



Study on the Isothermal Crystallization Behaviors of PEN/TLCP Blends

Jong-Ryul Park, Doo-Soo Yoon*, Eung-Jae Lee*, Moon-Soo Bang†, and Jae-Kon Choi**

Division of Advanced Materials Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea
*Dept. of Bioenvironmental & Chemical Engineering, Chosun College of Science & Technology, Gwangju 61452, Korea
**Dept. of Biochemical & Polymer Engineering, Chosun University, Gwangju 61453, Korea

(Received December 21, 2015, Revised December 26, 2015, Accepted January 4, 2016)

Abstract: The isothermal crystallization behaviors of blends of poly(ethylene naphthalate) (PEN) and a thermotropic liquid crystalline polymer (TLCP) were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) as functions of crystallization temperature and blend composition. Avrami analyses were applied to obtain information on the crystal growth geometry and the factors controlling the rate of crystallization. The crystallization kinetics of the PEN/TLCP blends followed the Avrami equation up to a high degree of crystallization, regardless of crystallization temperature. The calculated Avrami exponents for PEN/TLCP revealed three-dimensional growth of the crystalline region in each blend. The crystallization rate of each blend increased as the crystallization temperature decreased, and decreased as the TLCP content increased. The crystallization of PEN in the blend was affected by the addition of TLCP, which acts as a nucleating agent.

Keywords: Avrami equation, isothermal crystallization kinetics, nucleating agent, PEN/TLCP blend

Introduction

나프탈렌고리를 함유하고 있는 poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN)은 poly(ethylene terephthalate) (PET)에 비해 강직성이 크고, 내열성 및 기계적 물성이 우수한 성질을 가지고 있어 다양한 산업 분야에 응용될 수 있으나 가공 시 높은 용융점도와 느린 결정화 속도로 인하여 사용에 많은 제약을 받고 있다.¹⁻⁴ 따라서, PEN의 이러한 문제를 해결하고 물성을 개선시키기 위한 방안으로 PEN을 블렌드 시스템에 적용하기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다.^{5,6}

고분자의 물성을 개선하기 위한 방법으로 유리섬유나 탄소 섬유와 같은 짧은 강화용 섬유를 고분자와 블렌드하는 방법과 서로 다른 종류의 고분자들을 블렌드하는 방법이 일반적으로 이용된다.⁷ 전자의 경우, 용융점도가 증가하여 가공 시 많은 에너지를 필요로 하게 되며, 후자의 경우, 사용된 고분자들 간의 상용성이 블렌드의 물성을 결정하는 중요한 요인으로 작용함으로 이에 대한 많은 연구가 보고되고 있다. Ihm 등⁸은 PET/PEN 블렌드의 경우 낮은 상용성으로 인하여 두 고분자 간의 상분리가 일어나게 되어 좋은 물성향상을 기대하기 어려움을 보고하였다.

반면에, 열방성 액정고분자(thermotropic liquid crystalline polymer, TLCP)를 범용 수지에 소량 첨가해 복합재료를 제작하는 경우, 액정고분자를 범용수지에 5~10% 정도의 소량만

첨가해도 용융점도를 많이 낮출 수 있고, 범용고분자에 사용되는 가공장치를 그대로 이용할 수 있으며, 성형시간을 단축하여 생산성을 향상시킬 수 있다.^{9,10} 그뿐만 아니라 TLCP의 독특한 특성이 발휘되어 기계적 강도, 내화학성, 내열성 등을 강화시킬 수 있을 뿐만 아니라 치수 안정성 및 압출 시 die swell 현상을 개선해 제품의 완성도를 높일 수 있다.

TLCP의 액정상은 고체결정과 매우 유사하므로 액정상으로부터 고체화되는 과정에서 결정의 성장은 활발히 진행된다.¹¹ 용융된 범용수지/TLCP 블렌드의 범용수지 내에 존재하는 액정상은 이미 형성된 결정핵을 의미하며 범용수지는 이로부터 빠르게 결정화할 수 있다. 이처럼 용융된 범용수지 안에서 TLCP는 조해제로써의 역할을 하여 범용수지의 결정화를 촉진시키므로 블렌드의 기계적 강도를 증가시킬 수 있다.

본 연구에서는 블렌드의 연속상으로써 PEN을, 분산상으로서 주 사슬에 부틸렌 유연결자를 갖는 TLCP를 다양한 조성을 갖도록 블렌드를 제조하여 액정고분자가 PEN의 결정화 거동에 미치는 영향을 등온결정화 방법을 이용하여 이들의 결정화동역학을 Avrami 식을 이용하여 조사하였다.

Experimental

1. 시약 및 기기

본 연구에서 사용된 액정공중합체의 합성에 사용된 4-[4-(4-

†Corresponding author E-mail: msbang@kongju.ac.kr

하이드록시 페녹시)부톡시]벤조산은 본 연구실에서 합성된 것을, 4-하이드록시 벤조산은 Aldrich사의 제품을, 블렌드의 매트릭스 고분자로 사용된 Poly(ethylene naphthalate) (PEN)은 Eastman Kodak사의 제품을 사용하였다. 반응용매인 1,1,2,2-테트라클로로에테인(TCE)과 피리딘은 Aldrich 사의 제품을, 용액 블렌딩에 사용된 용매인 트리플루오로아세트산(TFA)과 클로로포름은 Tokyo Chemical Industry (TCI) 사의 제품을 정제 없이 사용하였다. 중합체의 열분석 및 등온결정화 실험은 DSC (TA DSC Q20)를, 열안정성의 측정은 TGA (TA TGA Q50)를, 광학적 특성은 Polarizing Optical Microscope (POM) (Olympus BX41)을 이용하여 수행하였다.

2. 블렌드 제조

본 논문에서 제조된 PEN/TLCP 블렌드들은 PEN-X의 형태로 표기하였는데, 여기에서 X는 블렌드내에 함유된 TLCP의 함량을 나타내었다. 블렌드들은 PEN내에 TLCP의 함량이 1, 2, 5, 10, 20 wt%의 조성을 갖도록 설계되었으며, 각각의 조성으로 혼합된 PEN과 TLCP를 TFA/클로로포름(50/50 = v/v) 혼합용매 내에서 용액 블렌딩 방법으로 제조되었다. 이때 PEN/TLCP 혼합물들은 균일한 혼합을 위하여 용매에 대하여 5 wt% 이하의 농도가 되도록 하여 1시간 동안 실온에서 강하게 교반하여 완전히 용해시킨 후 메탄올이 담긴 다른 용기에 용액을 천천히 적가하여 침전을 생성시켰다. 이 침전물은 메탄올과 증류수로 수차례 세척하고 40 °C의 진공건조기에서 24시간 동안 건조되었다. 본 연구에서 사용된 TLCP의 구조는 Figure 1에 나타내었다.

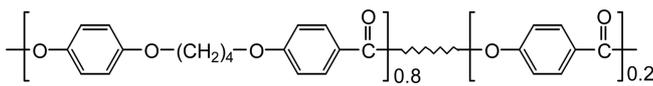


Figure 1. Chemical structure of TLCP.

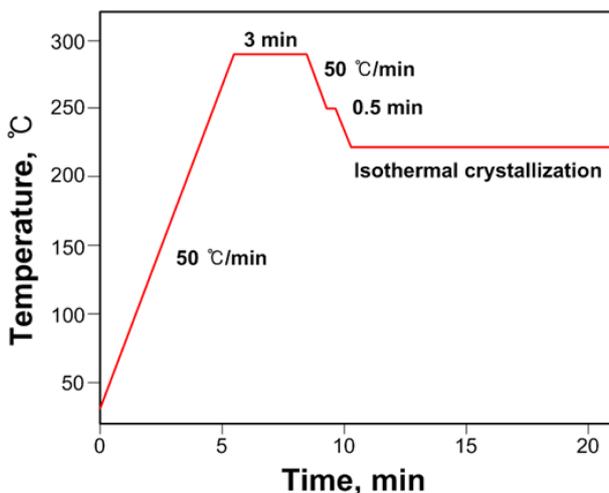


Figure 2. Procedure for isothermal crystallization.

3. 등온결정화 실험

Figure 2는 제조된 블렌드의 등온결정화 열곡선을 얻기 위한 DSC 등온결정화 방법을 도시하였다. 시료량에 의한 결정화 매커니즘의 영향을 줄이기 위하여, 측정에 사용된 모든 시료는 2.7±0.02 mg으로 칭량하여 측정하였다. 시료의 결정을 완전히 용해시키기 위하여 상온에서 290 °C까지 빠르게 가열하여 3분 동안 유지한 후, 50 °C/min으로 250 °C까지 1차 냉각하여 30초 동안 가열관 내부의 온도를 안정화시킨 후, 50 °C/min으로 결정화 온도(T_c)까지 2차 냉각하여 등온상태에서 시간의 함수로 시료의 결정화 거동을 조사하였다.

Results and Discussion

1. 중합체의 특성

본 연구를 위하여 준비된 액정공중합체는 다양한 공중합 조성비의 중합체들을 직접 용액중합¹²에 의하여 합성한 후, PEN의 열전이 온도 및 가공온도를 고려하여 연구에 알맞은 Figure 1의 중합체를 선택하였다. Table 1에 블렌드에 사용된 TLCP와 PEN의 일반적인 성질을 나타내었다. Ubbelohde 모세관 점도계를 이용하여 측정된 PEN과 TLCP의 고유점성도는 각각 0.59와 0.46 dL/g이었다.

등온결정화는 시료를 가열하여 용융상태에서 수행되는 실험으로써 시료의 열안정성이 매우 중요하기 때문에 DSC와 TGA 분석을 통하여 이를 확인하였다. 중합체의 DSC 측정은 질소분위기에서 10 °C/min의 가열과 냉각속도로 수행하였고, 각 시료의 열곡선의 피크점을 용융전이온도(T_m)로, 열곡선 상에 나타난 곡선의 기울기 변화의 초기점을 유리전이온도(T_g)로 하였다. 중합체의 TGA 측정은 질소분위기에서 10 °C/min의 가열속도로 실온에서 700 °C까지 수행하였다.

DSC 측정에 의한 PEN과 TLCP의 열전이 온도는 순수한 PEN의 경우 T_g 는 117 °C이고, T_m 은 255 °C, TLCP의 T_m 은 243 °C이고 등방성 전이온도(T_i)는 343 °C를 나타냄으로서 PEN의 가공온도에서 TLCP는 액정상을 유지함을 확인하였다. 그리고, PEN의 T_c 는 관찰되지 않았으며, 2차 가열곡선에서 218 °C에서 넓은 온도범위의 cold crystallization의 발열 피크를 보임

Table 1. Viscosities, DSC^a, and TGA Data of Polymers

Polymers	η_{inh}^b (dL/g)	T_g (°C)	T_m (°C)	T_i (°C)	T_c (°C)	T_{d2}^c (°C)	T_{d5}^d (°C)
PEN	0.59	117	255	-	-	393	408
TLCP	0.46	-	243	343	211	328	367

^aThe values were observed on 2nd heating DSC thermograms.

^bInherent viscosities were measured at a concentration of 0.5 g/dL in phenol : TCE : *p*-chlorophenol (25:35:40 = v/v/v) at 25°C.

^cInitial 2 wt% weight loss temperature.

^dInitial 5 wt% weight loss temperature.

으로써 결정화가 느린 속도로 진행되는 고분자임을 알 수 있다.

TGA 측정에서 얻어진 열곡선 상에서 시료의 2 wt%의 중량 감소가 일어나는 온도와 5 wt% 중량 감소가 일어나는 온도를 각각 T_{d2} , T_{d5} 로 표기하였다. PEN과 TLCP의 T_{d2} 는 각각 393 °C와 328 °C였으며, T_{d5} 는 408 °C, 367 °C로 측정됨으로써 PEN/TLCP 블렌드를 시료로 결정화 실험을 수행하는 데에는 무리가 없는 것으로 판단되었다.

2. 블렌드의 열적 성질

Figure 3과 Figure 4에 DSC 2차 가열과 냉각곡선을, Table 2에 상전이 온도 및 엔탈피 변화량의 값들을 정리하였다.

Figure 3의 2차 가열곡선에 의하면, PEN-20을 제외한 모든 블렌드는 TLCP의 함량이 증가할수록 T_g 와 T_m 은 낮게 관찰되었으며, PEN-20의 경우 2개의 T_m 피크를 보여주고 있는데 이는 연속상인 PEN과 분산상인 TLCP간의 거대상분리 현상이 일어났기 때문인 것으로 판단된다. 이는 Figure 4의 냉각곡선에서 TLCP의 함량 1~10 wt%의 블렌드에서는 TLCP의 함량이 증가함에 따라 더 높은 온도에서 결정화가 일어났으며, 빠른 결정화 속도를 보여 주고 있다. 그러나, TLCP의 함량 20 wt%에서는 오히려 결정화 온도가 낮아지는 경향을 나타내었는데 이는 블렌드 내의 거대상분리현상 때문에 TLCP가 결정화에 미치는 영향이 감소되었음을 보여주고 있다. 또한, 블렌드들은 TLCP의 함량이 증가함에 따라 용융을 위한 ΔH_m 이나 결정화를 위한 ΔH_c 가 증가함으로써 TLCP가 블렌드내의 PEN의 결정화도에 영향을 미쳤음을 보여주고 있다.

Figure 5는 PEN-10과 PEN-20 블렌드의 편광현미경 관찰 결과로써 TLCP를 20 wt%를 함유한 블렌드가 10 wt%를 함유

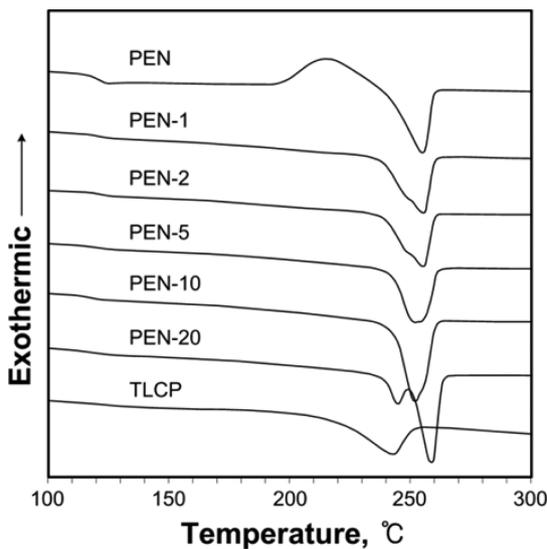


Figure 3. DSC 2nd heating thermograms of PEN, TLCP, and Blends.

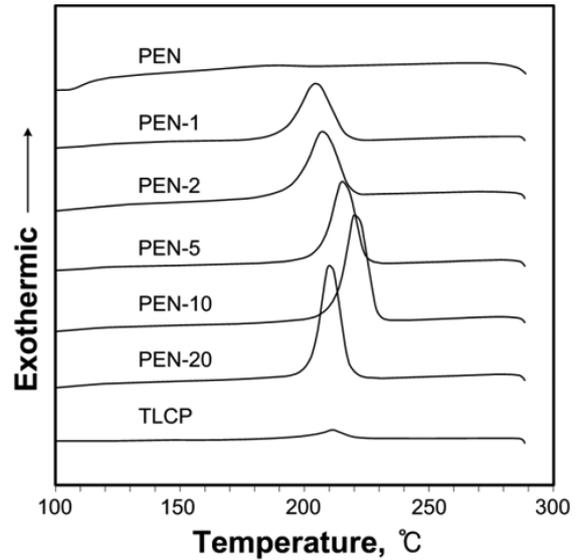


Figure 4. DSC cooling thermograms of PEN, TLCP, and Blends.

Table 2. Thermal Properties of TLCP, PEN, and Blends

Polymers	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PEN	117	255	25.8	-	-
PEN-1	116	255	24.9	205	29.9
PEN-2	116	255	26.8	207	31.7
PEN-5	113	253	27.0	215	32.0
PEN-10	114	252	31.2	220	37.8
PEN-20	123	259	32.3	210	36.7
TLCP	-	243	18.7	211	1.1

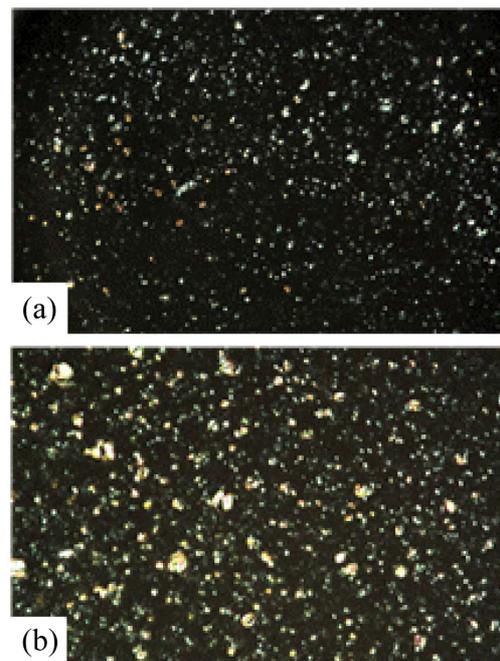


Figure 5. Optical photomicrographs of blends, (a) PEN-10 and (b) PEN-20 (magnification 200x).

한 블렌드보다 더 큰 영역에서 복굴절 현상이 뚜렷하게 관찰되었다. 이는 블렌드 내 PEN과 TLCP 사이에 거대상분리로 인하여 TLCP 응집체가 더 커졌기 때문이며, 앞서 기술한 블렌드의 DSC 측정결과와도 일치됨을 알 수 있다.

본 연구의 결과와는 달리, Choi 등¹³의 연구에 의하면 TLCP의 함량이 20 wt%임에도 불구하고 연속상과 분산상 사이에서 거대 상분리 현상은 관찰되지 않았음을 보고하였으며, Bang¹⁴에 의한 PET/TLCP의 블렌드의 결정화 거동에 대한 연구에서 TLCP의 함량이 20 wt%까지는 결정화 속도가 증가하지만 50 wt%에서는 결정화 속도가 감소되는 결과를 보고한 바 있다. Hong 등¹⁵도 PEN/TLCP 블렌드의 물성을 연구한 논문에서 조핵제로서의 TLCP의 역할에 대하여 동일한 결과를 발표하였다.

3. 블렌드의 등온 결정화 거동

Figure 6(a)와 (b)는 DSC 등온 열곡선을, Figure 7(a)와 (b)는 블렌드들의 결정화 시간에 따른 결정화 분율을 보여주었으며, Table 3에 DSC 등온 열곡선으로부터 얻어진 열역학적인 값들을 정리하였다.

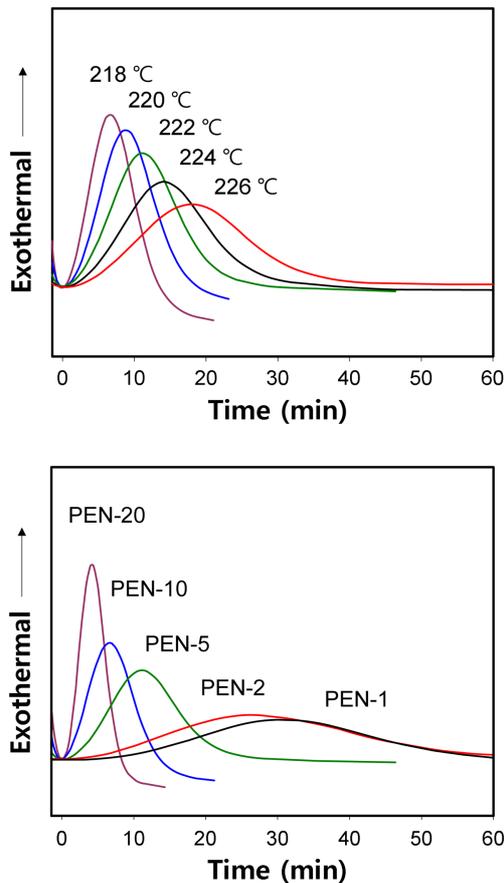


Figure 6. Crystallization time of blends. (a) PEN-5 and (b) PEN-X at 220 °C.

Figure 6(a)는 PEN-5의 등온 결정화 온도에 따른 열곡선으로써 결정화 온도가 높을수록 결정화가 완료되는데 더 많은 시간이 소요됨으로써 결정화가 느리게 진행됨을 보여주고 있으며, 시간에 따른 결정생성 분율을 나타낸 Figure 7(a)의 곡선에서 결정화 온도가 높을수록 작은 기울기 값과 넓은 곡선의 아래 면적을 나타냄으로써 느린 결정화 속도와 더 많은 결정이 생성되었음을 보여주고 있다.

Figure 6(b)는 모든 블렌드들이 220 °C의 동일한 결정화 온도에서 얻어진 등온 열곡선으로써 블렌드내의 TLCP의 함량이 증가함에 따라 결정화 속도가 빨랐으며, 결정 생성량은 작은 값을 나타내었다. Figure 7(b)에서 TLCP의 함량이 증가할수록 큰 기울기 값과 좁은 곡선 아래 면적으로써 확인할 수 있다. 이로써, TLCP가 PEN의 결정화를 촉진시키는 조핵제로의 역할을 하는 것으로 판단되며, TLCP의 함량이 결정화 속도를 결정짓는 중요한 요인임을 알 수 있다.

Table 3은 블렌드의 각 등온 결정화 온도에서의 ΔH_c 와 결정화도를 나타내었는데, 여기에서 ΔH_c 는 블렌드 내에 있는 PEN의 결정화를 위한 엔탈피 변화량을 의미한다. Buchner 등¹⁶은 순수한 PEN이 100%의 결정화도 가졌을 경우를 가정하여 계산된 ΔH_m 의 이론값이 190 J/g임을 발표하였다. 따라서, 결

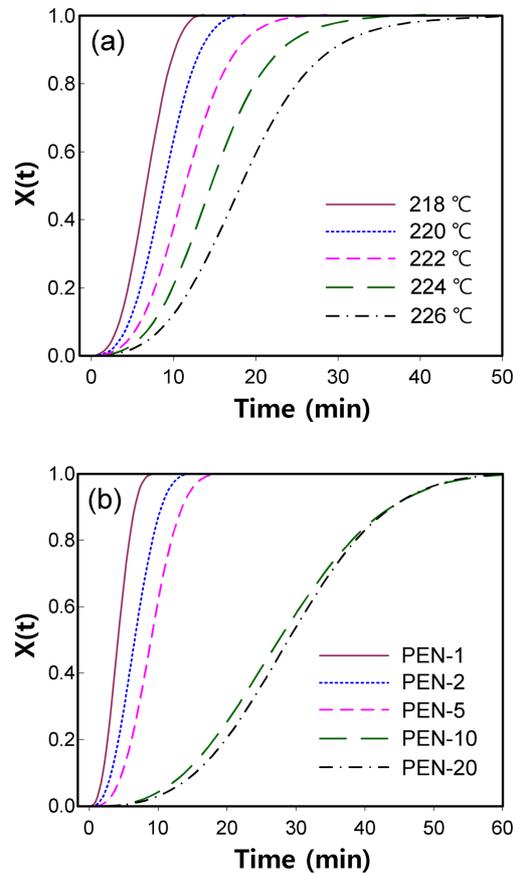


Figure 7. Crystallization fraction of blends. (a) PEN-5 and (b) PEN-X at 220 °C.

Table 3. Isothermal Crystallization of Blends

Blends	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	D.C. (%)
PEN-1	212	32.0	17.0
	214	33.2	17.7
	216	35.4	18.8
	218	37.2	19.8
	220	38.5	20.5
PEN-2	214	34.1	18.3
	216	34.5	18.5
	218	38.2	20.5
	220	39.2	21.1
PEN-5	222	39.6	21.3
	218	30.0	16.6
	220	34.1	18.9
	222	37.6	20.8
	224	38.4	21.3
PEN-10	226	38.7	21.4
	220	32.5	19.0
	222	35.5	20.8
	224	40.1	23.5
	226	42.7	25.0
PEN-20	228	44.1	25.8
	220	19.2	12.6
	222	22.8	15.0
	224	24.1	15.9
PEN-20	226	24.5	16.1
	228	24.5	16.1

정확도는 이 값을 근거로 하여 등온결정화 과정에서 얻어 진 각 블렌드의 ΔH_c의 값과 비교하여 블렌드 내의 PEN의 결정화도를 구하였다. 블렌드들의 결정화도는 12~26% 정도의 값을 나타내었으며 결정화 온도가 높을수록 결정화도가 증가함을 보여주고 있다.

4. 블렌드의 결정화 동역학

본 실험에서 수행된 결정화 동역학적 연구는 Avrami 이론¹⁷에 의하였으며, 등온 DSC 방법에서 얻어 진 데이터를 다음의 Avrami 식을 이용하여 분석하였다.

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

$$\log[-\ln\{1-X(t)\}] = n \log t + \log k \quad (2)$$

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}^n} \quad (3)$$

식에서 X(t)는 결정화 분율이며, 어떤 결정화 온도에서 생성되는 전체 결정량에 대한 특정 시간까지 생성된 결정량과

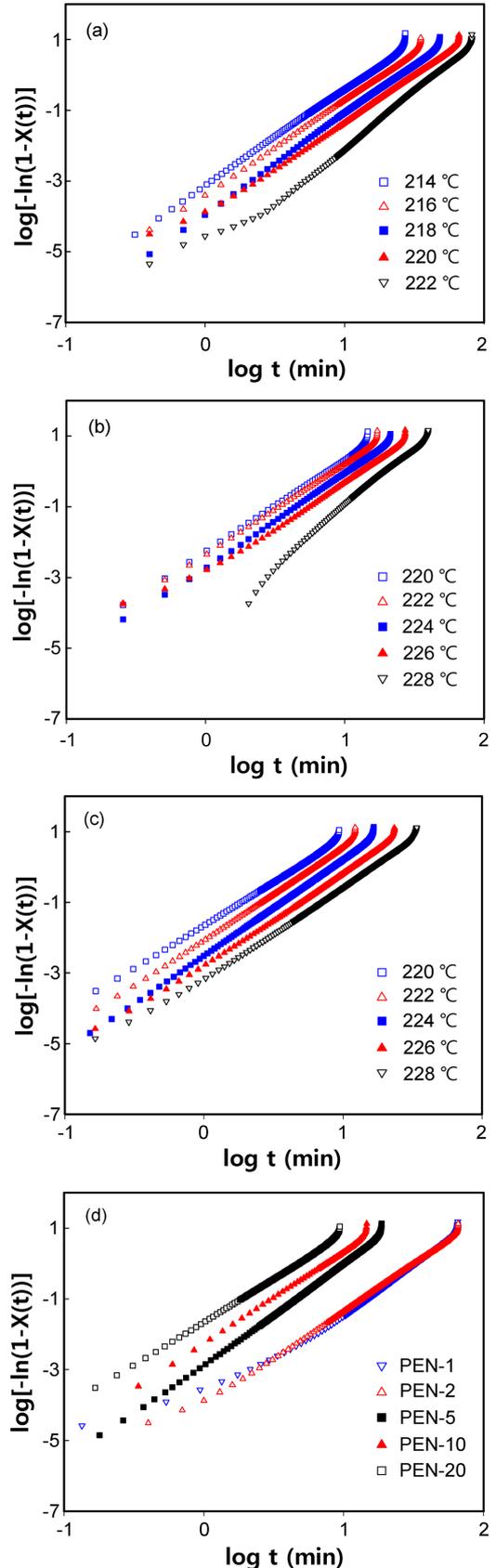


Figure 8. Avrami plots of blends. (a) PEN-2, (b) PEN-10, (c) PEN-20, and (d) PEN-X at 220 °C.

Table 4. Isothermal Crystallization Parameters for Blends

Blends	T _c (°C)	n	k (× 10 ⁻⁴) (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	t _{max} ^a (min)
PEN-1	212	2.58	18.10	10.0	11.2
	214	2.80	4.61	13.6	13.4
	216	2.80	2.26	17.6	17.7
	218	2.97	0.58	23.6	24.3
	220	2.95	0.31	29.7	30.6
PEN-2	214	2.74	7.03	12.4	13.0
	216	2.65	3.77	17.0	16.7
	218	2.80	1.28	21.5	21.8
	220	2.60	1.00	28.8	25.7
	222	2.90	0.15	40.3	39.1
PEN-5	218	2.86	31.42	6.6	6.5
	220	2.93	11.96	8.8	8.7
	222	2.82	6.75	11.7	11.2
	224	2.66	4.47	15.9	14.2
	226	2.66	2.55	19.5	18.1
PEN-10	220	2.65	51.94	6.4	6.6
	222	2.60	42.84	7.1	8.7
	224	2.70	18.34	9.0	11.1
	226	2.58	13.75	11.2	14.1
PEN-20	228	3.27	0.58	17.7	18.2
	220	2.49	224.98	4.0	4.2
	222	2.63	85.80	5.3	5.9
	224	2.75	29.48	7.3	8.1
PEN-20	226	2.65	15.29	10.1	10.4
	228	2.65	6.10	14.3	15.5

^aPeak time of isothermal DSC thermograms

의 비를 의미하며, k는 결정화 속도상수를, n은 Avrami 지수를 나타낸다. 식 (1)로부터 얻어진 식 (2)와 (3)으로부터 k와 n, 그리고 전체 결정량 중 절반이 생성되는 시간(t_{1/2})을 구하였다.

Figure 8(a), (b), (c)는 등온 결정화 온도에 따른, (d)는 동일한 결정화 온도인 220 °C에서의 블렌드의 종류에 따른 Avrami plot으로써, 대부분 직선을 나타냄으로써 결정화 열곡선이 가우스 곡선의 형태임을 알 수 있으며, 결정화 온도가 높을수록 절편 값이 작고 기울기는 유사한 값을 나타내었다.

Table 4는 Avrami plot으로부터 구해진 데이터를 정리한 표이며, Avrami plot의 기울기로부터 얻어진 Avrami 지수 n은 2.49~3.27의 값을 나타내었는데 이는 결정생성이 3차원의 구형으로 성장됨을 알 수 있다.

Figure 9는 결정화 온도에 대한 t_{1/2}을 도시하였다. TLCP의 함량이 많은 블렌드일수록 각 시료의 t_{1/2}을 연결한 직선은 낮고, 작은 기울기를 나타내었다. 따라서, 블렌드내의 TLCP가 PEN의 결정화 속도를 촉진시켰으며, TLCP 함량이 많아질수록 결정화 속도에 미치는 온도의 영향은 작아졌음을 보여주고 있다.

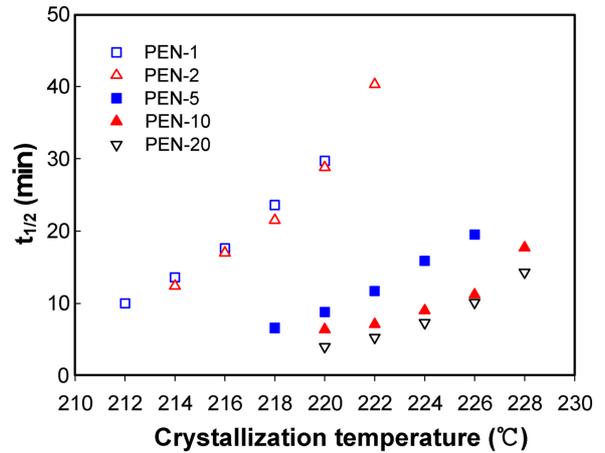


Figure 9. Half-time for crystallization of blends.

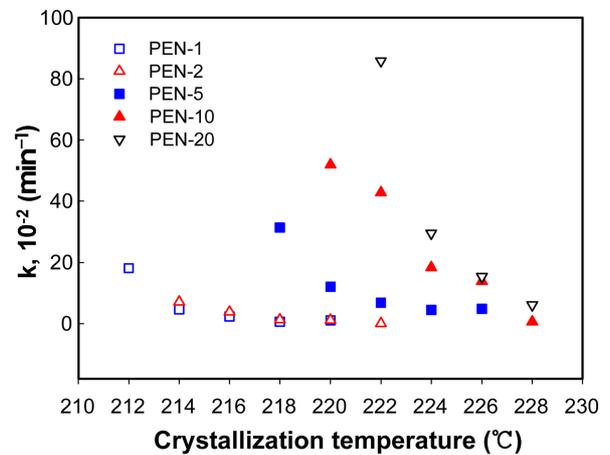


Figure 10. Crystallization rates of blends.

Figure 10은 블렌드의 결정화 온도에 따른 결정화 속도를 보여주었다. 결정화 온도가 높아짐에 따라 낮은 결정화 속도를 나타내었으며, 동일한 결정화 온도인 220 °C에서는 PEN-10 블렌드가 가장 큰 결정화 속도를 나타내었다. TLCP의 함량이 증가함에 따라 상대적으로 높은 위치에서 직선을 나타내어 TLCP가 결정화 속도를 빠르게 하는 것을 알 수 있다. 열역학적인 측면에서 결정화 속도는 핵형성 속도의 안정성에 의존하기 때문에 조핵제인 TLCP가 증가함에 따라 k 값이 증가하고, 동역학적인 측면에서는 온도가 증가함에 따라 고분자 사슬의 유동성이 증가함으로써 k 값이 커지는 것으로 알려져 있다¹⁸. 따라서 이 두 요인이 동시에 작용하여 균형을 이루는 적정 온도에서 최대 결정화 속도를 나타내며 TLCP의 역할은 전자에 영향을 더 미치는 것임을 판단할 수 있다.

Conclusions

본 연구에서는 PEN의 가공성 및 물성을 개선시키기 위한 방안의 일환으로 PEN/TLCP 블렌드를 제조하여 TLCP가

PEN의 결정화 거동에 미치는 영향을 Avrami 이론을 이용하여 등온결정화 동역학을 조사하였다.

PEN은 10 °C/min의 냉각속도에서 결정화되지 않았으며, TLCP는, ΔH_c 가 1.1 J/g으로써, 아주 적은 양의 결정만이 생성되었음을 보여 주고 있다. 그러나, 이들로부터 제조된 블렌드들의 ΔH_c 는 19.2~44.1 J/g으로 측정되었고, 결정화도는 12~26% 정도의 값을 나타내었다. 블렌드 내의 TLCP 함량이 증가함에 따라 용융을 위한 ΔH_m 과 결정화를 위한 ΔH_c 가 커지는 경향을 나타내었으며, 결정화 속도가 빨라짐을 $t_{1/2}$ 로부터 확인하였다. 결정화 온도가 높을수록 결정화 속도상수인 k 값은 감소하였고, 결정화도는 증가함을 보여주고 있다. 이로부터 TLCP가 블렌드 내에서 조핵제로써의 역할을 하였다는 것을 알 수 있었다. 그러나, TLCP 함량이 20 wt% 블렌드에서는 연속상과 분산상 사이의 상분리 현상이 확대되어 TLCP가 조핵제로써의 역할이 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, TLCP가 사용된 블렌드계의 결정화 거동을 위한 연구는 연속상과 분산상이 열역학적으로 상용성을 갖을 수 있는 TLCP를 선정하는 것이 매우 중요하다고 생각한다. 또한, 결정성장 형태의 지표인 Avrami 지수, n 값은 2.49에서 3.27로서 블렌드 내의 PEN의 결정이 3차원의 구형상태로 성장함을 알 수 있었다.

References

1. S. W. Lee and M. Cakmak, "Growth habits and kinetics of crystallization of poly(ethylene 2,6-naphthalate) under isothermal and nonisothermal conditions", *J. Macromol. Sci. B. Phys.*, **37**, 501 (1998).
2. 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. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 229 (2002).
3. Y. S. Hu, M. Rogunova, D. A. Schiraldi, A. Hiltner, and E. Baer, "Crystallization kinetics and crystalline morphology of poly(ethylene naphthalate) and poly(ethylene terephthalate-co-benzoate)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 98 (2002).
4. S. W. Park, K. W. Lee, and Y. H. Kim, "Synthesis and thermal properties of poly(pentamethylene 2,6-naphthalate)", *Textile Sci. Eng.*, **45**, 127 (2008).
5. Y. J. Kim, S. I. Han, and S. Hong, "Effect of modified carbon nanotube on the properties of aromatic polyester nanocomposite", *Polymer*, **49**, 3335 (2008).
6. M. Fermeiglia, P. Cosoli, M. Ferrone, S. Piccarolo, G. Mensitieri, and S. Pricl, "PET/PEN blends of industrial interest as barrier materials, Part I. Many-scale molecular modeling of PET/PEN blends", *Polymer*, **47**, 5979 (2008).
7. C. F. Ou, M. S. Chao, and S. L. Huang, "The crystallization behaviors of poly(butylene terephthalate) blended with co-[poly(butylene terephthalate-*p*-oxybenzoate)]copolyesters". *Eur. Polym. J.*, **36**, 2665 (2000).
8. D. W. Ihm, S. Y. Park, C. G. Chang, Y. S. Kim, and H. K. Lee, "Miscibility of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene 2,6-naphthalate)blends by transesterification", *Polym. Chem.*, **34**, 2841 (1996).
9. J. K. Park, Y. H. Park, D. J. Kim, and S. H. Kim, "Crystallization kinetics of TLCP with polyester melt blends", *J. Korean Fiber Soc.*, **2**, 69 (2000).
10. J. D. Cho, Y. J. Jang, Y. J. Kim, M. S. Bang, J. K. Choi, and B. W. Jo, "Blends of a thermotropic liquid crystalline polyester and poly(ethylene terephthalate)", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 620 (2000).
11. J. Y. Kim, S. W. Kang, S. H. Kim, and B. C. Kim, "Deformation behavior and nucleation activity of a thermotropic liquid-crystalline polymer in poly(buthyleneterephthalate)-based composite", *J. Macromol Res.*, **13**, 19 (2005).
12. F. Higasi, T. Mashimo, and I. Takahashi, "Preparation of aromatic polyesters by direct polycondensation with thionyl chloride in pyridine", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **24**, 97 (1986).
13. J. K. Choi, M. S. Bang, and C. Han, "On the composites of Poly(ethylene terephthalate with a liquid crystalline polyester)", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 76 (1997).
14. M. S. Bang, "Crystallization behaviors of liquid crystalline polymer/poly(ethylene terephthalate) blends", *J. Korean Acad. Ind. Soc.*, **7**, 559 (2006).
15. S. M. Hong, H. O. Yoo, and S. S. Hwang, "Structures and physical properties of poly(ethylene 2,6-naphthalate)/liquid crystalline polymer blends", *Polym. J.*, **33**, 457 (2001).
16. S. Buchner, D. Wiswe, and H. G. Zachann, "Kinetics of crystallization and melting behaviour of poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate)", *Polymer*, **30**, 480 (1989).
17. M. Avrami, "Kinetics of phase change. I. General Theory", *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).
18. A. Al-mulla, "Isothermal crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate) and poly(methyl methacrylate)blends", *Express Polym. Lett.*, **1**, 334 (2007).