

알콕시 결사슬을 가지는 새로운 열방성 액정고분자와 PBT의 블렌드

장진해[†] · 이수민^{*} · 박남진^{*} · 조병욱^{**} · 방문수^{**}
금오공과대학교 고분자공학과, ^{*}한남대학교 화학과, ^{**}조선대학교 화학공학과
(1994년 9월 12일 접수)

Blends of New Thermotropic LCP having Alkoxy Side-groups with PBT

Jin-Hae Chang[†], Soo-Min Lee^{*}, Nam-Jin Park^{*}, Byung-Wook Jo^{**}, and Moon-Soo Bang^{**}

Dept. of Polymer Sci. & Eng., Kum-Oh Univ. of Tech., Kumi 730-701, Korea

^{}Dept. of Chemistry, Hannam Univ., Taejeon 300-791, Korea*

*^{**}Dept. of Chemical Engineering, Chosun Univ., Kwangju 501-759, Korea*

(Received September 12, 1994)

요약: 알콕시 결사슬을 가지는 열방성 액정고분자(TLCP)를 합성하고, 합성된 TLCP와 PBT를 혼합용매중에서 블렌딩 하였다. 블렌드물을 섬유형태로 방사하여 LCP의 농도를 1%, 3%, 5%, 7% 그리고 10%로 변화시켜 연신비조건에 따른 인장강도와 초기 모듈러스 값을 측정하였다. 섬유 방사는 245℃에서 행하였다. LCP 농도가 5% 일때 최대 인장강도 값을 얻었으나, 그 이상의 LCP 농도에서는 오히려 감소하였다. 이때 전자현미경을 이용하여 지름이 약 60~70nm의 고른 섬유형태의 LCP가 매트릭스 PBT에 분산됨을 확인하였다. 그러나 초기 모듈러스는 블렌드의 LCP 농도가 증가함에 따라 꾸준히 증가하였다.

Abstract: Blends of new thermotropic liquid crystalline polymer (TLCP) having alkoxy side-groups with poly(butylene terephthalate) (PBT) were prepared by the coprecipitation from a common solvent. The blends (1%, 3%, 5%, 7%, and 10% LCP/PBT) were processed for fiber spinning to examine their tensile properties in the various draw ratios. The fibers were extruded through a capillary die at 245℃ to produce a monofilament. In 5%, 7%, and 10% LCP/PBT blends, LCP domains were very well dispersed and showed fibrillar structures. The morphology of 5% LCP/PBT blend was revealed fibrillar LCP domains with 60~70nm in diameter which were fine dispersed in the PBT continuous phase. The maximum values of the ultimate strength were obtained from the blend containing 5% of the LCP at any draw ratios. Thermal, morphological and mechanical properties of the blends were examined by DSC, optical microscopy, SEM and capillary rheometry.

Keywords: side-group thermotropic LCP, blending, spinning, morphology.

서 론

최근까지 고분자 복합재료에서 널리 쓰이는 방법

중의 하나는 기계적 성질을 증가시키기 위해 매트릭스 고분자에 강화섬유로서 elastomer나 광물질 또는 유리섬유같은 충전제를 첨가하는 것이다.^{1,2}

그러나 이런 충전제들은 용융상태에서 점도를 높이고, 강화섬유들의 균일한 분산을 어렵게 할뿐 아니라, 가공장치의 마모현상을 초래하고 용융시 가공온도가 높아져서 열분해등의 예상치 못한 화학반응들을 수반한다.^{3~5}

열방성 액정고분자(thermotropic liquid crystalline polymer, TLCP)들은 강직한 막대 모양을 하기 때문에 용융상태에서 흐름방향으로 약간의 전단 응력을 가해도 일정한 방향으로 배향이 가능해져 금속이나 강화 섬유 고분자들에서나 볼 수 있는 높은 기계적 성질을 나타낸다.^{6~8} 열 가소성 고분자와 TLCP를 블렌딩하면 점성도를 감소시키는데, 이는 결국 가공온도를 낮춰 용융가공이 어려운 매트릭스 고분자의 가공성을 높여주며, 또한 높은 기계적 성질을 나타내는 in-situ 섬유상 복합재료의 구조를 형성할 수 있어 자체강화효과를 가질 수 있다.^{8~10} 주사슬 TLCP와 상용화된 고분자의 블렌딩은 이미 여러 곳에서 발표되고 있는데, 한가지 예로 코닥사에서 시도된 파라-히드록시벤조산과 에틸테레프탈레이트(HBA-ETP)의 공중합체와 PET 매트릭스 고분자의 블렌딩이나^{11,12} 파라-히드록시벤조산과 6-히드록시-2-나프탈렌산(HBA-HNA)의 공중합체와 폴리카보네이트를 매트릭스 고분자로 사용한 블렌딩^{6,9,13,14} 등이 있다.

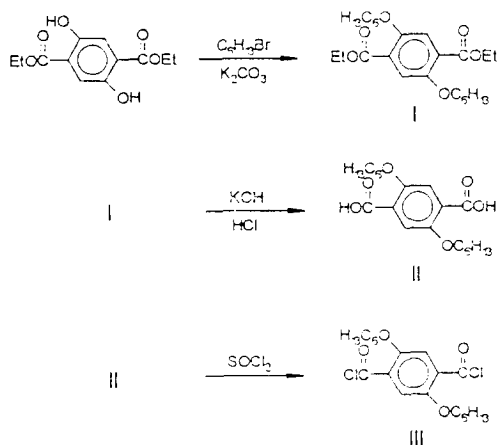
대부분의 열 가소성 고분자와 TLCP는 잘 섞이지 못하지만 두 가지 상, 즉 매트릭스와 TLCP 사이의 adhesion이 증가하면 기계적 성질에 큰 변화를 주게 된다. 그들 사이의 표면 adhesion을 높이고 가공을 쉽게하기 위하여 특히 긴 유연격자를 주사슬에 포함하는 LCP를 사용하는 방법이 고려되었다. Shin등¹⁵은 terephthaloyl chloride와 4,4'-dihydroxy-1,10-diphenoxy decane등을 이용한 TLCP를 PC와 블렌딩하여 부분적 섞임이 가능한 좋은 adhesion의 예를 발표하였다. 이와 비슷한 시도로서 유연격자를 결사슬에 가지는 TLCP 블렌드도 많이 연구되었다.^{16,17} Heitz등¹⁶은 충전제로서 유연한 결사슬을 가지는 LCP를 사용하였을 때는 블렌드들의 용해도를 높이고, 전이온도를 낮출 뿐

아니라 매트릭스 고분자와 adhesion을 높이고, 그에 따른 몰폴로지가 변화됨을 발표하였다. 이런 결과는 LCP에 존재하는 유연한 결사슬이 열 가소성 매트릭스 고분자의 강화 효과에 상당한 역할을 함을 의미한다. 그러나 TLCP의 유연한 결사슬이 너무 길 때에는 TLCP의 녹음 전이온도가 너무 낮아 지거나 매트릭스 고분자와 adhesion이 급격히 감소하는 제한성도 있다.

본 논문에서는 유연한 알콕시 결사슬을 가지는 TLCP와 매트릭스 고분자로 PBT를 블렌딩 하여 인장강도와 모듈러스 등의 기계적 성질의 변화를 보았으며, 그에 따른 몰폴로지도 조사하였다. 기계적 성질의 변화에 따른 최적 가공조건, 즉 연신비와 충전제로 쓰이는 LCP의 농도 % 변화도 조사하였다.

실 험

단위체의 합성. 단위체는 다단계 합성방법을 거쳤으며,¹⁸ 합성된 각 화합물의 합성과정은 다음과 같다.



Diethyl-2,5-dihexyloxyterephthalate의 합성:

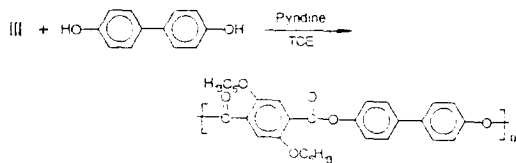
(I) : Diethyl-2,5-dihydroxyterephthalate 25.42g (1.0×10^{-1} 몰), K_2CO_3 27.64g (2.0×10^{-1} 몰)과

82.54g(5.0×10^{-1} 몰)의 1-브롬헥산을 아세톤 600 ml에 녹이고 노란 색이 없어질 때까지 환류시킨다. 생성된 KBr은 걸러 버리고 아세톤은 회전식 증류기를 사용하여 제거한다. 생성물은 에틸알코올에서 재결정한다(녹음 전이온도 39°C , 수득률 90%).

2,5-dihexyloxyterephthalic acid의 합성; (II) : 42.25g(1.0×10^{-1} 몰)의 I을 충분한 양의 30 wt% KOH 수용액 속에서 4시간 동안 세게 저어 녹인다. 이 용액을 진한 HCl로 산성화시켜 생긴 침전물을 걸러서 물에 씻은 후 에틸알코올이나 톨루엔으로 재결정한다(녹음 전이온도 139°C , 수득률 87%).

2,5-dihexyloxyterephthaloyl chloride의 합성; (III) : 질소분위기에서 10.99g(3.0×10^{-2} 몰)의 II를 SOCl_2 150ml(2.0×10^{-1} 몰)과 피리딘 2-3방울을 넣은 후 세게 저으면서 8시간 동안 환류시킨다. SOCl_2 는 감압하면서 제거 후 생성된 고체물질은 노르말 헥산이나 톨루엔으로 재결정한다(녹음 전이온도 63°C , 수득률 90%). 각 단계별 화합물의 원소 분석결과를 Table 1에 실었다.

고분자의 합성. 질소 분위기 속에서 정제된 11.0 ml의 1,1,2,2-tetrachloroethylene에 biphenol(3.5×10^{-3} 몰)과 1.41g(3.50×10^{-3} 몰)의 III를 녹인 후 1.10g 피리딘을 실온에서 천천히 떨어뜨린다. 100°C 에서 8시간 동안 반응후 메틸 알코올에 부어 침전을 만들고 물과 메탄올에 각각 씻은 후 말린다.¹⁹



용액 블렌딩. 합성된 액정고분자(LCP)와 poly(butylene terephthalate)(PBT)를 실온에서 트리플루오르아세트산과 클로로포름(50/50wt%)의 공용매에 녹인다. 이때 용액중 LCP 끼리의 뭉침을 방지하기 위해 용액은 5wt% 이하의 농도로 묽게 한다.¹⁷ 완전히 녹은 후 매우 세게 저어 주면서 아세톤에 한 방울씩 천천히 떨어뜨린다. 생긴 침전물은 5% 농도 NaHCO_3 수용액, 아세톤과 물의 순서대로 씻은 후, 진공 오븐에서 충분히 말린다. 블렌딩에 사용된 LCP의 농도는 매트릭스 PBT에 대해 0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 20%, 80% 및 100% 까지 변화시키면서 블렌딩 하였다.

간단하게 표시하기 위해 PBT 매트릭스 고분자에 포함된 LCP의 양을 각각 %로 나타내었다. 즉 3% LCP/PBT는 PBT에 LCP가 3% 함유된 블렌드를 나타내며 0% LCP/PBT는 순수한 PBT 고분자임을 뜻한다.

방 사. 우선 hot press를 사용하여 224°C , 8000psi에서 건조된 블렌드를 압착하여 필름을 만들어 시료 속의 공기를 충분히 제거시킨 후 245°C 에서 모세관 레오메타를 이용하여 일정한 L/D의 die를 통하여 방사한다. 이때 용융상태에서 일어날 수 있는 에스테르 교환 반응이나 열 분해를 방지하기 위해 모세관 레오메타속에 머무르는 블렌드의 잔류시간은 가급적 짧게 하였다.

특성조사. LCP, PBT 그리고 블렌드의 열적성질을 측정하기 위해 Dupont 910 DSC와 TGA를 사용하였다. DSC를 이용한 열적성질 측정에는 모두 2차 가열곡선에 의한 값을 이용하였다. 승온 및 냉각 속도는 분당 20°C 로 하였으며 점도 측정은 Ubbelohde 점도계를 사용하여 0.5 g/dL 농도로 측정하였다.

Table 1. Results of Melting Points, Yields and Elemental Analyses for Each Step Compound

Sample	MP, $^{\circ}\text{C}$	Yield, %	C, wt%		H, wt%		Cl, wt%	
			Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.
I	39	90	68.25	68.19	9.00	8.99	-	-
II	139	87	65.57	65.41	8.20	8.10	-	-
III	63	90	59.70	59.68	6.97	6.88	17.41	17.60

가열관이 부착된 편광 현미경을 이용하여 LCP의 형태를 가열과 냉각상태에서 조사하였으며 방사된 블렌드에서 LCP의 분산을 측정하기 위해 섬유의 단면을 액체질소 속에서 급냉시켜 분절된 단면을 전자 현미경(Hitachi S-2400)을 사용하여 조사하였다. 방사된 섬유의 기계적 성질을 측정하기 위해 Ultem Instron 4206 제품을 사용하였으며, cross head 속도는 분당 10mm로 하였다.

결과 및 고찰

액정고분자 및 블렌드들의 열적 성질. 합성된 LCP와 PBT의 기본적 성질을 Table 2에 실었다. LCP의 녹음 전이온도(T_m)는 228°C이었고, 등방성을 보이는 온도(T_{N-I})는 275°C이었다. 용융상태에서는 잘 발달되지 못한 실 구조의 네마틱 액정상을 형성하였으나,²⁰ 전단응력을 주었을 때는 강한 pearl-opalescence를 보였다. PBT는 Aldrich사 제품으로 분자량은 30,000이었다. 순수 LCP, PBT 그리고 블렌드들의 DSC 열분석 곡선을 Fig. 1에 실었다. 블렌드의 LCP 농도가 20%까지는 순수 PBT의 곡선과 거의 비슷하지만 50% 이상일 때는 순수 LCP의 곡선과 비슷하였다. T_g 로 간주되는 작은 피크가 275°C 부근에서 LCP의 농도 증가에 따라 점점 더 뚜렷이 나타나고 있고, LCP 농도가 증가 할수록 peak의 크기는 커졌다.

T_g 는 블렌드중의 LCP 농도가 증가함에 따라 40°C에서 113°C로 변화하였다. 5%까지는 PBT의 T_g 값과 비슷한 1개의 T_g 를 나타내었으나, 10% LCP농도 이상에서는 순수 LCP T_g 값을 포함

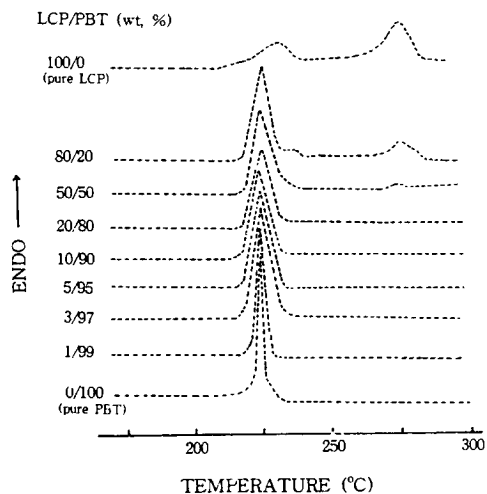


Fig. 1. DSC thermograms of pure PBT, TLCP and their blends.

한 2개의 T_g 를 보여주다가 LCP의 농도가 80% 이상에서는 다시 순수 LCP에만 해당되는 1개의 T_g 를 나타낸다. 특히 Table 3에서 볼 수 있듯이, 블렌드중 LCP 성분이 증가함에 따라 T_g 값이 40°C에서 25°C로 점차 감소하는 현상은 극히 이례적인 것으로, 이는 블렌드중의 LCP농도가 증가함에 따라 유연한 알록시 결사슬의 LCP성분이 PBT에 소량 섞여 나타나는 것으로 추측된다. 그러나 이러한 결과는 대개의 열가소성 수지와 LCP블렌드들이 보여주듯이 섞임성이 좋지못한 계(immiscible system)임을 알 수 있었다. T_m 의 경우는 PBT와 LCP의 녹음 온도가 비슷한 관계로 LCP 양의 증가에 따른 녹음 전이온도의 큰 변화를 관찰할 수 없으나, 80% LCP의 경우는 230°C 부근의 작은 peak로 부터 순수 LCP의 녹음 전이 곡선이 나타남을 확인할 수 있다. T_m 에 따른 엔탈피변화는 블렌드 중의 LCP 농도 감소에 따라 대체로 증가하였다(Table 3). 용융 엔탈피값은 LCP의 농도가 감소함에 따라 반대로 증가하여 LCP가 5%일때 최고값을 보이다가 LCP 농도 감소에 따라 다시 감소하였다. Joseph 등²¹은 LCP가 매트릭스 고분자에 대해서 기핵제로 작용하는 정도를 용융 엔탈

Table 2. General Properties of TLCP and PBT

Polymer	η_{inh}^b	$T_g, ^\circ C$	$T_m, ^\circ C$	$T_{N-I}, ^\circ C$	$\overline{M}_w$
TLCP	0.72	113	228	275	-
PBT ^a	-	40	223	-	30,000

^aAldrich Chemicals.

^bInherent viscosity was measured at 30°C at a concentration of 0.5g/dL in a p-chlorophenol/TCE=60/40 (wt/wt) mixture.

Table 3. Thermal Properties of the TLCP/PBT Blends

Blend (LCP/PBT)	T_g , °C	T_m , °C	ΔH_m^a , J/g	T_i , °C	ΔH_i^b , J/g	L.C. ^c
100/0 (pure LCP)	- 113	228	1.3	275	2.7	Nem. ^d
80/20	- 112	224	11.2	275	2.0	Nem.
50/50	25 112	223	31.1	275	0.3	Nem.
20/80	31 113	224	32.8	-	-	n.o. ^e
10/90	33 109	224	39.6	-	-	n.o.
5/95	33 -	224	57.4	-	-	n.o.
3/97	36 -	224	56.5	-	-	n.o.
1/99	38 -	223	54.0	-	-	n.o.
0/100 (pure PBT)	40 -	223	44.0	-	-	n.o.

^a Enthalpy change of fusion.

^b Enthalpy change of isotropization.

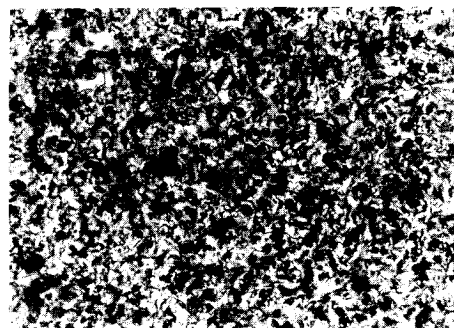
^c Liquid crystalline texture.

^d Nematic.

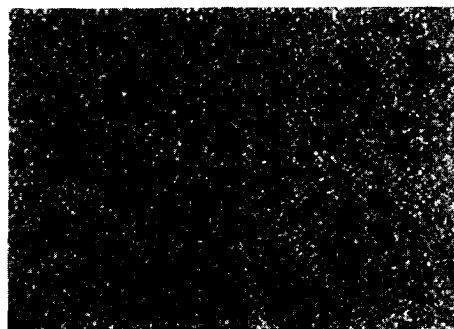
^e Not observed.

피값으로 설명하였다. 그들에 의하면, LCP의 농도가 5%일때가 블렌드중에서 가장 효과적인 기핵제로 작용함을 알 수 있었다. 등방성화 온도(T_i)는 블렌드 중 LCP가 50% 농도 이상에서는 275°C의 일정한 값을 보여 주었으나 20% 이하에서는 관찰 할 수 없었다. 등방화에 필요한 엔탈피값(ΔH_i)은 LCP 농도가 감소할수록 급격히 감소하였다. 편광 현미경을 이용하여 블렌드 중의 LCP 농도가 50% 이상에서는 실구조의 네마틱 액정상을 확인하였으나, 20% 이하에서는 육안으로 관찰하기가 어려웠다(Fig. 2).

블렌드중 PBT와 LCP들의 상호 작용을 알기 위해 트리플루오로아세트산과 클로로포름 공용매로부터 용매를 증발시킨 다음 얇은 필름을 만든 후 편광 현미경으로 관찰하였다. 순수한 PBT의 경우는 큰 결정 domain이 관찰되었으나, LCP 농도가 3%에서 10%로 증가할 수록 PBT의 결정 domain 크기는 점점 작아짐을 관찰하였다(Fig. 3). 이 결과로부터 LCP는 매트릭스 PBT에 대해 기핵제로 작용함을 확인 하였는데, 이는 이미 앞에서 용융 엔탈피값에 의한 관계와도 잘 일치한다. 또



(a)



(b)

Fig. 2. Optical micrographs of the LCP/PBT blends (magnification 100×); (a) 100% LCP/PBT(pure LCP) and (b) 80% LCP/PBT.

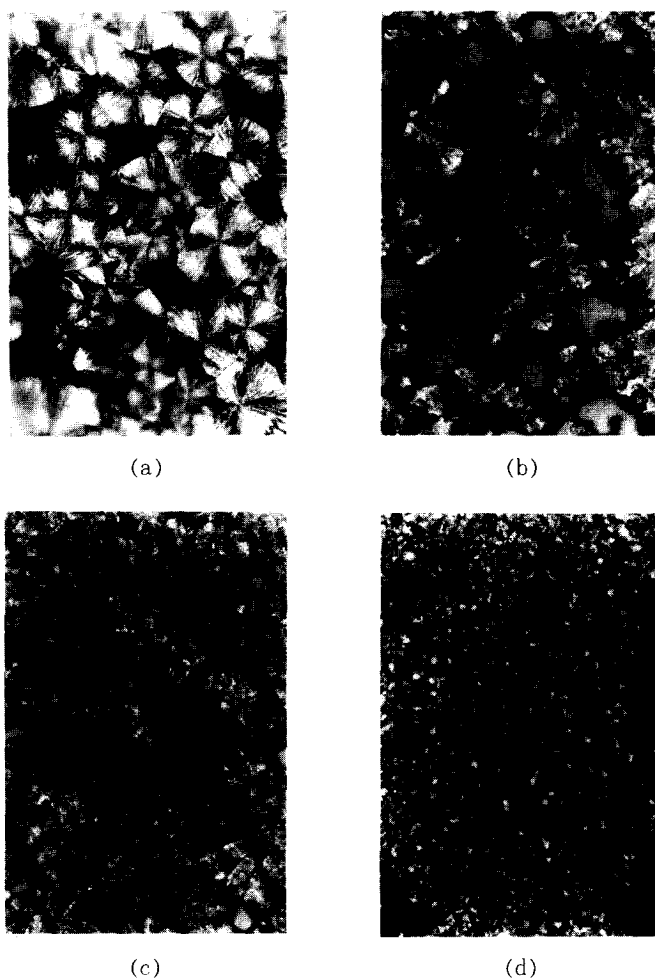


Fig. 3. Polarized optical micrographs of the solution casting films at room temperature(magnification $65\times$); (a) 0% LCP/PBT(pure PBT), (b) 3% LCP/PBT, (c) 5% LCP/PBT, and (d) 10% LCP/PBT.

비록 섞임성이 좋지는 않지만, 적어도 가공조건에서의 큰 상분리는 일어나지 않음을 확인할 수 있었다. 이와 비슷한 현상은 다른 TLCP 블렌드계에서도 관찰된 바 있다.¹⁷

열중량분석기(TGA)를 이용하여 열안정성을 조사하였다. 초기 분해온도(T_D^1)는 $340\sim 371^\circ\text{C}$ 에서 시작하였으며, 최대 분해온도(T_D^{max})는 대체로 $430\sim 480^\circ\text{C}$ 에서 일어남을 알았다. T_D^1 는 LCP 농도가 증가할수록 대체로 낮아지는데 이는 LCP가 가지는 알콕시 결사슬이 1차 분해되는 것으로 생각되며, 알콕시 결사슬이 분해된 후에는 LCP 주사슬

이 갖는 biphenyl 구조로인해 PBT 보다 더 높은 T_D^{max} 를 나타내었다. 또한 600°C 까지 가열시 위와 같은 이유로 LCP 농도 증가에 따라 8%에서 26%로 증가된 잔류량을 나타내었다. 이는 phenyl 고리구조를 포함하는 고분자 사슬에서 흔히 볼수 있듯이 높은 char의 생성을 보여준다(Table 4).

가공시 일어날 수 있는 에스테르 교환반응이나 열분해 반응 등의 화학반응 가능성을 알아보기 위해 5% LCP/PBT 블렌드를 가공온도 부근인 250°C 에서 시간변화에 따른 열처리를 하였다(Fig. 4). 에스테르 교환반응은 녹음온도 이상에서 블렌딩된

Table 4. Thermogravimetric Analyses of the LCP/PBT Blends

Blend (LCP/PBT)	T_b^a , °C	T_{max}^b , °C	wt. R_c , %
100/0 (pure LCP)	350	463	26
80/20	351	451	22
50/50	354	448	22
20/80	365	436	8
10/90	369	432	7
5/95	373	431	7
3/97	373	432	8
1/99	375	429	8
0/100 (pure PBT)	382	429	8

^a Initial weight loss temperature.

^b Maximum weight loss temperature.

^c Weight percent of residue at 600°C.

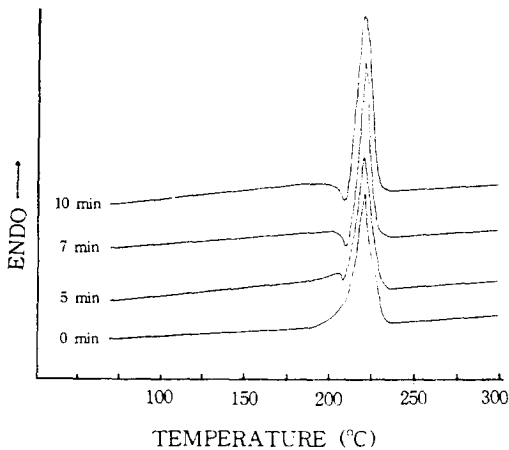


Fig. 4. DSC thermograms of 5% LCP/PBT annealed at 250°C for each different time.

두 성분 사이에서 일어나며, 대개의 경우 에스테르 결합을 가지는 두 고분자 사이에서 가능한 에스테르 교환반응은 250~280°C에서 10~100분 정도이거나 270~300°C에서 3~10분 정도면 일어난다. 우선 블록 공중합체를 형성하고 나중에 마구잡이 서열 공중합체로 진행되는 것으로 알려

Table 5. Tensile Properties of LCP/PBT Extrudates^a

LCP content, %	Draw ratio	Strength MPa	Modulus GPa
0 (pure PBT)	1	41	1.87
	3	43	1.91
	4	44	1.93
	5	46	1.93
1	1	45	2.01
	3	54	2.18
	4	60	2.43
	5	68	2.45
3	1	60	2.38
	3	65	2.79
	4	71	2.91
	5	83	3.27
5	1	67	2.84
	3	82	3.33
	4	108	3.68
	5	124	3.92
7	1	64	2.88
	3	70	3.30
	4	89	3.70
	5	97	3.84
10	1	61	2.93
	3	65	3.45
	4	76	3.97
	5	79	4.21

^a Draw ratio = D_0/D_1 ; D_0 = Die diameter, D_1 = Fiber diameter.

$L/D = 20$.

Extrusion Temp.: 245°C.

져있다.²² Fig. 4에서 볼 수 있듯이 열 처리 시간이 10분까지는 DSC 곡선상의 아무 변화가 없었으며, 이미 조사된 TGA 결과에 의해서도 방사시 4~5분 동안의 잔류시간 동안은 가공과정에서 우려되는 화학반응에 아무런 영향이 없음을 알았다.

기계적 성질과 물폴로지. 매트릭스 PBT와 블렌드들의 기계적 성질이 연신비(draw ratio (DR))에 따라 변하는 값을 Table 5에 나타내었다. 연신

비가 1에서 5로 증가함에 따라 인장강도와 초기 모듈러스는 서서히 증가하였다. PBT의 경우 연신비 증가에 따라 인장강도와 모듈러스는 41MPa에서 46MPa로, 1.87GPa에서 1.93GPa로 각각 증가하였지만 큰 변화는 보이지 않았다. 그러나 5% LCP 농도를 포함하는 블렌드에서는 연신비 증가에 따라 인장강도는 67MPa에서 124MPa로 거의 2배 정도의 증가를 보였으며, 모듈러스도 2.84 GPa에서 3.92GPa로 증가하였고, 특히 모든 조성에서 가장 큰 연신비일 때 기계적 성질이 가장 높은 것으로 나타났다. 이런 현상은 이미 보고된 바와 같이 높은 DR에서 매트릭스 고분자 속의 LCP 성분이 미세 섬유행태로 변하여 보다 나은 섬유강화형 복합재료가 되는 것으로 생각되며, 이때에는 섞임 법칙(rule of mixture)식에서 보여주는 것보다 더 큰 강화효과를 관찰할 수 있다.^{23,24}

일정한 연신비에서 LCP 농도가 증가하면 모듈러스는 증가한다. 예로 DR=5일 때 LCP농도가 0%에서 10%로 증가하면 초기 모듈러스는 1.93GPa에서 4.21GPa로 꾸준히 증가한다(Fig. 5). 이런 변화는 잘 분산된 LCP domain의 배향성이 증가

하며 미세 섬유행태가 가능한 이유로 생각된다. LCP가 좋은 배향이나 분산을 가져서 보다 높은 강화 효과를 가지기 위해서는 LCP의 농도가 약 10내지 20%이상임이 보고되었다.²² 이런 결과는 높은 LCP 농도에서는 많은 LCP들이 뭉쳐서 다발 형태의 섬유상을 형성하기 때문으로 풀이된다. 그러나 이에 반하여 인장강도는 일정 DR에서 LCP 농도가 5%까지 증가하면 따라서 증가하지만 그 이상의 LCP농도(10%)에서는 오히려 인장강도가 감소함을 보이고 있다(Fig. 6). 이는 블렌드중 일정 농도 이상의 LCP농도에서는 LCP가 매트릭스 고분자에 고루 분산되지 못하고 LCP들끼리 뭉치기 때문으로 생각되며, 이는 LCP의 신장이나 배향정도가 최고치에 도달하였음을 뜻하는데, 이때는 더 이상의 연신비 증가로도 기계적 성질의 증가 효과는 볼 수 없었다. 이런 현상은 전자현미경(SEM)을 사용해 이미 여러 논문에서 확인되었다.^{9,10,13}

SEM을 이용한 블렌드들의 물폴로지 사진을 Fig. 7에 나타내었다. LCP가 3%까지는 구형모양의 액정을 보여주지만(Fig. 7. (b)와 (c)), 5% 이상이 되면 뿔혀진 섬유상으로 변하였다. 섬유의

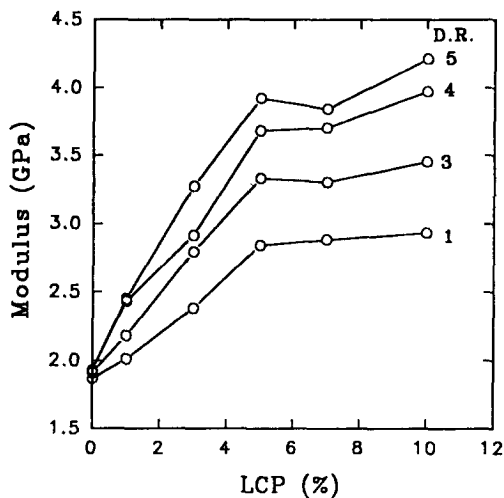


Fig. 5. Initial modulus of LCP/PBT blends vs. LCP content.

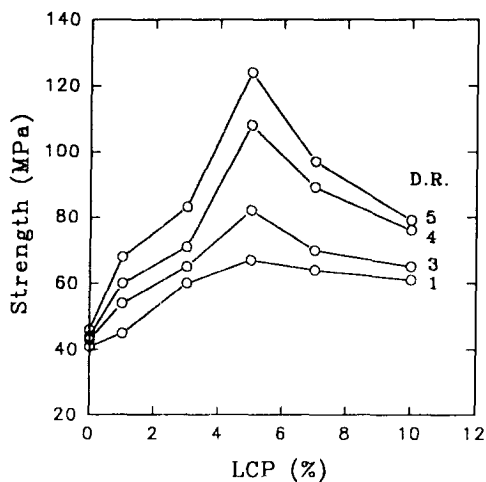


Fig. 6. Ultimate strength of LCP/PBT blends vs. LCP content.

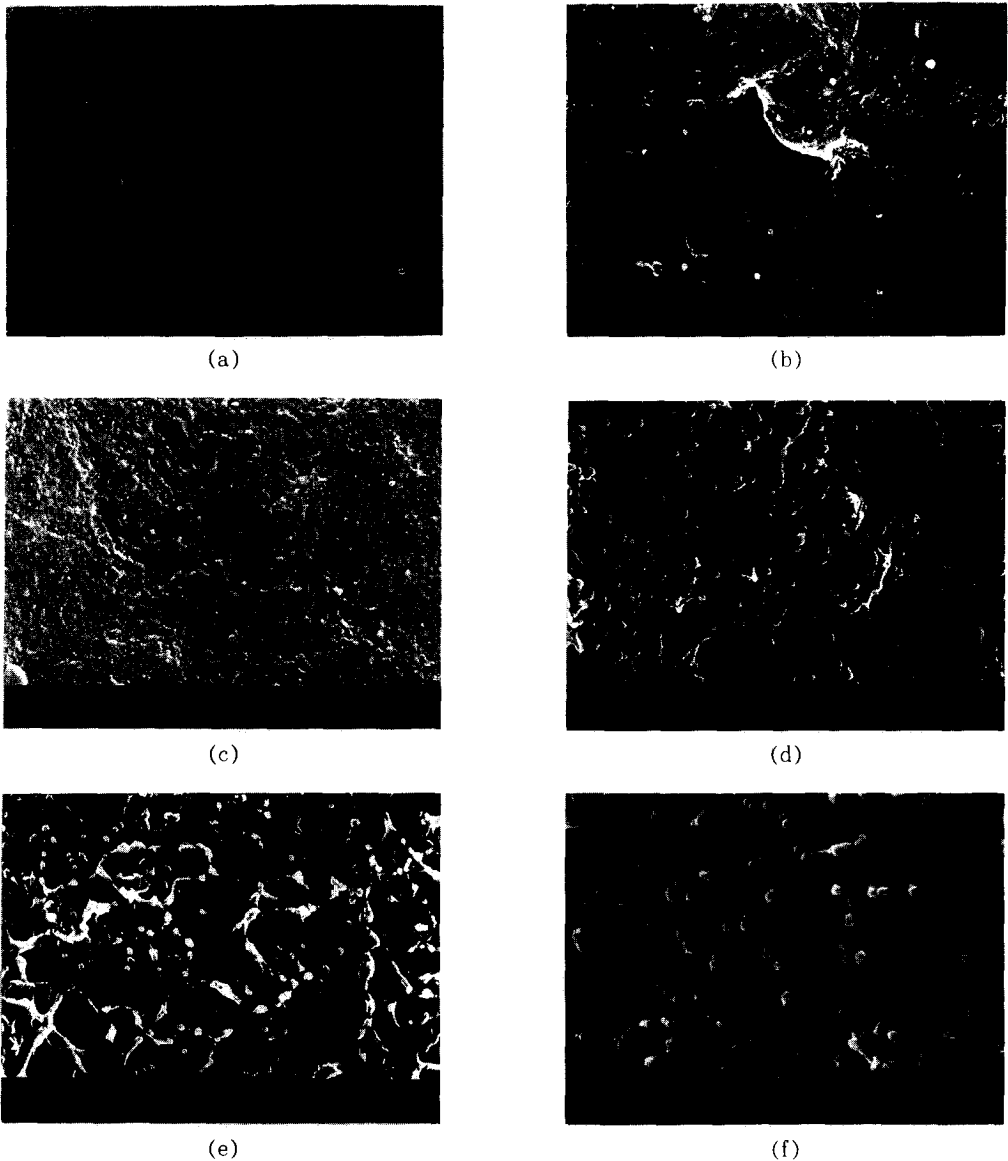


Fig. 7. SEM images of the LCP/PBT blends for draw ratio=1(magnification 20,000 $\times$); (a) 0% LCP/PBT (pure PBT), (b) 1% LCP/PBT, (c) 3% LCP/PBT, (d) 5% LCP/PBT, (e) 7% LCP/PBT, and (f) 10% LCP/PBT.

분절된 단면을 보면 5% LCP/PBT는 LCP가 PBT의 연속상 중에서 지름 약 60~70nm의 섬유상을 나타내고있다(Fig. 7. (d)). 이런 잘 분산된 LCP상의 미세 섬유상태는 앞서 언급한 기계적 성질과 매우 밀접한 관계가 있다. 그러나 10% LCP/PBT의 경우에는 좀 더 큰 모양을 가진 약 90nm

직경의 섬유형태를 확인하였다(Fig. 7. (f)). 일반적으로 결사율 유연격자를 가진 LCP가 낮은 기계적 성질을 나타냄에도 불구하고 폴리블렌드의 인장강도나 모듈러스가 증가하는 것은 역시 LCP가 섬유상을 형성하기 때문으로 생각된다.

결 론

유연한 알콕시 결사슬을 가지는 새로운 열방성 액정고분자를 합성하였으며, PBT와 용액상태에서 블렌딩 하여 그들의 열적성질을 조사하였다. 매트릭스 PBT에 대해 LCP농도를 1%에서 80%까지 변화시키면서 여러 종류의 폴리블렌드를 얻었다. LCP는 PBT에 대해 기핵제로 작용하였고, 큰 상분리는 일어나지 않음을 알 수 있었다.

블렌드의 인장강도와 모듈러스는 연신비(DR)가 증가할 수록 증가하였으며, 인장강도의 경우, LCP의 농도가 5%일 때 연신비 증가에 따라 약 2배 정도 증가하였으며 아울러 최대 값을 나타내었다. 그러나 그 이상의 LCP농도(10%) 에서는 오히려 인장강도가 감소함을 보였다. 이와 반대로 모듈러스는 LCP농도 증가에 따라 꾸준히 증가하였다. 전자현미경을 이용하여 5% LCP/PBT의 경우 직경 약 60~70nm의 LCP가 잘 분산된 섬유형태로 PBT상에 존재함을 알았다. 그러나 10% LCP/PBT는 좀 더 큰 LCP domain을 보여주었다.

감사의 글 : 본 연구를 지원해 준 한국학술진흥재단 (1994년도 자유공모)에 감사한다.

참 고 문 헌

1. T. Chung, *Plast. Eng.*, **43**, 39 (1987).
2. R. A. Weiss, W. Huh, and L. Nicolais, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 664 (1987).
3. A. M. Kotliar, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **16**, 367 (1981).
4. J. Devaux, P. Godard, and J. P. Mercier, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 229 (1982).
5. R. S. Porter, J. M. Jonza, M. Kimura, C. R. Desper, and E. R. George, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 55 (1989).
6. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410 (1987).
7. K. G. Blizard and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653 (1987).
8. D. Dutta, H. Fruitwala, A. Kohli, and R. A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1005 (1990).
9. A. I. Isayev and M. Modic, *Polym. Compos.*, **8**, 158 (1987).
10. F. P. LaMantia, A. Valenza, M. Paci, and P. L. Magagnini, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 583 (1989).
11. K. Friedrich, M. Hess, and R. Kosfeld, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **16**, 251 (1988).
12. M. Ameno and K. Nakagawa, *Polymer*, **28**, 263 (1987).
13. C. U. Ko and G. L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 3063 (1989).
14. A. Kohli, N. Chung, and R. A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 573 (1989).
15. B. Y. Shin and I. J. Chung, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 22 (1990).
16. T. Heitz, P. Rohrbach, and H. Hocker, *Makromol. Chem.*, **190**, 3295 (1989).
17. G. Sigaud, M. F. Achard, F. Hardouin, and H. Gasparous, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **155**, 443 (1988).
18. M. Ballauff, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 407 (1986).
19. B. -Y. Lee, K. -S. Lee, J. -C. Jung, and S. -M. Lee, *Polymer(Korea)*, **13**, 47 (1989).
20. N. H. Hartshorne, "The Microscopy of Liquid Crystals", Whitestable Litho Printers, London, 1974.
21. E. G. Joseph, G. L. Wilkes, and D. G. Baird, "Polymeric Liquid crystals", ed. by A. Blumstein, Plenum Press, New York, 1985.
22. J. -H. Chang and B. -W. Jo, *Polym. Sci. & Tech.*, **5**, 254 (1994).
23. W. J. Jackson Jr. and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976).
24. A. M. Sukhadia, D. Done, and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 519 (1980).