 하여 중합체의 액정성을 확인하기 위하여 가열판이 부착된 편광현미경을 통하여 시료를 관찰하였는데, 가열판에서 TLCP를 서서히 가열하자 249 °C 부근에서부터 복굴절 현상이 보이기 시작하여 265 °C에서 흐름이 일어나고 그 온도에서부터 네마틱상으로 생각할 수 있는 실과 같은 메소상 구조를 보였다. 이 액정상은 약 315 °C에서부터 서서히 등방성화 되다가 350 °C 이후에서는 분해가 시작되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 DSC 열곡선에서 249 °C의 흡열 피크는 고체상에서 액정상으로의 전이 흡열 피크이고 냉각곡선 상에서 보여 주었던 175 °C에서의 발열곡선은 액정상에서 고체상으로의 전이 피크임을 또한 알 수 있었다. 2차 가열곡선에서의 2차 흡열이 시작되는 것은 액정상에서 등방성 액체로의 전이와 함께 그 후 중합체의 분해가 동반되는 것으로 판단된다. 또한 네마틱 액정상 온도구간에서는 강한 stir-opalescence를 보여 주어 중합체가 강한 액정성을 갖고 있음을 확인하였다. 액정 중합체의 유리전이온도 (T_g)는 DSC에서의 1차 가열곡선에서 구할 수가 없어서 300 °C까지 1차 가열한 후 액체 질소를 사용하여 급냉시킨 후 다시 2차 가열 곡선에서 조사하였으나 관찰할 수가 없었다. 본 연구에서 매트릭스 고분자로 사용되는 PEN은 116 °C에서 유리전이온도를, 186 °C에서 cold crystallization 피크를, 265 °C에서 용융 흡열 피크를 보여 주었으며 편광현미경 관찰에서는 약 240 °C 부근에서부터 용융되기 시작하여 275 °C에서 완전히 용융되어 TLCP와는 달리 어떠한 복굴절정도 보여 주지 않았다

2. 블렌드의 열적 성질

Figure 2에 PEN 및 블렌드 섬유들의 1차 가열곡선을 보였다. 먼저 T_g 를 살펴보면 순수한 PEN의 경우 116 °C이고, 블렌드 중 TLCP가 2 wt%에서 20 wt%까지 증가함에 따라 작은 값의 차이는 있지만 112 °C까지 감소함을 보였다. 그러나 이들 T_g 값들의 차가 각 조성들간의 오차범위 내에 있기 때문에 이들 두 블렌드 성분들 사이에 부분적인 섞임성이 있음을 언급하기 어렵다. 또한 순수한

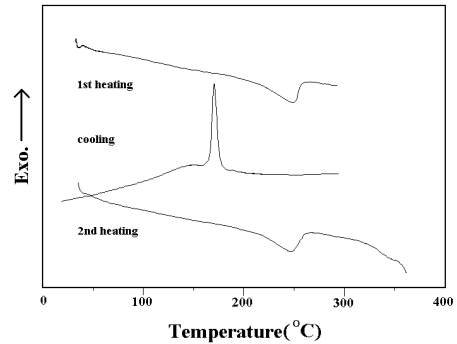


Figure 1. DSC thermograms of TLCP at a heating and cooling rate of 10 °C/min.

Table 2. Thermal Properties of TLCP/PEN Blend Fibers

TLCP/PEN (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)
0/100	116	186	41	265	51	204	42
2/98	115	185	42	266	54(55)	214	42(42)
5/95	115	180	39	266	55(58)	217	48(58)
10/90	113	180	33	266	46(51)	218	41(47)
20/80	112	174	31	265	49(61)	218	36(45)

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

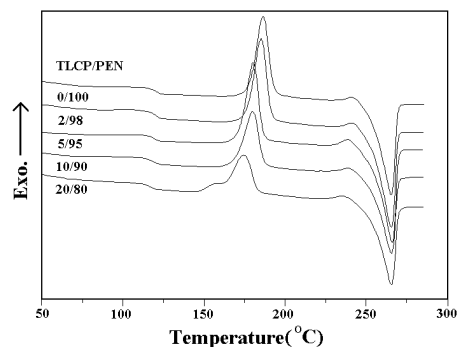


Figure 2. DSC thermograms of PEN and TLCP/PEN blend fibers at a heating rate of 10 °C/min.

PEN과 모든 블렌드(PEN/TLCP) 열곡선에서 cold crystallization 피크를 보여 주었는데, 이는 용융 상태에 있던 시료가 액체질소에 의해 급냉됨으로써 미처 결정화되지 못한 amorphous 부분들이 재차 가열됨으로써 T_g 이상에서 결정화를 이루기 때문이다. 이들 온도는 순수한 PEN이 186 °C이고 블렌드들의 TLCP 농도가 증가함에 따라 감소하여 20 wt% TLCP/PEN 블렌드가 174 °C로 약 12 °C 감소됨을 보였는데 이는 TLCP 도메인이 급냉되는 순간에도 결정핵으로 존재하고 있어 재차 가열시 조핵제 역할을 함으로써 순수한 PEN 보다 TLCP 함량이 증가할수록 더 낮은 온도에서 결정화가 진행됨을 알 수 있다.

반면 순수한 PEN의 무게로 표준화된 각 블렌드들의 용융엔탈피 값은 TLCP 함량의 증가에 따라 증가됨을 보였는데 이러한 결과 또한 TLCP 도메인이 PEN에 대하여 조핵제로 작용하여 결정화도를 증가시킨 것으로 생각된다.

Figure 3에서는 각 조성별 블렌드의 냉각 곡선을 보여 주었다. 순수한 PEN의 냉각곡선의 경우 결정화온도는 204 °C이며, 비교적 넓은 범위에 걸쳐 발열곡선을 보였다. 그러나 2 wt% 블렌드의 경우에는 214 °C이며 20 wt% 경우는 218 °C로서 점차 증가됨을 보여 주었으며 이들 블렌드의 발열곡선의 형태도 순수한 PEN 보다는 폭이 좁은 곡선을 보여주어 블렌드의 결정화거동이 빨라졌음을 알 수 있고, 이 또한 앞에서 언급했던 TLCP 도메인의

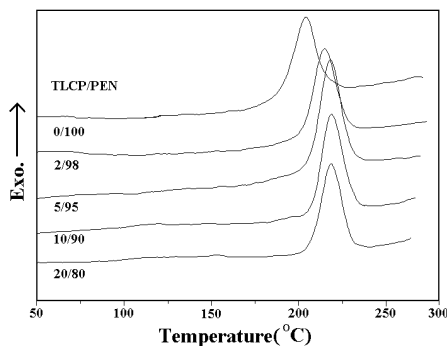


Figure 3. DSC thermograms of PEN and TLCP/PEN blend fibers at a cooling rate of 10°C/min.

PEN에 대한 조핵제 역할을 다시 확인하여 주는 것으로 생각할 수 있겠다.

3. 블렌드의 모폴로지

3.1 편광현미경 관찰

앞에서 언급했던 것처럼 본 연구에서 합성된 새로운 액정 중합체는 전형적인 네마틱 구조를 보였으며 강한 stir-opalescence를 보였다. 순수한 PEN은 265 °C에서 완전히 용융되었고 냉각시 220 °C 아래의 온도에서 작은 spherulites를 보이면서 결정화되었다. Figure 4 (a) ~ (d)는 순수한 PEN 섬유와 10 wt% TLCP/PEN 블렌드 섬유들의 편광현미경 사진들이다. 순수한 PEN 섬유(Figure 4 (a))의 경우 255 °C까지 별다른 변화를 보이지 않다가 서서히 용융되면서 밝고 목재 무늬와 비슷한 형태를 보이다가 270 °C 정도에서 형체를 잃고 완전히 용융되어 사라졌다. Figure 4 (b)는 take up 속도가 76 m/min인 as-spun 10 wt% TLCP/PEN 블렌드 섬유의 편광현미경 사진인데 약 265 °C정도 근처에서 PEN의 용융과 함께 TLCP 도메인들이 방향성을 잃고 흩어졌다. 이들의 형태는 대개 둥글고 일부는 타원형의 fibril 형상을 갖추고 있었다. Figure 4 (c)는 135 °C에서 cold-drawing된 블렌드 섬유를 285 °C에서 촬영한 사진으로서 매트릭스 고분자인 PEN 도메인이 용융된 후 as-spun 섬유와는 다르게 약간 두꺼운 형태의 TLCP fibril들이 한쪽 방향으로 어느 정도 배향되어 있는 모습을 보였다. Figure 4 (d)는 약 200 °C에서 hot-drawing된 블렌드 섬유(DR=9)의 사진으로서 같은 온도(285 °C)에서 촬영한 사진 (c)와는 달리 TLCP 도메인들이 아주 가늘고 길게 fibril화 되어 흐름 방향으로 잘 배향되어 있음을 볼 수 있다. 이는 cold-drawing된 블렌드 섬유의 TLCP fibril들이 hot-drawing 단계에서 더욱더 잘 발달되었기 때문으로 생각된다. 즉 이 결과로부터 TLCP의 fibrillation은 drawing 온도와 DR이 크게 영향을 미침을 알 수 있었다. 블렌드 내에서의 이러한 TLCP의 fibrillation은 블렌드 섬유의 기계적 강도하고도 밀접한 관계를 갖는다.¹⁵⁻¹⁹ Y. Qin 등²⁰은 polypropylene과 TLCP와의 블렌드 섬유에서 drawing 조건에 따라서 잘 배향된 TLCP fibril들을

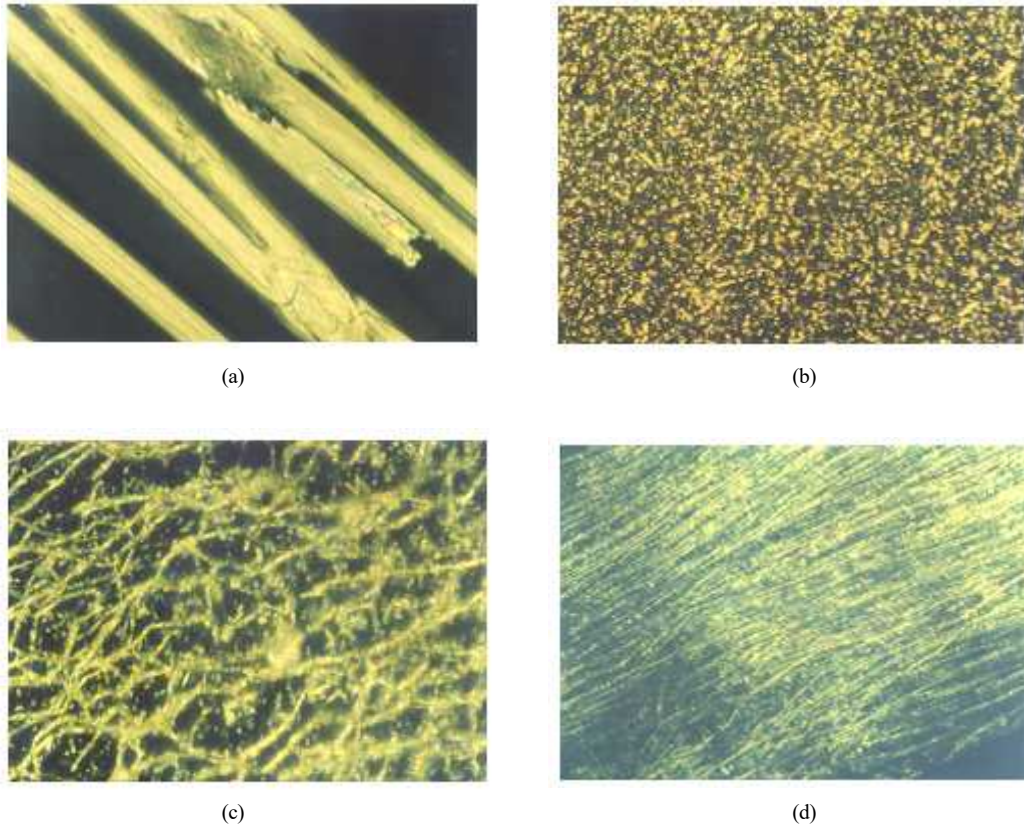


Figure 4. Polarized optical micrographs of PEN fibers taken at 258 °C and 10wt% TLCP/PEN blend fibers taken at 285 °C (a)PEN, (b) as-spun, (c) cold-drawn, (d) hot-drawn(DR:9).

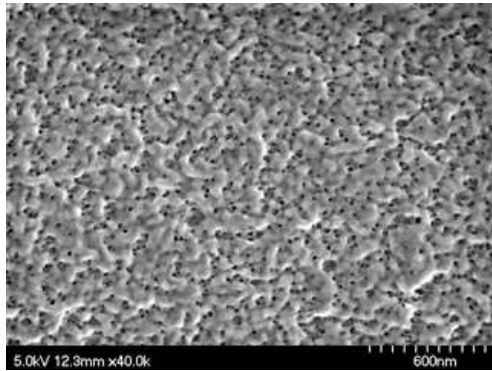
편광 현미경을 통해 관찰했음을 보고하였고, 아울러 블렌드 섬유의 drawing 조건에 따라 fibril들의 aspect ratio가 달라졌으며, aspect ratio 증가에 따라 기계적 물성이 증가하였음을 발표하였다.

3.2 전자현미경 관찰

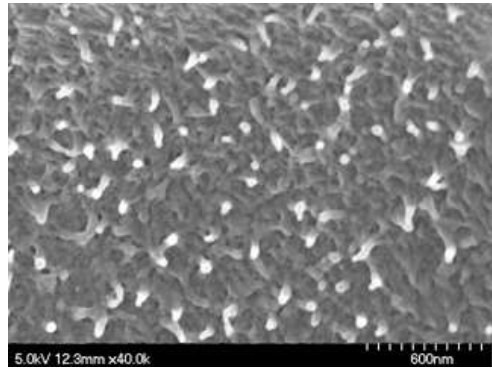
매트릭스 고분자인 PEN, TLCP 그리고 각 블렌드 섬유의 모폴로지를 조사하기 위해서 SEM을 이용하였다. PEN 및 블렌드 섬유들은 290 °C에서 압출된 as-spun 섬유를, 그리고 TLCP는 압출기에서 섬유를 방사하지 못하여 녹는점 측정기 상에서 TLCP를 용융시킨 후 tweezer를 이용하여 섬유를 만들어 실험하였다.

Figure 5는 PEN과 TLCP 섬유를 액체질소에 급냉시킨 후 파단하여 찍은 SEM 사진인데 PEN은

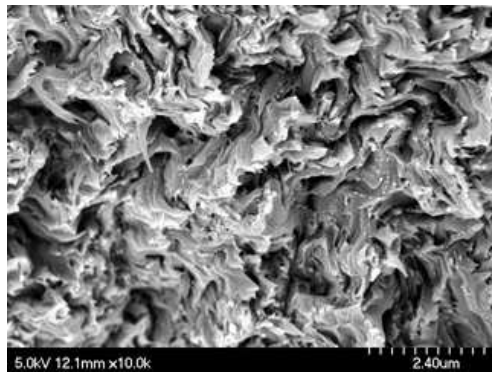
전반적으로 균일하고 매끄러운 면을 보여주고 있다. 그러나 TLCP는 PEN과는 달리 전반적으로 불균일하게 뿔뿔한 섬유상 모습을 하고 있어 두 중합체의 대조적인 모습을 보인다. Figure 6은 5 wt%, 10 wt%, 20 wt% TLCP/PEN as-spun 블렌드 섬유의 SEM 사진들로서, 흰 색으로 보이는 TLCP 도메인이 구형 혹은 타원형의 모양으로 매트릭스 고분자에 분포되어 있는 두 개의 상을 보여주고 있다. 매트릭스 고분자에 분산된 TLCP 도메인들의 크기는 대략 44 ~ 50 nm로 아주 미세하며 또한 이들은 매트릭스 고분자에 비교적 균일하게 분포되어 있다. 또한 전 조성에서 TLCP와 매트릭스 고분자와의 접착력도 상당히 좋은 것으로 보였으나 fibrillation은 일어나지 않았음을 볼 수 있다. 이처럼 TLCP



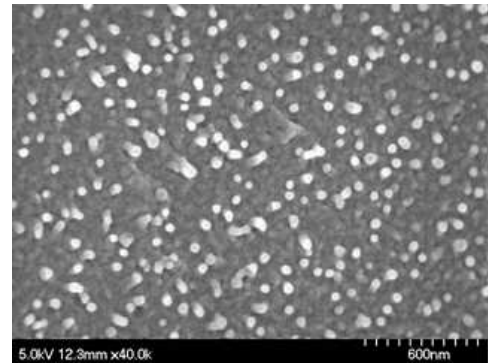
(a)



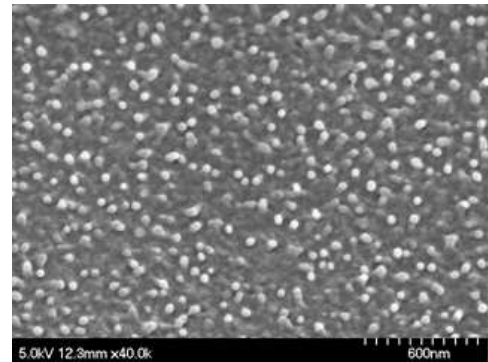
(a)



(b)



(b)



(c)

Figure 5. Scanning electron micrographs of the fractured surface of (a) PEN and (b) TLCP fibers.

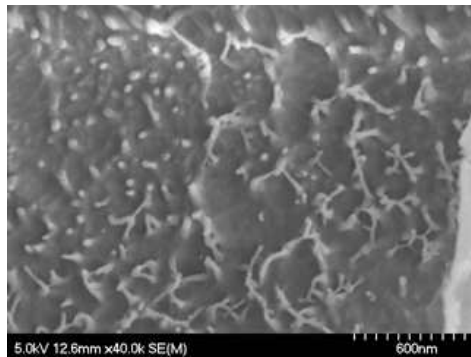
도메인의 비교적 좋은 계면접착력은 본 연구에서 합성한 TLCP의 구조에 기인한다고 생각할 수 있겠다. 즉 메틸렌 단위와 나프탈렌 단위로 구성되어 있는 TLCP는 매트릭스 고분자와 유사한 구조를 이루고 있어 두 상 간의 계면친화성 증진에 큰 역할을 한 것으로 생각된다. Chang 등¹⁰은 매트릭스 고분자와 TLCP의 계면에서의 접착력을 높이기 위하여 매트릭스 고분자와 유사한 구조를 갖는 주사슬 TLCP와 알콕시 곁가지를 갖는 TLCP를 각각 PBT와 블렌딩하여 얻은 압출된 섬유로부터, 또 Shin 등²¹은 유연격자로서는 비교적 긴 decamethylene 그룹을 갖는 TLCP를 PET와 블렌딩하여 얻은 섬유에서 매트릭스와 TLCP 사이에 우수한 접착력과 fibrillation의 생성으로 기계적 성질이 향상되었음을 보고한 바 있다.

Figure 6. Scanning electron micrographs of the fractured surface of (a) 2wt%, (b) 5wt%, (c) 10wt% and (d) 20wt% TLCP/PEN as-spun blend fibers.

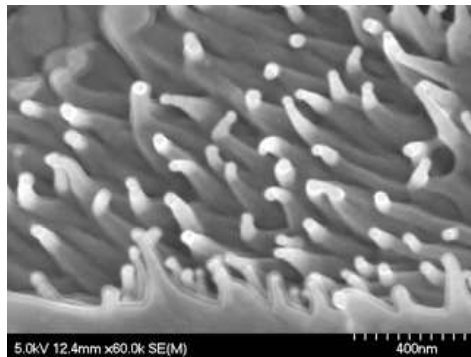
일부 조성의 블렌드 섬유의 경우 부분적으로 응집된 부위가 관찰되기도 하였는데 이는 압출물을 가공할 때 가공온도와 시료의 배럴내의 체류시간

에 의한 이들의 점도차나 밀도차 때문에 TLCP가 서로 응집되어 생기는 상분리 현상이거나 혹은 어느 일정 농도 이상에서의 TLCP자체의 응집 현상으로 생각된다.

Figure 7은 10 wt% TLCP/PEN 블렌드 섬유의 cold-drawn 섬유와 hot -drawn 섬유의 SEM 사진들로서 이들은 as-spun 섬유의 SEM 사진에서 보여주었던 구형 혹은 타원형의 TLCP 도메인들과 달리 약간 길쭉하게 돌출된 TLCP 도메인들을 보여주었다(Figure 7 (a)). DR이 6.9인 hot-drawn 섬유에서는 파단면의 전체 부분을 구성하고 있는 것은 아니지만 부분적으로 길게 뻗은 TLCP의 fibril 등을 보여 주었는데 이는 앞에서 보여주었던 편광 현미경 관찰 결과하고도 일치한다(Figure 7 (b)). 이



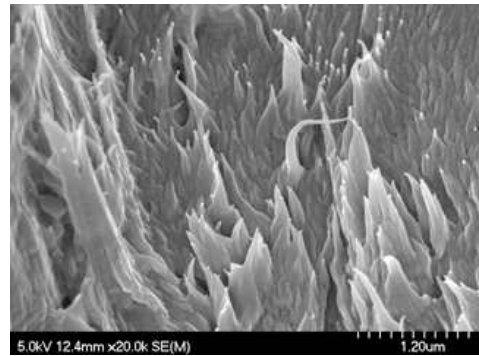
(a)



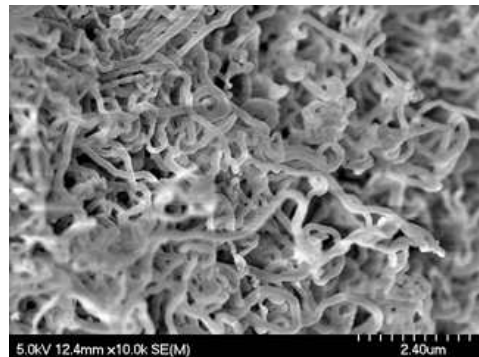
(b)

Figure 7. Scanning electron micrographs of the fractured surface of (a) 10wt% cold-drawn fibers and (b) 10wt% TLCP/PEN hot-drawn fibers.

부분에 대한 흥미를 갖고 DR의 변화에 따른 fibrillation 정도 변화를 살펴보고자 DR이 9인 hot-drawn 섬유에 대한 파단면을 SEM에서 관찰하고자 하였으나 섬유의 직경이 대략 10~15 μm 으로서 액체질소 내에서 파단이 불가능하여 관찰하지 못하였다. Figure 8은 DR이 6.9인 10 wt% TLCP/PEN hot-drawn 섬유의 SEM 사진으로서 UTM에서 인장시험 후 시편의 파단면을 SEM에서 관찰한 사진들이다. Figure 8 (a)에서는 한쪽 방향으로 배향된 섬유질 형태를 보여주었으나 Figure 8 (b)는 Figure 8 (a)와 같은 시료의 파단면 다른 부분을 촬영한 것으로 Figure 8 (a)에서와는 달리 약 0.2 μm 정도 되는 fibril들이 구불구불한 형태로 헝클어진 실처럼 뭉쳐 있는데, 이는 drawing 과정에서 형성된 fibril들이 인장시험때 파단 직전까지 늘어났다



(a)



(b)

Figure 8. Scanning electron micrographs for tensile fractured surface of 10wt% TLCP/PEN hot-drawn fibers.

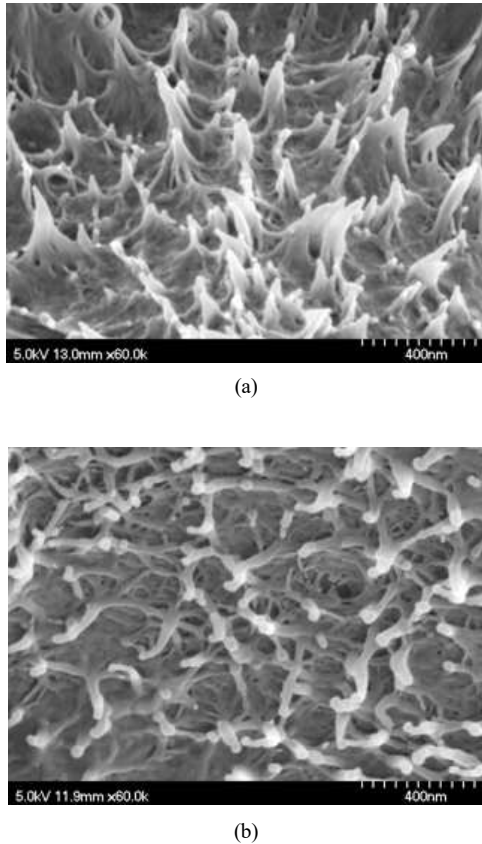


Figure 9. Scanning electron micrographs of the fractured surface of 20wt% TLCP/ PEN cold-drawn blend fibers: (a) skin (b) core.

가 파단 직후 수축되어 이처럼 보인 것으로 생각 된다.

Figure 9는 20 wt% TLCP/PEN cold-drawn 블렌드 섬유의 core 부분과 skin 부분의 모폴로지로서 core 부분에서는 TLCP 도메인이 타원형의 약간 길쭉한 모양을 하고 있는데 반대로 skin 부분에서는 길쭉 길쭉한 형태의 fibril 생성을 보여 주었다. 이는 skin 영역의 fibril은 압출물이 다이를 통과할 때 생기는 wall shear stress에 의한 결과로 생각되며 이러한 skin, core 모폴로지는 많은 연구자들에 의해서 보고된 바 있다.^{9,22-23}

4. 블렌드의 기계적 성질

순수한 PEN 및 TLCP/PEN 블렌드 섬유들의 기

Table 3. Tensile Properties of PEN and TLCP/PEN Blend Fibers

TLCP/PEN (wt%)	Draw ratio	Modulus (GPa)	Strength (MPa)	Elongation (%)
0/100	4.1	5.40	199	84.1
	8.0	11.53	335	31.2
	10.2	11.56	338	14.6
	19.0	33.15	1029	5.6
2/98	2.9	5.44	172	45.8
	5.6	6.83	292	45.7
	10.5	22.68	677	11.7
	12.7	28.12	857	10.2
5/95	3.6	8.01	241	52.4
	6.4	14.57	360	46.1
	9.2	19.01	545	12.8
	10.9	26.24	684	5.0
10/90	4.4	8.99	264	48.0
	6.9	14.89	464	20.8
	7.4	18.45	545	16.5
	10.1	25.09	793	4.5

계적 성질을 측정하기 위해서 Shimadzu사의 UTM 을 이용하여 시료길이는 50 mm, cross-head speed 는 10 mm /min으로 하고 상온에서 측정하였다. 각 실험 시편들의 직경은 편광 현미경을 사용하여 측정하였으며, DR은 as-spun 섬유와 hot-drawn 섬유의 단면적비(DR= R²/r²)를 계산하여 구하였다. 인장 시험의 결과는 10개의 측정값을 평균하여 취하였다.

Table 3에는 hot-drawn된 PEN 및 TLCP/PEN 블렌드 섬유들의 인장 시험결과를 보였다. TLCP의 농도와 DR의 증가에 따라서 초기 모듈러스, 인장 강도, 신장률을 측정하였다. DR은 각 조성별로 4 개의 값만 보였는데, 각 조성별로 같은 값의 DR을 보여주지 못한 이유는 각 조성의 as-spun 섬유를 cold-drawing과 hot-drawing을 거치는 과정에서 drawn 섬유가 일관성 있게 단면적이 줄어들지 않기 때문이다. 각 조성별로 최종 DR을 보면은 순수한 PEN 인 경우는 19.0, 2 wt% TLCP/PEN은 12.7, 5 wt% TLCP/PEN은 10.9 그리고 10 wt% TLCP/PEN은

10.1로 전반적으로 TLCP의 함량이 증가할수록 낮아진다. 이는 TLCP 자체의 강직성 때문에 블렌드 내 TLCP의 함량이 증가할수록 brittle해져 drawing이 어려워지기 때문이다.

순수한 PEN의 경우 이미 예상할 수 있듯이 DR이 증가하더라도 인장강도, 초기 모듈러스의 변화가 TLCP/PEN 블렌드에 비하여 그리 크지 못하다. 이미 언급한 바와 같이 DR이 모든 조성에서 일정하지 않지만 DR 상승에 따른 순수한 PEN과 10 wt% TLCP/PEN 블렌드의 기계적 물성 상승효과를 비교해 보자면, 즉 DR이 4.1인 순수한 PEN의 경우 초기 모듈러스는 5.40 GPa이고, 인장강도가 199 MPa인데, DR이 10.2인 경우 초기 모듈러스와 인장강도가 각각 11.56 GPa 및 338 MPa이다. 따라서 DR(4.1→10.2)상승에 대한 순수한 PEN의 초기 모듈러스와 인장강도의 상승률은 각각 214%와 170%의 상승률을 보였다. 반면에 10 wt% TLCP/PEN 블렌드 섬유는 DR이 4.4인 경우 초기 모듈러스와 인장강도는 8.99 GPa와 264 MPa를 DR이 10.1인 경우 초기 모듈러스와 인장강도는 25.09 GPa와 793 MPa를 보였다. 따라서 DR(4.4→10.1) 상승에 대한 10 wt% TLCP/PEN 블렌드의 초기 모듈러스와 인장강도의 상승률은 각각 279%와 300%의 상승률을 보였다.

Figure 10과 11에는 PEN과 TLCP/PEN 블렌드 섬유들의 DR에 대한 초기 탄성률과 인장강도의 변화를 보였다. DR의 변화에 대하여 초기 모듈러스의 변화는 대략 DR이 5정도까지는 완만하게 증가하다가 그 이후부터 급격히 증가함을 볼 수 있다. 또한 이들은 TLCP의 블렌드내 농도의 증가와 더불어 같은 경향성을 보여준다. 즉 순수한 PEN의 경우 DR이 10.2인 경우 초기 모듈러스는 11.56 GPa인데, 10 wt% TLCP/PEN 블렌드의 경우 DR이 10.1인 경우 25.09 GPa를 보여 순수한 PEN보다 무려 217%나 증가함을 보여 주었으며, 또 인장강도도 338 MPa에서 793 MPa로 235% 증가하였다. 이러한 증가는 편광현미경 및 모폴로지 관찰에서 이미 제시하였던 바와 같이 매트릭스 고분자에 형성된 TLCP의 fibril이나 두 고분자들간의 강한 계면 접착력에 의한 것으로 생각된다. Kiss 등⁵도 몇

몇의 유연한 사슬 고분자(polyether imide, polyetheretherketon, polycarbonate 등)와 나프탈렌 단위를 골격으로 갖는 블렌드계에서 30 wt%의 TLCP가 포함된 블렌드수지 중 매트릭스 수지의 기계적 성질과 비교했을 때 강도와 모듈러스가 100~300% 정도 향상되었음을 보고하였다. 2 wt% TLCP/PEN 블렌드의 경우 DR이 10.5인 경우 초기 모듈러스가 22.68 GPa, 인장강도가 667 MPa이며, 비슷한 수준

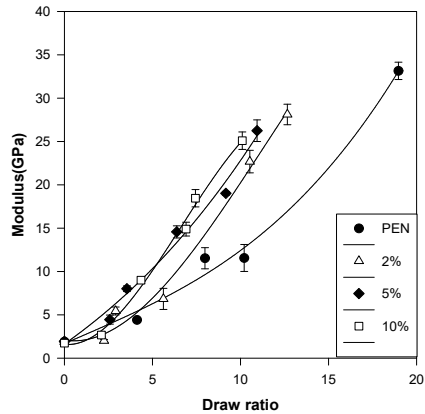


Figure 10. Effect of draw ratio on modulus of PEN and TLCP/PEN blend fibers.

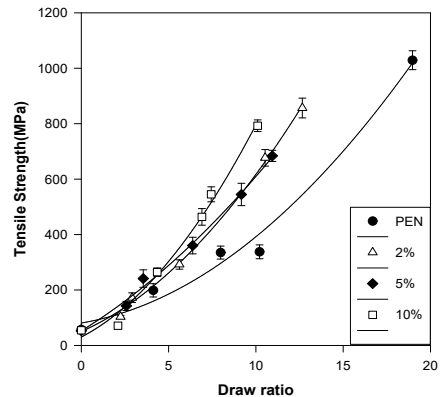


Figure 11. Effect of draw ratio on tensile strength of PEN and TLCP/PEN blend fibers.

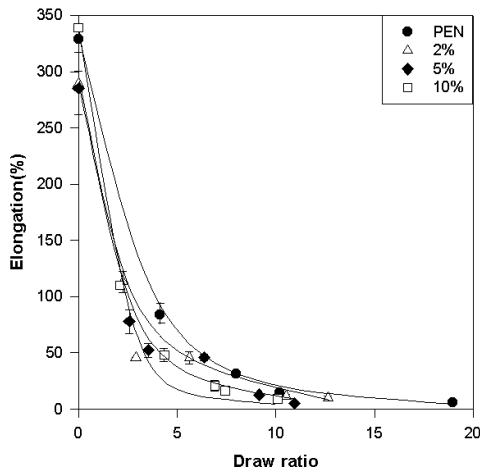


Figure 12. Effect of draw ratio on elongation of PEN and TLCP/PEN blend fibers.

의 DR 10.2인 순수한 PEN의 경우 초기 모듈러스가 11.56 GPa, 인장강도가 38 MPa로 2 wt% TLCP/PEN 블렌드가 초기 모듈러스가 11.12 GPa, 인장강도는 339 MPa 더 높은 값을 갖는데, 이는 소량인 2 wt% TLCP가 매트릭스 고분자인 PEN에 대한 보강효과이기도 하겠지만 TLCP에 의해서 가속화된 PEN의 결정성 증가 때문으로도 생각할 수 있겠다.

Figure 12 에는 PEN과 TLCP/PEN 블렌드 섬유의 DR에 대한 신장률의 변화를 보였다. 그림에서 보인 바와 같이 DR이 5 까지는 급격히 감소함을 보였으며, 그 이후에서는 완만한 경사를 보였다. 10 wt% TLCP/PEN 블렌드의 경우, DR이 4.4인 경우 신장률이 48.0 %에서, DR이 10.1인 경우 신장률이 4.5 %로 감소함을 보여주었다. Ramanathan 등²⁴은 Blizard 등²³의 연구를 기초로 하여 polycarbonate와 TLCP60(PHB/PET=60/40) 블렌드계에 대한 배향과 성질에 관한 연구에서 DR의 증가함에 따라 drawing 방향으로 350 %의 초기 모듈러스의 증가를 발견하였고 TLCP fibril의 직경이 감소됨을 모폴로지 연구로부터 확인하였다. Weiss 등²²도 Vectra/Poly carbonate 블렌드에서 가공 온도를 최대한 높여서 DR을 500까지 높일 수 있었으며, 이때 잘 발달된 micro fibril을 얻을 수 있었다. 블렌드의 인장강도

는 TLCP의 함량, 가공온도, DR 외에도 사용된 다이의 aspect ratio에도 관계되는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서 제조된 PEN 및 블렌드 섬유들의 기계적 물성들을 종합해 보면 TLCP를 가함으로써 또한 그 농도에 따라서 매트릭스 고분자인 PEN 섬유의 초기 모듈러스와 인장강도가 증가함을 보였다. PEN 및 각 블렌드들의 기계적 물성들은 DR을 증가시키에 따라 커졌으며 기계적 물성에 대한 DR의 효과는 TLCP의 농도에 의존하였다. DR의 효과는 순수한 PEN보다는 TLCP/PEN 블렌드 계에서 더욱 높았다. 2 wt% TLCP/PEN 블렌드의 경우 DR이 12.7인 경우, 초기 모듈러스는 28.12 GPa, 인장강도가 857 MPa를 보여주어 낮은 TLCP농도에서도 DR을 높이면 좋은 기계적 물성을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구에서 합성한 액정 폴리에스테르와 PEN을 용융블렌딩하여 여러 가지 특성을 조사한 결론은 다음과 같다.

합성된 중합체는 네마틱 액정 중합체였으며 고체상에서 액정상으로의 전이 온도는 249 °C였고, 블렌드의 편광 현미경 관찰에 의하면 TLCP의 도메인들은 매트릭스 고분자에 잘 분산되어 있었으며 어떠한 거대 상분리 현상도 보여 주지 않았다. 또한 DSC의 열곡선에 의하면 블렌드 내의 PEN의 cold crystallization 온도는 순수한 PEN의 경우 186 °C에서 20 wt% TLCP/PEN의 경우 175 °C로 낮아졌으며, 용융엔탈피의 경우 51 J/g(PEN)에서 61 J/g(20 wt% TLCP/PEN)로 증가하였다. 따라서 TLCP가 PEN의 조핵제 역할을 하였음을 알 수 있었다. 그리고 블렌드 섬유내의 TLCP의 도메인 크기는 대략 44~50 nm정도의 미세한 크기였으며 매트릭스와의 사이에 좋은 계면접착력을 보였다. 또한 cold 및 hot-drawing 과정을 거친 후 낮은 DR에서는 거의 fibril이 형성되지 않았지만, 높은 DR에서는 잘 발달된 fibril들을 보여 주었다. 그리고 순수한 PEN섬유와 10 wt% TLCP/PEN 블렌드 섬유의

초기 모듈러스와 인장강도를 비교하면 전자의 경우 (11.56 GPa→25.09 GPa)이고 후자의 경우는(33.8 MPa→793 MPa)로 초기 모듈러스는 270 % 증가와 인장강도는 235 %의 증가를 보여 TLCP가 PEN에 대한 보강제 역할을 하였음을 알 수 있었다. 반면에 신장률은 DR의 증가와 함께 감소하였다.

감 사

본 연구는 2000년도 조선대학교 학술연구비의 지원에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- Z. Petroric and R. Farris, "Structure-Property Relationship in Fibers Spun from Poly(ethylene terephthalate) and Liquid Crystalline Polymer Blends. I. The Effect of Composition and Processing on Fiber Morphology and Properties", *J. Appl. Polym Sci.*, **58**, 1077 (1995).
- S. Joslin, W. Jackson, and R. Farris, "A Novel TLCP blended with PET and PC Matrices", *J. Appl. Polym Sci.*, **54**, 289 (1994).
- S. Joslin, W. Jackson, and R. Farris, "The thermal and mechanical behavior of poly(ethylene terephthalate) fibers Incorporating novel thermotropic liquid crystalline copolymers", *J. Appl. Polym Sci.*, **54**, 439 (1994).
- B. Radnard and M. D. Dadmun, "Effect of transesterification on the morphology and mechanical properties of a blend containing a liquid crystalline polymer", *J. Appl. Polym Sci.*, **80**, 2583 (2001).
- G. Kiss, "In situ composites blends of isotropic polymers and Thermotropic Liquid Crystalline Polymer", *Polym Eng. Sci.*, **27**, 410 (1987).
- A. Roggero, "Thermotropic liquid crystal polymer blends", ed. P. Lamantia, 157, *Technomic* 1993.
- S. M. Hong, H. O. Yoo, S. S. Hwang, K. J. Ihn, and C. H. Lee, "Structures and physical properties of poly(ethylene 2,6-naphthalate) / liquid crystalline polymer blends", *Polym J.* **33**, 6 (2001).
- M. Takaynanagi, "Polymer composites of ligid and flexible molecules", *Pure & Appl. chem*, **55**, 819 (1983).
- E. G. Joseph, G. L. Wikes, and D. G. Baird, "Polymer liquid crystals", ed. A. Blumstein, 197, *plenum press*, New. York 1984.
- J. H. Chang and B. W. Jo, "Blends of PBT with rigid thermotropic LCP having flexible side groups", *J. Appl. Polym Sci.*, **60**, 939 (1996).
- S. Buchner, D. Wisue, and H. G. Inchmann, "Kinetics of crystallization and melting behavior of Poly(ethylene naphthalene 2,6-dicarboxylate)", *Polymer*, **30**, 480 (1989).
- R. A. Huijts and A. J. De Vries, "Mechanical behavior of Poly(ethylene 2,6-naphthalate-Dicarboxylate) (PEN) Fibres near the Glass-Rubber transition Temperature", *Intern. J. Polymeric Mater.*, **22**, 231 (1993).
- C. K. Ober, J. I. Jin, and R. W. Lenz, "Liquid crystal polymers", *Polym J.*, **14**, 9 (1982).
- O. C. Jeon, J. K. Choi and B. W. Jo, "Blends of Poly(ethylene 2,6-naphthalate) and a Liquid Crystalline Polyester Having Ethoxy group in the side chain", *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **13**, 229 (2002).
- A. Kohli, N. Chung, and R. A. Wiess, "The effect of deformation hystory on the morphology and properties of blends of Polycarbonate and a thermotropic liquid crystalline polymer", *Polym Eng. Sci.*, **29**, 573 (1989).
- A. Valenza, F. P. La Mantia, M. Paci, and P. L. Magagnini, "Processing and properties of Polycarbonate/Liquid Crystal Polymer blends", *Int. Polym Proc.*, **6(3)**, 247 (1991).
- M. R. Nobile, E. Amendala, L. Nicolais, D. Acierno, and C. Carfana, "Physical properties of Polycarbonate and a Liquid Crystalline Copolyester", *Polym Eng. Sci.*, **29**, 244 (1989).
- F. P. La Mantia, P. L. Magagnini, and U. Pedretti, "Influence of the structure of the Liquid crystal on the processing and properties of blends with Polycarbonate", *Polym Net-works and Blends*, **2(1)**, 13 (1992).
- J. X. Li., M. S. Silverstein, A. Hiltner, and E. Baer,

- “Morphology and mechanical properties of fibers from blends of a liquid crystalline polymer and poly (ethylene terephthalate)”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1531 (1992).
20. Y. Qin, D. L. Brydon, R. R. Mather, and R. H. Wardmann, “Fibres from polypropylene and liquid crystal polymer blends: 2. Effect of extrusion and drawing conditions”, *Polymer*, **34**, 1202 (1993).
21. B. Y. Shin and I. J. Chung, “Polymer blend containing a thermotropic polyester with long flexible spacer in the mainchain”, *Polymer J.*, **30**, 22 (1990).
22. R. A. Weiss, W. Huh, and L. Nicolais, “Novel reinforced polymers based on blends of polystyrene and a TLCP”, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 684 (1987).
23. K. G. Blizard and D. G. Baird, “The morphology and rheology of polymer blends containing a liquid crystalline copolyester”, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653 (1987).
24. R. Ramanathan and D. G. Baird, “Contemporary topics in polymer science”, ed., J. Riffle, J. C. Salamone, **6**, 73, plenum press, New York, 1990.