

In situ 중합에 의해서 제조된 TLCP/PBT 블렌드의 특성 연구

박 일 수 · 김 선 · 최 유 성 · 이 응 재
최 재 곤[†] · 조 병 옥
조선대학교 공과대학 화학 · 고분자공학부
(2004년 7월 26일 접수, 2004년 9월 8일 수정 및 채택)

On the Properties of TLCP/PBT Blends Prepared by In Situ Polymerization in PBT Solution

Il-Soo Park, Sun Kim, Yoo-Sung Choi, Eung-Jae Lee,
Jae-Kon Choi[†] and Byung-Wook Jo
School of Chemical and Polymer Science & Engineering,
Chosun University, Kwang-ju, 501-759, Korea
(Received July 26, 2004, Revised and Accepted September 8, 2004)

요약 : 주사슬에 triad 메소젠 단위와 butylene terephthalate (BT) 단위를 갖는 새로운 액정 중합체를 중축합에 의해서 합성하였다. 합성된 중합체는 nematic 액정상을 보였으며 액정상으로의 전이온도는 260°C를 보였다. PBT 용액에서 in-situ 중합에 의해서 제조된 TLCP/PBT 블렌드들의 특성 조사는 DSC, TGA, SEM, XRD 그리고 DMTA를 이용하여 이루어 졌다. 블렌드들은 PBT 매트릭스내에서 0.05 ~ 0.2µm 사이를 갖는 잘 분산된 TLCP상들을 보여 주었다. TLCP 농도가 5에서 20wt%로 증가함에 따라서 블렌드내의 순수한 PBT의 ΔHm은 증가하였다. 이는 TLCP가 PBT 매트릭스 내에서 조핵제의 역할을 하였기 때문이다. 블렌드의 기계적 성질들은 TLCP의 농도에 의존하였는데 이 또한 TLCP가 블렌드 내에서 보강제 역할을 하였기 때문이다. 액정상과 PBT 매트릭스 상간에 좋은 계면 접착력을 보여 주었으며 in-situ 중합에 의해서 제조된 블렌드는 용융 블렌딩에 의해서 제조된 블렌드들보다 더욱더 높은 기계적 성질과 잘 분산된 TLCP 도메인들을 보여 주었다.

ABSTRACT : A new thermotropic liquid crystalline polymer(TLCP) containing a triad aromatic ester type mesogenic unit and butylene terephthalate unit(BT) in the main chain was synthesized by polycondensation reaction. The TLCP synthesized showed nematic mesophasic behavior and its transition temperature from solid to mesophase was 260°C. The TLCP/PBT blends were prepared by in-situ polymerization in PBT solution and characterized by differential scanning calorimeter(DSC), thermogravimetric analyzer(TGA), scanning electron microscope(SEM), x-ray diffractometer(XRD), and dynamic mechanical thermal analyzer(DMTA). The blends showed well dispersed TLCP phases with domain sizes 0.05~0.2 µm in the PBT matrix. As the increasing TLCP content from 5 to 20 wt%, ΔHm values of pure PBT in the blend were increased because TLCP acts as a nucleating agent in the PBT matrix. The mechanical properties of the blends depended on the TLCP contents because the TLCP acted effectively as a reinforcing material in the PBT matrix. The blends showed good interfacial adhesion between the TLCP phase and PBT matrix.

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

The blends prepared by in-situ polymerization showed higher mechanical properties and well dispersed TLCP domains than those of the blends prepared by melt blending.

Keywords : in-situ, blend, TLCP, PBT

I. 서 론

최근들어 엔지니어링 플라스틱(EP)과 열방성 액정 고분자(TLCP)와의 블렌드가 많은 연구자들의 흥미를 끌어 왔다. 그 이유는 이들 블렌드는 엔지니어링 플라스틱보다 기계적, 물리 화학적 성질의 향상과 더불어 가공성 향상을 들수 있으며, 순수한 액정 고분자에 비하여 낮은 가격으로 재료를 얻을 수 있기 때문이다.¹⁻⁵ 그러나 이를 산업에 응용하기 위해서는 TLCP/EP 블렌드계에 이용되는 고분자들을 선택하는데 어려움이 있어 이에 대한 많은 노력을 기울이고 있다. 그 동안의 연구 결과에 의하면 TLCP/EP 블렌드계의 최종 물성에 영향을 미치는 인자들중 가장 중요한 두가지는 블렌드 계면에서의 두 상간의 접착력과 매트릭스 고분자에 대한 TLCP의 분산이다.⁶⁻⁷ 이들은 두 고분자의 화학적 성질과 다양한 가공조건에 영향을 받게 된다. 대부분의 경우 매트릭스와의 계면 접착력은 각 성분들과의 구조의 상이함으로 인한 비 상용성이나 용융 점성도 차이등의 문제로 인하여 별로 좋지 않다. 또한 TLCP의 응용에 있어서 가장 큰 기술적인 문제는 이들이 갖는 높은 용융온도이다. 따라서 열분해 온도이하에서 안정한 액정상을 형성하고 매트릭스 고분자와 가공온도가 같도록 분자구조를 설계하는 것이 중요하다. TLCP/EP 블렌드계에서는 대부분 두상사이에 상용성이 없지만 두 상 사이의 접착력이 증가하면 블렌드의 기계적 성질이 크게 향상된다. 따라서 많은 연구자들이 그 들 사이의 계면접착력과 상용성을 높이기 위해 TLCP의 주사슬이나 곁사슬에 여러 가지 유용한 그룹들을 도입하여 두 상간의 접착력이 향상되었음을 보고 하였다.⁸⁻¹² 또한 TLCP의 매트릭스 고분자에 대한 미세 분산은 높은 강화효과를 얻는데 효과적일 것으로 기대되어 분산성 향상을 위한 많은 노력이 이루어 졌다. Takayanagi 등은 lyotropic 액정 중합체인 PPTA

와 nylon을 섞어 상분리 없이 분자단위의 분산을 통한 소위 molecular composite를 제조하였다.¹³ 또한 Ogata등은 고성능 고분자 복합재료를 얻기위한 연구의 일환으로 매트릭스 고분자에 대한 강화 고분자의 분산성 향상에 중점을 두고 polyacrylate 용액내에서 p-aminobenzoic acid를 직접 중 축합하여 in situ 복합재료를 제조하였다.¹⁴ 이 연구에서 이들은 film casting한 결과 중합된 고분자들이 매트릭스상에서 우수한 미세 분산도를 보임을 발표하였다. 이들에 의해서 얻어진 결과는 중축합반응에 의해서 합성될 수 있는 TLCP와 EP 블렌드계에서도 충분히 수행될 수 있다는 가능성을 보여 주었다. 따라서 본 연구에서는 in-situ 중합법을 이용하여 TLCP/EP 블렌드를 제조하고 그들의 모폴로지와 열적, 기계적 성질과의 상관관계를 밝히고자 PBT를 매트릭스 고분자로 택하고 이 고분자 용액 속에서 TLCP를 직접합성하여 in-situ 블렌드를 제조하고자 한다. 그리고 이들과 비교분석하기 위해서 같은 조성의 용융법에 의한 TLCP/PBT블렌드도 제조하였다.

여기에서 합성하고자 한 TLCP는 매트릭스 고분자와의 상용성을 높이기 위해서 BT단위와 tetramethylene spacer, 그리고 triad mesogenic unit을 갖는 PBT와 유사한 구조를 갖도록 하였다.

II. 실험

1. 재료 및 기기

본 연구에서 사용된 p-hydroxybenzoic acid, ethyl chloroformate는 Aldrich사의 제품을 정제없이 사용하였으며, thionyl chloride, pyridine은 각각 triphenyl phosphite, sodium hydroxide를 tetrahydrofuran, dichloroethane은 calcium hydride와 함께 충분히 환류시킨 다음 증류정제하여 사용하였다. terephthaloyl chloride는 승화정제하여 사용하였으며 1,4-buthane-

diol, 1,2-dichloro ethane은 $MgSO_4$ 와 calcium hydride를 넣고 24시간동안 교반한 후 감압 증류하여 사용하였다. PBT는 (주)삼양사 제품을 충분히 건조 후 사용하였다.

분석에 이용된 기기로는 화합물 및 중합체의 합성확인을 위하여 FT-IR Spectrometer (Shimadzu 8601PC), LC/MS/MS Spectrometer (LCQ Deca XP PLUS)와 FT-NMR Spectrometer (JEOL JNM-LA300)를, 열적 성질의 측정은 DSC (TA 2010), TGA (TA 2050)를, 액정성 및 결정성 측정은 POM (Zeiss CO.), X-ray Diffractometer (Rigaku FD 2955N)를, 블렌드 시편제작을 위해 Mini-max molder (CSI-183 MMX)를, 모폴로지 및 기계적 성질 측정은 SEM (Hitachi S-4700), DMTA (Polymer Lab. Mark II)를 각각 이용하였다.

2. 단위체의 합성

Bis-(1,4-hydroxybutyl)terephthalate(BHBT)는 Francis¹⁵등의 방법을 따라 합성하였으며, 1,4-bis(p-carbethoxybenzoyloxy)butane 은 Ober¹⁶등의 방법을 따라 합성하였다.

3. TLCP의 합성

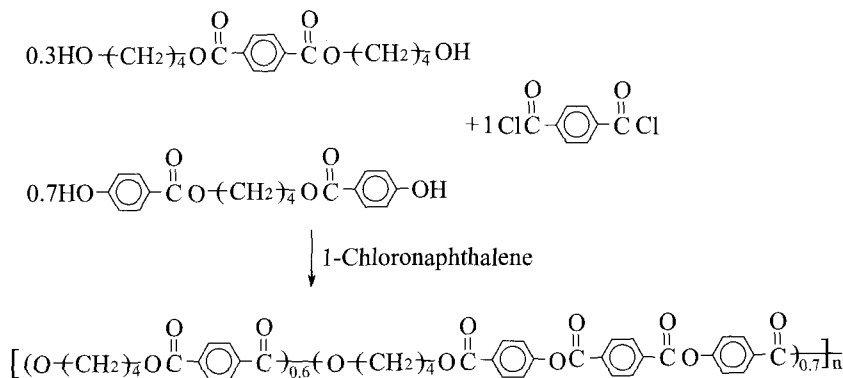
액정 중합체의 합성 경로는 Scheme 1과 같다.

단위체인 bis-(1,4-hydroxybutylene)terephthalate(BHBT) 2.307 g(0.008 mol)과 1,4-bis(p-hydroxy benzoyloxy)butane 6.182 g (0.017 mol)을 1-chloronaphthalene 77

ml 들어 있는 반응기에 함께 넣고 아르곤 가스 기류하에서 170℃에서 교반하였다. 단량체들이 완전히 녹은 것을 확인 후 terephthaloyl chloride 5 g (0.025 mol)을 반응기에 첨가 시켰다. 이들을 220℃에서 약 72시간 반응시킨 후 반응물을 메탄올에 떨어뜨려 섬유상의 중합체를 얻었다. 이 중합체를 따뜻한 메탄올에 여러 번 세척한 후 100℃에서 48시간 동안 진공 건조기에서 건조시켜 백색의 중합체를 얻었다. 이 중합체의 녹는점은 270℃, 수득률은 90 % (9.21 g)였다.

3.1 중합체의 합성

합성된 중합체들의 구조는 Shimadzu사의 8601PC FT-IR을 사용하여 얻은 IR spectrum과 JEOL사의 JNM-LA300의 FT-NMR spectrum으로부터 확인하였다. IR spectrum을 살펴보면 두 중합체 모두 중합 후 최종 단위체인 diol 단위체에 있는 3200~3500 cm^{-1} OH 신축진동의 강한 흡수띠가 관찰되지 않았고, diol 단위체가 가지고 있는 에스테르 결합과 중합 후 새롭게 만들어진 에스테르 결합에 해당하는 두 개의 흡수 peak 1716 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} 이 관찰됨으로써 중합이 이루어졌음을 알 수 있었다. 액정 중합체의 경우 ¹H-NMR spectrum에서도 -OCH₂CH₂CH₂CH₂O- chemical shift가 2.05 ppm, -OCH₂CH₂CH₂CH₂O- chemical shift가 4.05 ppm, 그리고 phenylene 수소들의 chemical shift가 7.37~8.41 ppm에서 나타나고 각 chemical shift의 면적비가 이론치와 잘 일치함으로써 중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.



Scheme 1

3.2 TLCP/PBT in-situ 블렌드 제조

본 실험에서는 in-situ 블렌드를 제조하였는데 대표적으로 TLCP 함량 10 wt%를 예로 들어 설명하겠다. 먼저 잘 건조된 PBT 4.5 g을 1-chloronaphthalene 36 ml에 넣고 TLCP의 단량체인 BHBT 0.138 g (0.0004 mol), 1,4-bis(p-hydroxy benzyloxy) butane 0.370 g (0.0010 mol), 그리고 terephthaloyl chloride 0.300 g (0.0014 mol) 반응기에 함께 넣고 아르곤 가스 기류하에서 230°C에서 3일간 기계식 교반기로 격렬하게 교반하였다. 그리고 이 반응물을 완전히 식힌 후 메탄올에 떨어뜨려 침전물을 얻었다. 이를 메탄올로 수회 세척한 후 80°C 진공오븐에서 24시간 건조시켰다. 위와 같은 방법으로 2, 5, 15, 20 wt% TLCP/PBT in-situ 블렌드를 제조하였다.

3.3 TLCP/PBT 용융 블렌딩

용융블렌딩은 잘 건조된 TLCP와 PBT 분말을 각각 적당한 조성으로 혼합한 다음 혼합 분쇄기를 사용해서 1분간 잘 섞어준 뒤 50 ml 유리병에 넣고 72시간 동안 tumbling시켰다. 혼합된 블렌드를 진공 건조기에서 100°C, 24시간 동안 건조시킨 다음 260°C의 hot-press에서 1분간 약 1.5톤의 압을 가하여 melt-cake를 만든 후 다시 분쇄하여 1/4인치 micro extruder(Randcastle사의 RC-025)를 이용하여 블렌드를 얻었다. Extruder의 온도는 215°C, 250°C, 255°C로 하였고 다이의 온도는 260°C를 유지하였고 스크루 속도는 30 rpm으로 조절하였다.

III. 결과 및 고찰

1. TLCP와 PBT의 일반적인 성질

TLCP와 PBT의 일반적인 성질은 Table 1과 Figure 1에 나타내었다.

TLCP의 경우 고유 점성도는 0.48 dL/g이었고 T_g 는 확인할 수 없었으며, T_m 은 260°C를 보였다. TGA에서 관찰된 T_d^i 는 393°C를 보였고 편광현미경에서의 액정상은 네마틱을 보였다. PBT의 경우는 T_g 는 41°C이었고 T_m 은 223°C를 보였고 TGA에서 관찰된 T_d^i 가 357°C임을 확인할 수 있었다. 합성된 TLCP들의 DSC 가열곡선(Figure 1)을 보면 230°C에서부터

Table 1. General Properties of TLCP and PBT

Polymer	η_{inh}^a	T_g (°C)	T_m (°C)	T_d^i b(°C)	L.C.phase
TLCP	0.48	-	260	393	nematic
PBT	0.78	41	223	357	-

a Inherent viscosities of the polymers were measured at 35°C at 0.5 g/dL of a trifluoroacetic acid/chloroform=6/4(v/v)mixture.

b Initial 5% weight loss temperature.

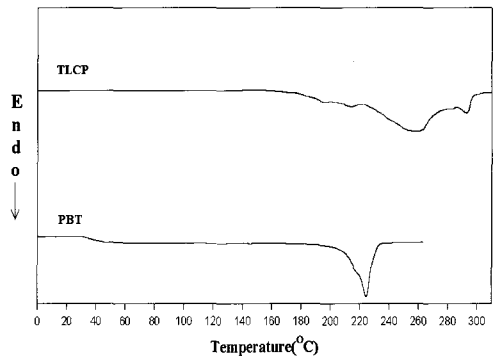


Figure 1. DSC thermograms of TLCP and PBT.

서서히 흡열이 시작되어 250°C 이후에서는 급격한 흡열곡선을 보였다. 이들 가열 곡선을 기초로 하여 중합체의 액정성을 확인하기 위하여 가열판이 부착된 편광현미경을 통하여 시료를 관찰하였는데, 가열판에서 TLCP들을 서서히 가열하자 TLCP 경우는 240°C부근에서부터 복굴절 현상이 보이기 시작하여 260°C에서 흐름이 일어나고 그 온도에서부터 네마틱상으로 생각할 수 있는 실과 같은 메소상 구조를 보임을 편광현미경(Figure 2)으로부터 확인하였다. 이 액정상은 약 325°C에서부터 서서히 등방성화 되다가 395°C 이후에서는 분해가 시작되는 것을 확인할 수 있었다.

PBT 용액내에서 TLCP를 직접 중합시켜 제조된 in-situ 블렌드의 제조 확인을 위해서 FT-IR 및 FT-NMR을 사용하였다. 우선 Figure 3의 FT-IR을 살펴보면 순수한 TLCP와 PBT의 IR 스펙트럼들은 블렌드의 합성확인을 보다 쉽게 하기 위해서 함께 나타내었다. 순수한 TLCP의 경우 3080 cm^{-1} (Ar, C-H stretching), 1700 cm^{-1} (C=O stretching), 1600 cm^{-1} (Ar C=C stretching)을 보이고 순수한 PBT의



Figure 2. Polarized optical micrograph of TLCP taken at 275°C (200X).

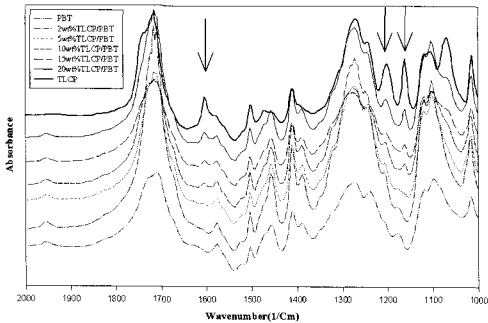


Figure 3. FT-IR spectra of PBT, TLCP and blends (KBr).

경우 2880~2990 cm^{-1} (aliph C-H stretching), 1700 cm^{-1} (C=O stretching), 1450 cm^{-1} (CH_2 stretching)을 보였다.

블렌드중 2 wt% TLCP/PBT의 IR 스펙트럼을 보면 순수한 PBT에서는 약하게 보이지만 TLCP에서는 보다 강한 흡수띠를 보이는 aromatic C=C stretching (1600 cm^{-1}), C-O stretching (1150 cm^{-1})의 흡수띠가 보이며 TLCP의 함량이 5, 10, 15, 20 wt%로 증가할수록 1600 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} 의 흡수띠의 높이가 커짐이 관찰되었다.

PBT, TLCP 그리고 10, 20 wt% TLCP/PBT 블렌드들의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라를 Figure 4에 보였는데 순수한 PBT의 경우 chemical shift(δ)가 2.05(s, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 4.05(s, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 8.20 (s, 4H, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-$)에 나타나 있음

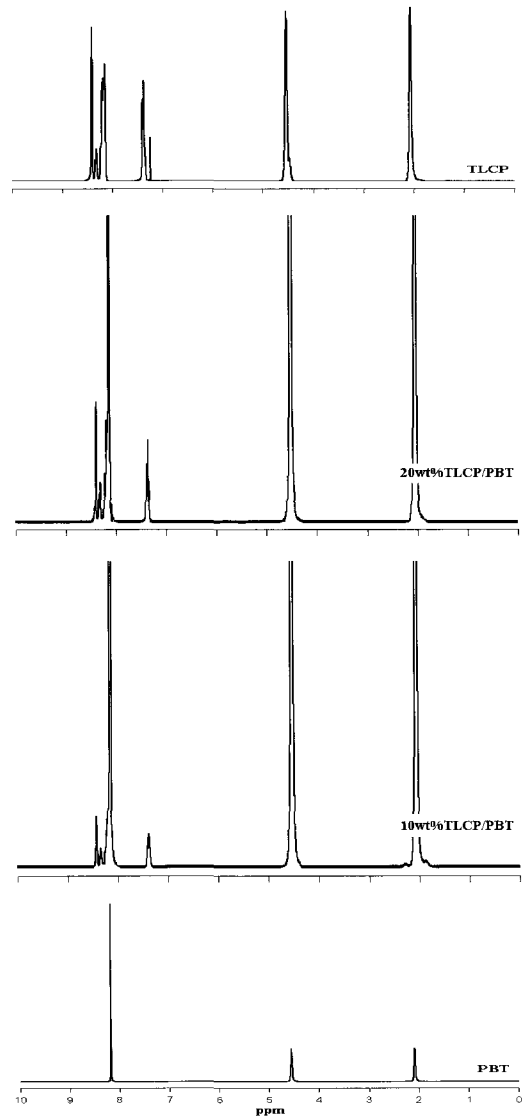


Figure 4. $^1\text{H-NMR}$ spectra of PBT, TLCP and 10, 20 wt% TLCP/PBT blends (CF_3COOD).

을 보이고 순수한 TLCP의 경우도 chemical shift(δ)가 2.05(s, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 4.05(s, 4H,

$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), δ 7.3 (s, 4H, $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$), δ

8.20~ 8.41 (12H, $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$)에 나타나

있다. 블렌드의 경우 앞에서 언급한바와 같이 10,

20 wt% TLCP/PBT의 경우만 보였는데 PBT에서는 존재하지 않은 oxybenzoyl 단위의 프로톤들과 (7.3 ppm) triad 메소젠 단위에 있는 테레프탈레이트 단위의 프로톤들 (8.3~8.5 ppm)이 보였고, TLCP의 농도가 10wt%에서 20wt%로 증가함에 따라 이들 프로톤들의 면적비가 커짐을 보여 이들 중합체가 합성되었음을 확인하였다. 이로써 이들 블렌드들이 PBT 용액내에서 제조되었음을 확인할 수 있었다. Figure 4 에서 보여준 10, 20 wt% TLCP를 제외한 모든 조성에서도 TLCP에 해당되는 피크를 확인하였다.

2. 블렌드의 열적 성질

블렌드의 열적성질의 설명에 앞서 편의상 in-situ 중합에 의해서 제조된 블렌드를 IS blend라하고 용융 방법에 의해서 제조된 블렌드를 M blends라 하겠다.

PBT와 각 블렌드들의 열적 성질들을 조사하기 위하여 질소 분위기 하에서 10°C/min의 승온속도로 DSC 분석을 하여 그 결과들을 Table. 2와 Figure 5와 6에 보였다. 먼저 PBT와 각 블렌드들에

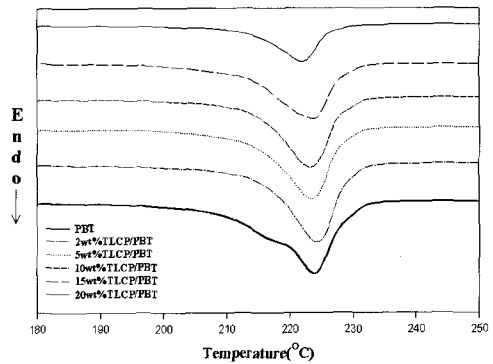


Figure 5. DSC thermograms of PBT and IS blends.

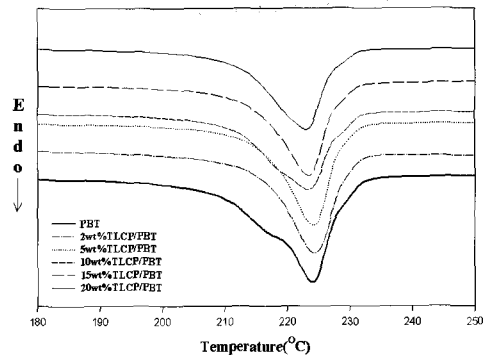


Figure 6. DSC thermograms of PBT and M blends.

Table 2. Thermal properties of TLCP/PBT blends

TLCP/PBT (wt%)	M blends		IS blends	
	Heating		Heating	
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
0/100	215	63.5	215	63.5
2/98	216	70.2	216	75.0
		(71.6)		(76.5)
5/95	216	71.6	216	74.1
		(75.4)		(78.0)
10/90	215	68.0	215	70.9
		(75.6)		(78.8)
15/85	216	66.7	215	69.1
		(78.5)		(81.3)
20/80	216	63.0	215	65.2
		(78.8)		(81.5)
100/0				

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

대하여 Table 2에서 보면 순수한 PBT의 T_m은 약 215°C이고 각 블렌드들의 T_m 역시 215~216°C로 TLCP의 함량에 관계없이 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. 그리고 ΔH_m값들은 순수한 PBT 무게로 normalized된 각 블렌드들의 용융엔탈피 값으로써 TLCP 함량에 따라 증가함을 볼 수 있는데 이러한 결과는 TLCP domain들이 PBT에 대해 조핵제로 작용하여 용융엔탈피 값을 증가시켰기 때문이다.¹⁷⁻¹⁸

각 블렌드들의 normalized된 용융엔탈피 값을 비교하면 Table 3에서 보인바와 같이 IS blends의 ΔH_m값들이 M blends의 값보다 조금 더 큰 값을 갖고 있는 것을 알 수 있는데 이는 본 연구의 목표에서도 언급한바와 같이 매트릭스 고분자에 대한 TLCP 분산도가 IS blends가 M blends보다 더 좋기 때문이 아닌가 생각된다. 즉 TLCP의 고른 분산도는 매트릭스 고분자의 결정화거동에 좀더 빠르게

영향을 미쳐 ΔH_m 값이 상승한 것으로 생각된다.

TGA 분석 결과를 Table 3, 4에 보였다. IS blends와 M blends에서 모두 TLCP의 함량이 증가함에 따라 초기분해 온도가 약간씩 증가했다는 것을 알 수 있는데 이는 열적성질이 우수한 TLCP의 도입으로 인해 모든 블렌드들의 초기 분해 온도가 증가된 것으로 생각된다. T_d^{2b} , T_d^{3c} , T_d^{maxd} 값들도 TLCP의 함량 증가와 함께 약간씩 증가함을 알 수 있었으며 M blends와 IS blends의 값들의 차는 거의

없이 유사한 값들을 보여주었다.

600°C의 잔유량은 순수한 PBT의 경우 0.3 wt%인데 반하여 순수한 TLCP는 13.5 wt%의 값을 가짐을 알 수 있었고 M blends와 IS blends 모두 TLCP의 증가에 따라 잔유량이 증가함을 확인할 수 있었다. 이들 결과들로 볼때 블렌딩 방법에 따른 TGA 분석 결과들의 차는 거의 오차범위에 속해 있어 DSC 결과와는 달리 어떠한 변화를 볼 수 없었다.

Table 3. Results of Thermogravimetric Analysis(in nitrogen) of IS blends

TLCP/PBT (wt%)	T_d^{1a} °C	T_d^{2b} °C	T_d^{3c} °C	T_d^{maxd} °C	Residue ^e %
0/100	316	354	394	385	0.3
2/98	320	356	400	389	1.9
5/95	320	357	400	393	2.0
10/90	328	359	400	394	2.1
15/85	329	359	401	395	2.7
20/80	331	359	401	396	2.9
100/0	326	360	422	397	13.5

- a : 0.5 weight% reduction onset temperature
- b : 5 weight% reduction onset temperature
- c : 70 weight% reduction onset temperature
- d : DTG maximum peak
- e : Weight percent of residue at 600°C

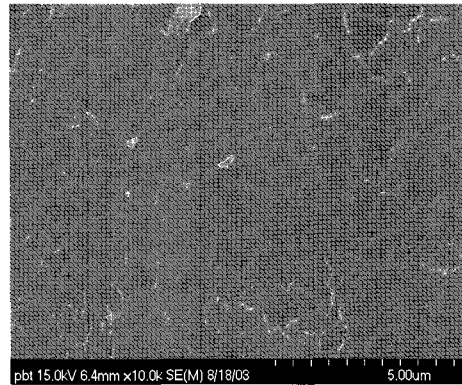
Table 4. Results of Thermogravimetric Analysis(in Nitrogen) of TLCP/PBT M blends

TLCP/PBT (wt%)	T_d^{1a} °C	T_d^{2b} °C	T_d^{3c} °C	T_d^{maxd} °C	Residue ^e %
0/100	316	354	394	385	0.3
2/98	318	355	396	390	1.7
5/95	320	355	398	392	1.9
10/90	322	355	399	393	2.1
15/85	326	358	399	394	2.5
20/80	329	359	400	394	2.8
100/0	326	360	422	397	13.5

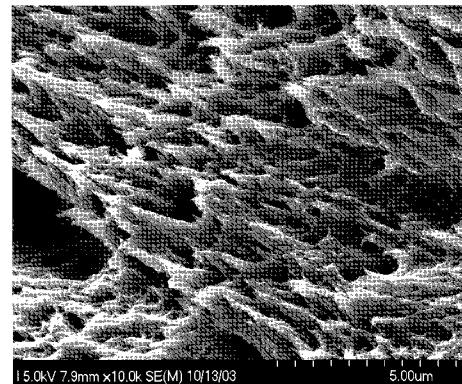
- a : 0.5 weight% reduction onset temperature
- b : 5 weight% reduction onset temperature
- c : 70 weight% reduction onset temperature
- d : DTG maximum peak
- e : Weight percent of residue at 600°C

3. 블렌드의 전자현미경 관찰

매트릭스 고분자인 PBT와 TLCP 그리고 각 블렌드들의 모폴로지를 조사하기 위해서 SEM을 사용하였다. 블렌드들은 255°C상의 녹는점 측정기에서



(a)



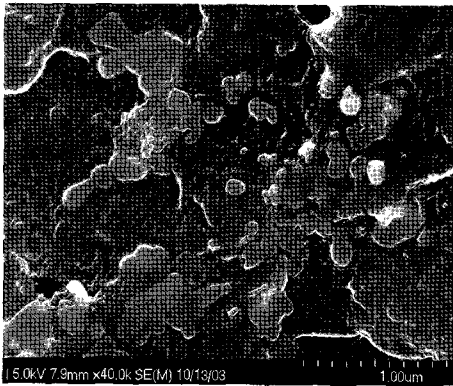
(b)

Figure 7. Scanning Electron Micrographs of the fractured surface of (a) PBT and (b) TLCP.

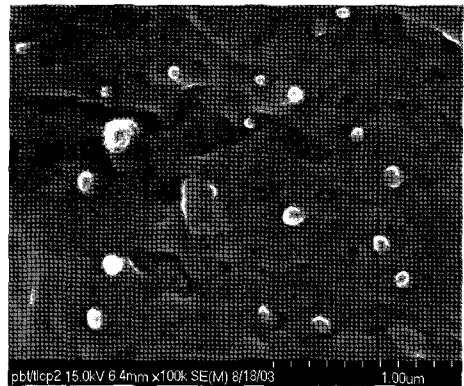
편셋을 이용하여 snapping하여 실모양의 샘플을 취한 뒤 액체 질소에서 급냉시킨 후 파단하여 실험하였다. Figure 7. (a), (b)는 PBT와 TLCP를 액체질소에서 급냉시킨 후 파단하여 절단면을 찍은 SEM 사진인데 PBT는 전반적으로 균일하고 매끈한 면을 보여주고 있다. 그러나 TLCP는 PBT와는 달리 전반적으로 불균일하게 뿔뿔한 섬유상 모습을 하고 있어 두 고분자의 대조적인 모습을 보인다.

Figure 8. (a), (b)는 각각 10, 20 wt% TLCP/PBT의 M blends의 SEM 사진들이다. 둥글고 하얀 부분들이 TLCP domain들이며 그 외의 부분은 PBT domain들이다. (a)의 경우 TLCP domain들이 크게 분산되질 않고 부분적으로 뭉쳐 있는 것을 볼 수

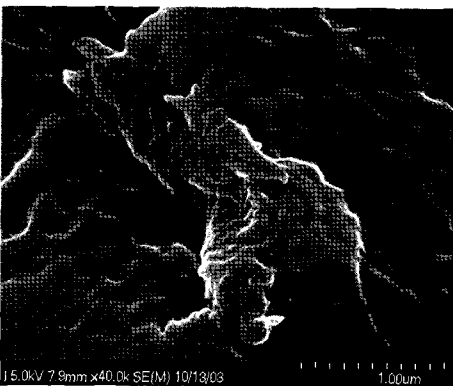
있으며 두 상간의 접착력은 비교적 좋은 것으로 보인다. 그러나 (b)의 경우는 (a)보다 더 많은 TLCP의 domain들이 한곳에서 심하게 뭉쳐 있으며 두 상간의 계면 부분이 심하게 골이 패여 있는 것을 볼 수 있다. 이는 TLCP의 함량이 많아지면 자체적으로 뭉치는 현상이 발생하는 현상중 하나로 생각된다. 두 조성의 블렌드들에 대해서 사진에서 보여주지 않은 다른 면들을 관찰해보면 분산상은 고르지 못하였으나 대체적으로 TLCP와 PBT와의 상간 접착력은 비교적 좋은 것으로 판단되었다. 이러한 결과는 본 연구에서 사용된 TLCP의 구조에 있다고 하겠다. 즉 TLCP구조에 BT 단위의 도입과 더불어 액정단위의 매트릭스 고분자와의 유사성



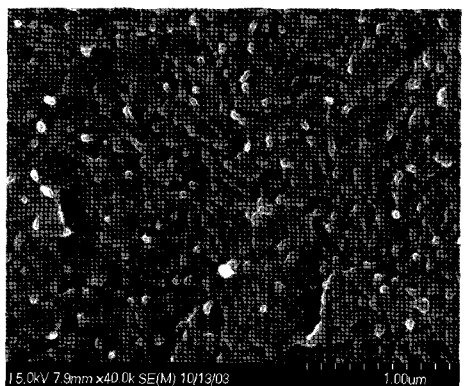
(a)



(a)



(b)



(b)

Figure 8. Scanning Electron Micrographs of (a) 10 wt% and (b) 20 wt% TLCP/PBT M blends.

Figure 9. Scanning Electron Micrographs of (a) 10 wt% and (b) 20 wt% TLCP/PBT IS blends.

때문에 TLCP와 PBT와의 상용성 증가로 인하여 계면 접착력이 좋은 것으로 판단된다.¹⁸⁻¹⁹

Figure 9. (a), (b)는 in-situ 중합에 의해서 제조된 10, 20 wt% TLCP/PBT blends의 SEM 사진들로서 (a), (b) 모두 비교적 TLCP의 미세하고 (0.05~0.2 μ m) 고른 분산상을 보여주었고, 두 상간의 좋은 계면 접착력도 보여주었다. 특이한 것은 20 wt% TLCP/PBT 블렌드 조성에서도 용융블렌딩 시료에서 보여 주었던 TLCP들의 aggregation 현상을 보여 주지 않아 in-situ 중합에 의해서 제조된 블렌드들의 TLCP의 분산도가 매우 높음을 확인 할 수 있었다. 그러나 일부조성의 블렌드의 경우 부분적으로 약간씩 TLCP들이 몰려 있음이 관찰되기도 하였는데 용융 블렌딩에 의해서 제조된 블렌드 보다는 현저히 분산도가 좋음을 확인 하였다.

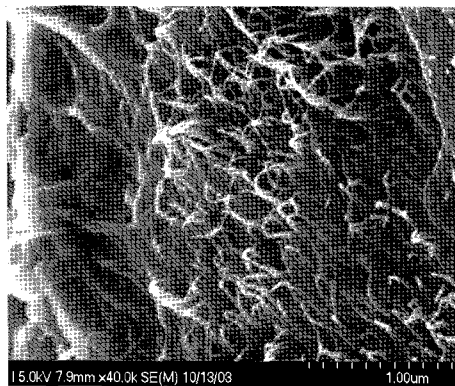
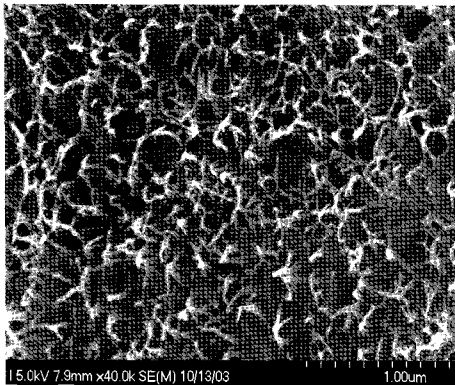


Figure 10. Scanning Electron Micrographs of the fractured surface of 15 wt% TLCP (skin area).

Figure 10은 15 wt% TLCP/PBT 블렌드 시편의 서로다른 skin 부분으로서 액정 domain으로부터 만들어진 fibril이 아래쪽은 굵고 위로 갈수록 가늘어짐으로써 fibrillation이 잘 되었음을 확인 할 수 있었다.

4. 블렌드의 X-ray 회절분석

Figure 11은 순수한 PBT와 TLCP 그리고 2, 10, 20 wt%의 함량에 따른 TLCP/PBT 블렌드에 대한 X-ray 회절곡선들을 보여주고 있다. PBT와 TLCP의 회절패턴을 보면 약 15°에서부터 35°까지 거의 유사한 회절곡선을 보여 주는데 이는 두 고분자간의 유사한 구조에 의한 것으로 판단된다.

블렌드들의 경우도 PBT 혹은 TLCP와 거의 유사하였는데 이는 in-situ 중합중에 PBT나 생성된 TLCP의 결정구조에 어떠한 변화도 없었다는 것을 의미한다.

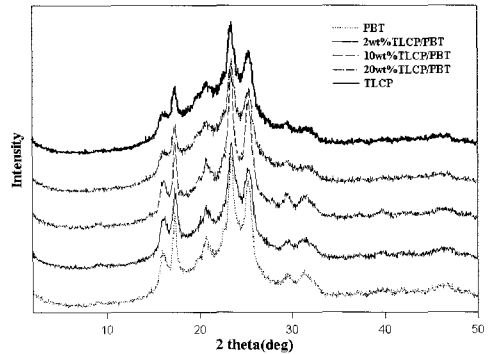


Figure 11. X-ray patterns of PBT, TLCP and IS blends.

5. 블렌드의 동역학적 성질 분석

TLCP/PBT 블렌드들의 동적 기계적 성질을 조사하기 위하여 mini-max molder(CSI-183 MMX)를 이용하여 255℃에서 3분간 mixing 한 후 시편을 제작하였다. 그리고 DMTA를 사용하여 동적 기계적 성질을 조사하였는데 실험조건은 bending mode로 0.1~30 Hz 범위에서 5개의 진동수를 선택하였고 승온속도는 2℃/min로 하였다.

Figure 12는 TLCP 함량에 따른 IS blends들의

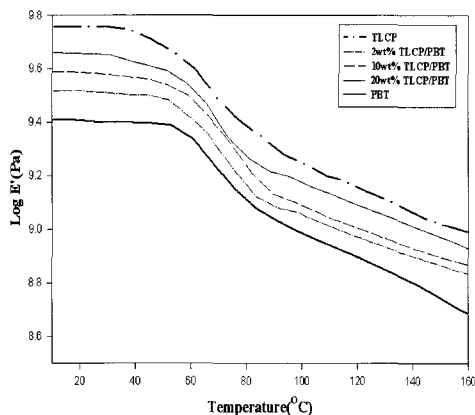


Figure 12. DMTA results of IS blends at 1Hz.

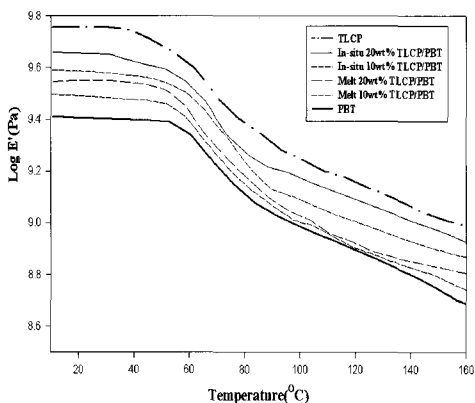


Figure 13. DMTA results of IS blends and M blends at 1Hz.

storage modulus (E')를 나타내었다. 그림에서 보인 바와 같이 순수한 PBT의 경우 약 50°C까지 stiffness가 그대로 유지되다가 그 이상의 온도에서는 유리전이가 일어나 급격히 감소됨을 볼 수 있다. 그러나 블렌드들의 경우 TLCP의 함량증가와 함께 modulus의 값들이 증가함을 볼 수 있는데 이는 TLCP의 PBT 매트릭스에 대한 보강효과에 기인한다.

본 논문에서는 보이지 않았지만 TLCP/PBT M blends들의 경우도 IS blends처럼 매트릭스인 PBT 보다 TLCP/PBT 블렌드들의 storage modulus (E')가 높은 것을 확인할 수 있었다.

Figure 13에서는 10, 20 wt% TLCP/PBT IS blends와 M blends들의 storage modulus를 비교하여 보았

는데 IS blends들의 storage modulus가 20 wt%에서는 1.1 Pa, 10 wt%에서는 0.9 Pa 정도 높은 것을 알 수 있었다. 이로써 IS blends들의 기계적 성질이 M blends들의 기계적 성질보다 더 높은 것을 확인할 수 있었는데 이는 여러 문헌들에서도 언급한바와 같이 매트릭스 고분자에 대한 TLCP의 미세 분산상과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 또한 두 상간의 상용성 증진을 위해서 TLCP의 구조에 적당한 양의 BT 단위를 도입시킨 것도 기계적 성질의 향상에 중요한 요인으로 작용한 것으로 생각된다.

IV. 결 론

PBT용액 내에서 butylene terephthalate(BT) 단위와 triad 메소젠 단위를 갖는 새로운 TLCP를 합성하여 in-situ 블렌드를 제조하였으며, 이들의 특성과 비교하기 위해서 같은 조성의 TLCP와 PBT를 용융 블렌딩 한 다음 그들의 특성들을 조사한 결과들은 다음과 같다.

BT단위와 triad 메소젠 단위를 갖는 새로운 TLCP를 합성하였으며 합성된 TLCP의 용융점을 대략 260°C였으며 네마틱 액정상을 보였다. 또한 PBT용액내에서 TLCP를 직접 중합함으로써 분산상이 향상된 in-situ 블렌드를 만들 수 있었고, TLCP의 함량이 증가함에 따라 블렌드내의 PBT의 용융 엔탈피 값(ΔH_m)들이 증가되었는데 이는 TLCP가 PBT에 대한 조핵제로 작용하였음을 알 수 있었다. 그리고 블렌드내의 TLCP의 보강효과로 인하여 PBT의 기계적 성질은 TLCP의 농도에 의존하였으며, In-situ 중합에 의해서 제조된 블렌드는 기존의 용융 블렌드에 의해서 제조된 블렌드보다 미세 분산이 가능하였으며 기계적 성질도 증가되었음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 조선대학교 학술연구비의 지원에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- Huiming Yan and Jiarui Xu, "Crystallization of Poly(buthylene terephthalate) blends containing liquid crystalline polymer component", *polymer*, **40**, 4865 (1999).
- D. G. Baird and R. Ramanathan "Contemporary Topic in Polymer Science", 6, B. M. Culbertson ed., 73, Plenum Press, N.Y. 1998.
- J. Y. Kim, S. H. Kim, and T. Kikutani, "Fiber Property and Structure Development of Polyester Blend Fibers Reinforced with a Thermotropic Liquid-Crystal Polymer", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **42**, 395 (2004).
- L. Minkova and P. L. Magagnoli "Blends of poly(ethylene 2,6-naphthalate) with liquid-crystalline polymers: crystallization behavior and morphology", *Polymer*, **42**, 5607 (2001).
- 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).
- Z. Petronic 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- S. Joslin, W. Jackson, and R. Farris, "A Novel TLCP blended with PET and PC Matrices", *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 289 (1994).
- 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).
- 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).
- M. Takayanagi, "Polymer composites of liquid and flexible molecules", *Pure & Appl. Chem.*, **55**, 819 (1983).
- K. Sanui, N. Ogata, K. Kamitani, and M. Watanabe, "In-Situ Direct Polycondensation in Polymer Matrices. II. In-Situ Direct Polycondensation in Styrene-Butadiene Block Copolymer", *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **31**, 597 (1993).
- Ignations, F., Lu Caixia, Kantor S. W., Lenz R. W, "Alternating, Block, and Random Copolymers of a Triad Mesogen with Alkylene Terephthalate Flexible Segments", *Macromolecules* **27**, 7785 (1994).
- C. K. Ober, J. I. Jin, and R. W. Lenz, "Liquid crystal polymers. V. Thermotropic Polyesters with Either Dyad or Triad Aromatic Ester Mesogenic Units and Flexible Polymethylene Spacers in the Main Chain", *Polym. J.*, **14**, 9 (1982).
- E. G. Joseph, G. L. Wikes, and D. G. Baird, "Polymer liquid crystals", ed. A. Blunstein, 197, plenum press, New York, 1984.
- 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).
- 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).
- 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).