

액정 폴리에스테르와 엔지니어링 플라스틱의 복합재료 연구(I)

방 문 수 · 장 진 해* · 조 병 옥†

조선대학교 화학공학과, *금오공과대학 고분자공학과
(1994년 7월 20일 접수)

On the Composites of Engineering Plastics with Liquid Crystalline Polyesters(I)

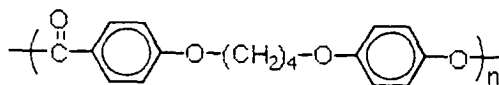
Moon-Soo Bang, Jin-Hae Chang*, and Byung-Wook Jo†

Chemical Engineering Department, Chosun University, Kwang-Ju 501-759, Korea

*Polymer Science & Engineering Department, Kum-Oh University of Technology,
Gumi City 730-701, Korea

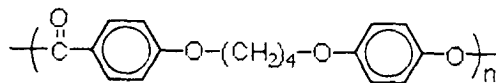
(Received July 20, 1994)

요 약: 열방성 액정 폴리에스테르를 합성하여 코일형 고분자와 블렌드하여 새로운 액정 고분자 복합재료를 개발하기 위한 목적으로 쉽게 특성을 알수있는 액정 고분자를 새로이 합성하고 이를 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)와 용액 블렌드하여 이들의 특성을 조사하였다. 합성된 액정 중합체의 구조는 다음과 같으며,



녹는 온도가 259.6°C인 nematic액정 고분자임을 알 수 있었다. 블렌드에서 LCP의 함량이 증가할수록 이의 domain size는 증가하였으며 50%블렌드에서는 상분리 현상을 관찰할 수 있었다. 블렌드 압출섬유내에서 LCP의 domain 크기는 약 0.03 μm 정도 이었으며 skin-core 효과를 볼 수 있었다.

Abstract: A thermotropic liquid crystalline polyester (TLCP) was synthesized for the application of in-situ composite. The TLCP was designed in a sense of easy characterization and improving compatibility with the matrix polymer. The chemical structure of the TLCP is



The TLCP showed nematic behavior in melt with a m.p. 259.6°C. Domain size of the TLCP in the blend was increased with increasing TLCP content and a macrophase separation was observed in the blends containing 50% TLCP only on hot stage of a polarizing microscope. The skin-core effect was observed in the fiber extrudate and the average domain of the TLCP in the skin side was 0.03 μm in size.

Keywords: liquid crystalline polyester, in-situ composite, phase separation, polyblend.

서 론

액정고분자는 광학적으로 이방성이면서 유동성을 나타내며 고체상태와 용융상태의 구조변화나 엔트로피 변화가 상당히 적다. 이러한 특성때문에 액정상태(네마틱)에서 흐름방향으로 배향성이 크게 되며 배향완화시간이 길어서 용융체가 고화된 후에도 배향성이 그대로 유지되고 칫수안정성이 우수한 고강도, 고탄성율의 플라스틱 제품을 제조할 수 있도록 한다.^{1,2} 또한 단단한 분자구조를 갖는 액정고분자들이 서로 배향되어 있어서 이들이 외력에 의해 쉽게 미끄러짐으로서 용융점도가 낮아지고, 가공에 필요한 동력을 절약할 수 있다.

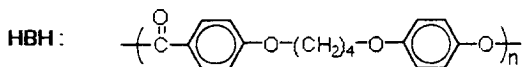
열방성 액정중합체(TLCP)는 용액상태에서 가공되는 유방성 액정중합체와는 달리 가열, 용융에 의해 가공됨으로서 더 쉽게 고강도, 고탄성율의 제품을 얻을 수 있다. 그러나 TLCP는 일반적으로 가공온도가 높을 뿐 아니라 가격이 높아 쉽게 실용화 되기 어렵다. 따라서 많은 연구자들이 TLCP의 분자구조 설계를 통한 형태의 수정이나 또는 범용 엔지니어링 플라스틱과의 블렌드에 관심을 나타내어 왔다.

LCP를 코일형 고분자와 블렌드할때 가장 중요한 장점은 LCP(nematic)가 코일형 고분자의 가공성을 향상시킬수 있다는 것이다. TLCP는 코일형 고분자보다 용융점도가 낮고 die swell이 거의 없기 때문에 이들 블렌드는 random 코일형 고분자보다 가공하기 쉬워진다.^{3~9} 또 이들 블렌드 내에서 TLCP의 섬유화가 쉽게 이루어 질수 있어서 자체강화 복합재료의 가능성을 보여 줄 수 있다.^{10~27} 그러나 블렌드를 가공할 때 TLCP의 장점을 얻기 위해서는 필수적으로 범용고분자의 용융 가공온도가 LCP의 액정온도 구간과 중첩되어야 한다. LCP의 nematic상이 열가소성 고분자의 점도를 낮추어 줌으로서 결과적으로 낮은 온도에서 가공할 수 있어서 에너지를 절약할 수 있으며, 온도에 민감한 고분자의 가공을 용이하게 할 수 있다. 또한 용융체의 점도가 낮기 때문에 크고 복잡

한 모양의 mold를 채우는데 유리하며 만들어진 이들 제품은 정밀한 칫수를 유지할 수 있다.

본 연구에서는 열방성 액정중합체인 아래구조의 p-(4-phenoxy butoxy) benzoate(HBH)를 합성하여 범용 열가소성 플라스틱인 Poly(ethylene terephthalate)(PET)를 matrix로 하는 블렌드를 만들어 이들로부터 in-situ 복합재료를 만드는데 궁극적인 목적을 두고 있으며, 이를 위하여 몇가지 기초실험을 수행 하였다.

HBH는 PET와 화학구조상 비슷한 형태를 가져 분자 수준의 복합재료 제조에 필요한 정도의 상용성을 기대할 수 있어 미세 분산을 유도할 수 있을 것으로 생각된다. 또 가공 중 일어날수있는 HBH와 PET의 분자 상호간 에스테르 교환반응에서 가능한 경우의 수가 최소로 할 수 있어 이의 정량적인 동력학 연구가 쉬워지게 된다.



실 험

시약 및 기기. Ethyl 4-hydroxybenzoate, 1,4-dibromobutane, hydroquinone, pyridine은 Aldrich사 제품을 정제없이 사용하였으며, thionyl chloride는 Aldrich사 제품을 triphenyl phosphite와 함께 약 2시간동안 환류시킨 다음 증류칼럼상에서 무색의 유분을 취하여 사용하였다. PET는 AKZO사의 Arnite DO2-300($M_n \approx 6000$, $M_w/M_n \approx 3.1$)을 사용하였다.

화합물의 원소분석, 구조분석 및 열분석을 위하여 Elementary Analyzer(Carlo Erba EA 1108), IR Spectrophotometer(Shimadzu IR-440), NMR Spectrophotometer(Bruker FT-NMR 80 Sy, CP-MAS DPX 300), DSC(Mettler Co. DSC 30), TGA(Mettler Co. TG 50)를 사용하였고 액정성, 모폴로지 및 시료 방사를 위하여 Cross Polarizing Microscope(Leitz Co. Ortholux), Hot Stage

(Mettler Co. FP 53), SEM(JEOL JSM-840A), Capillary Rheometer(Instron 3210), Laboratory Press(Carver Co.)를 각각 사용하였다.

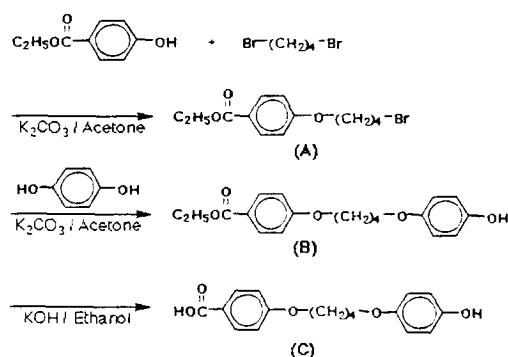
단위체의 합성. 본 연구에서 합성한 단위체는 다음의 scheme I에 나타내었다.

Ethyl-4-(4-bromobutoxy) benzoate, (A) : Ethyl-4-hydroxy benzoate 40g(0.24mole)과 dibromobutane 415.8g(1.93mol)을 넣고 아세톤 50ml를 가하여 용해시킨후 K_2CO_3 39.9g(0.29mol)을 넣고 강하게 교반시키며 16시간동안 reflux 하였다. 반응이 끝난후 반응물을 실온으로 냉각, 생성된 염을 여과하여 제거하고 아세톤과 과량의 dibromobutane을 감압증류하여 제거하였다. n-hexane 중에서 생성물을 추출한후, 냉동실에 수시간 동안 방치하여 생긴 흰색의 결정을 여과하고 n-hexane으로 재결정하여 화합물(A)를 얻었다. 이 생성물의 mp는 29.4℃, 수율은 81.4%였다.

IR 스펙트럼(KBr) : 3050cm⁻¹(Ar.C-H stretching), 1717cm⁻¹(C=O stretching), 2900cm⁻¹(aliph.C-H stretching), 680-500cm⁻¹(C-Br stretching).

¹H-NMR 스펙트럼(CF₃COOD) : δ 1.6(t, 3H, -CH₃), 2.1(s, 4H, -CH₂-), 3.5(s, 2H, -CH₂Br-), 4.2-4.7(m, 4H, -CH₂O-), 7.5(dd, 4H, -C₆H₄-).

원소 분석 : 실험치; C(51.80) H(5.67), 이론치; C(51.84) H(5.70).



Scheme 1

Ethyl 4-[4-(4-hydroxyphenoxy) butoxy] benzoate, (B) : 화합물(A) 50g(0.166mol)에 아세톤 100ml에 용해시킨 hydroquinone 182.8g(1.66mol)을 넣는다. 이 용액을 강하게 교반시키며 K_2CO_3 35g(0.26mol)과 $Na_2S_2O_4$ 소량을 넣고 15시간동안 reflux한 후 증류수에 부어 흰색의 침전을 얻었다. 이 침전을 증류수로 수회 세척한 후 메탄올로 재결정하여 흰색결정의 화합물(B)을 얻었다. 이 생성물의 mp는 108.8℃, 수율은 87.5%(48g)이었다.

IR 스펙트럼(KBr) : 3050cm⁻¹(Ar.C-H stretching), 1680⁻¹(O-H stretching).

¹H-NMR 스펙트럼(CF₃COOD) : δ 1.5(t, 3H, -CH₃-), 2.1(s, 4H, -CH₂-), 4.2-4.6(m, 6H, -OCH₂-), 6.8-8.2(m, 8H, -C₆H₄-).

원소분석 : 실험치; C(68.59) H(6.67), 이론치; C(69.06) H(6.73).

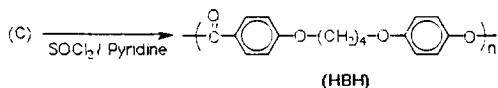
4-[4-(4-hydroxyphenoxy) butoxy] benzoic acid, (C) : 화합물(B) 40g(0.121mol)를 에탄올에 용해시킨후 KOH 40.76g(0.726mol)과 $Na_2S_2O_4$ 소량을 가하여 강하게 교반시키며 18시간동안 reflux 하였다. 이 반응물을 찬 증류수에 부어 흰색의 침전을 얻었으며, 침전물을 증류수로 수회 세척한 후 메탄올로 재결정하여 흰색의 화합물(C)를 얻었다. 이 생성물의 mp는 219.8℃, 수율은 87.6%(22.3g)였다.

IR 스펙트럼(KBr) : 3050cm⁻¹(Ar.C-H stretching), 1660cm⁻¹(C=O stretching), 3100-2500cm⁻¹(acid O-H stretching).

¹H-NMR 스펙트럼(CF₃COOD) : δ 2.1(s, 4H, -CH₂-), 6.9-8.2(m, 8H, -C₆H₄-).

원소분석 : 실험치; C(67.49) H(5.99), 이론치; C(67.53) H(6.01).

중합체의 합성. 본 연구에서 합성한 중합체는 Jo²⁸에 의하여 설계된 중합체로서 다음과 같이 Higasi²⁹ 방법에 의한 용액중합으로 행하였고, 이때 피리딘과 $SOCl_2$ 를 condensing agent로 사용하였다.



0°C ice bath 상에서 $SOCl_2$ 4.72g(0.040mole)에 pyridine 40ml(0.495mole)를 천천히 가하고 20분간 반응시킨후 실온에서 반응물을 강하게 교반시키며 pyridine 140ml(1.73mole)에 용해시킨 monomer(화합물 (C)) 10g(0.033mole)을 천천히 떨어뜨리고 30분동안 반응시켰다. 이 반응물을 110°C에서 24시간 동안 반응시킨후 메탄올에 떨어뜨려 침전을 얻었고, 이를 메탄올과 증류수로 수회 세척한 후 아세톤으로 2일동안 soxhlet하고 80°C의 진공오븐에서 건조하였다. 이 생성된 중합체는 액정 특성을 보였으며 T_m 은 253.9°C, T_i 는 289.3°C, 수율은 88.5%(8.3g)였다.

중합체의 IR, 1H -NMR, 및 ^{13}C -NMR(CP-MAS) 스펙트럼은 Fig. 1,2,3에 나타내었다.

IR 스펙트럼(KBr) : 3010cm^{-1} (Ar-C-H stretching), 1725cm^{-1} (C=O stretching), 1605cm^{-1} (Ar.C=C stretching), 2900cm^{-1} (CH_2 -O- ϕ stretching).

1H -NMR 스펙트럼(CF_3COOD) : δ 2.1(s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 4.2(s, 4H, $-\text{OCH}_2$), 7.2-8.3(m, 8h, $-\text{C}_6\text{H}_4-$).

^{13}C -NMR(CP-MAS) 스펙트럼 : δ 25.19(CH_2

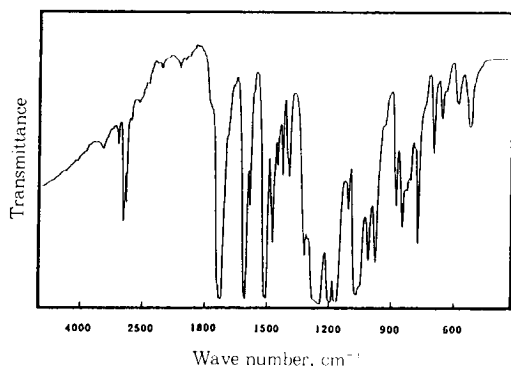


Fig. 1. IR spectrum of polymer HBH(KBr).

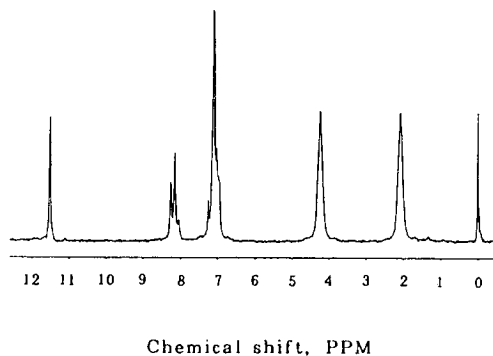


Fig. 2. 1H -NMR spectrum of polymer HBH(CF_3COOD).

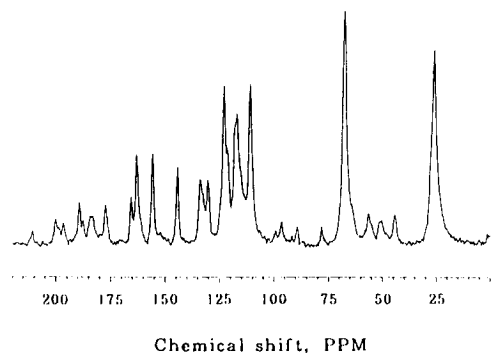


Fig. 3. ^{13}C -NMR spectrum of polymer HBH(CP-MAS).

CH_2CH_2), 67.52($\text{O}-\text{CH}_2-$), 165.56($-\text{C}=\text{O}$), 162.99($\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$), 155.75($\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-$), 144.43($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$), 122.91($-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-$).

원소분석 : 실험치; C(71.76) H(5.70), 이론치; C(71.91) H(5.68).

화합물과 중합체의 확인 및 특성조사. 합성된 화합물 (A), (B) 및 (C)의 구조는 IR 및 NMR에 의하여 확인하였다. 중합체의 IR 스펙트럼을 살펴보면 최종 단위체에 있는 카르복시산과 히드록시기의 신축진동에 의한 흡수피크($3400\text{-}2500\text{cm}^{-1}$)가

사라지고 1720cm^{-1} 에 새롭게 만들어진 카르보닐기의 흡수피크가 관찰됨으로서 중합이 되었음을 확인할 수 있었다. (Fig. 1) $^1\text{H-NMR}$ (Fig. 2)에서는 최종 단위체의 $-\text{OH}$ 기의 proton에 해당되는 피크가 나타나지 않았으며 CH_2 , OCH_2 , C_6H_4 의 proton을 확인할 수 있었다. 또 합성된 중합체의 원소 분석을 행한 결과 이론치와의 오차 범위 내에서 잘 일치함으로서 원하는 중합체가 합성되었음을 알 수 있었다.

열전이 온도와 열역학적 파라미터등의 열적성질은 질소기류하에서 Mettler DSC 30 열분석기를 사용하여 측정하였다. 가열 및 냉각속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하였으며 유리전이온도(T_g)는 열곡선의 기울기 변화의 초기점을, 녹는점(T_m)과 등방성 액체화 전이온도(T_i)는 열곡선피크의 최대점으로 정하였으며 Fisher-John's 녹는점 측정기와 편광 현미경을 보조수단으로 사용하였다. 모든 DSC 열곡선 및 데이터는 T_g 를 제외하고는 1차 가열곡선으로부터 구하였으며 온도와 엔탈피 변화값에 대한 비교물질로 인듐을 사용하였다.

용융상에서의 액정성 여부 및 종류의 확인은 가열판이 부착된 직교 편광현미경으로 관찰하였고 현미경에 부착된 카메라로 액정구조(texture)의 사진을 찍었으며 이때 배율은 200배로 하였다. 이 액정중합체의 특성을 Table 1에 나타내었다.

HBH와 PET와의 블렌딩. Matrix 고분자인 PET내에 TLCP인 HBH가 1, 5, 10, 20, 50%의 조성을 갖도록 다음과 같은 방법으로 용액블렌딩하였다. 블렌딩할 고분자 혼합물이 5 wt% 이하가 되도록 페놀/p-클로로페놀/1, 1, 2, 2-테트라클로로에탄(25/40/35 = w/w/w) 혼합용매를 가하고, 이 용액을 120°C 로 가열, 교반하여 중합체를 용해시킨후, 이 용액을 다량의 메탄올에 한방울씩 가하

여 침전을 생성시켰다. 생성된 침전물을 뜨거운 메탄올과 증류수로 수회 세척한 후 110°C 진공건조기에서 24시간동안 건조시켰다.

블렌드의 특성조사. 블렌드의 열분석은 Mettler DSC-30 열분석기를 사용하였으며 질소기류하에서 가열 및 냉각속도를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 측정하였다.

또한, 블렌드내의 액정고분자의 분산상태의 관찰을 위하여 편광현미경을 사용하였으며 적당량의 시료를 slide glass 위에 놓고 cover glass를 덮은 후, mettler FP-52 hot stage에 끼워 넣고 $260\text{--}290^\circ\text{C}$ 에서 시료의 optical texture 및 상분리 현상등을 관찰하여 부착된 카메라로 이들의 변화를 촬영하였다.

블렌드들의 기계적인 성질을 알아보기 위하여 capillary rheometer로부터 섬유를 방사 하였으며, 이때 cross head speed는 $5\text{mm}/\text{min}$ 으로 하였고 capillary die는 aspect ratio(L/D) 40($D=0.6\text{mm}$)의 것을 사용하였다. 이렇게 만들어진 블렌드 섬유를 액체질소중에 넣어 충분히 열적평형이 일어나도록 방치한 후 snapping하여 얻은 절단면의 표면을 gold sputtering 시켰다. 전자가속전압 20kv의 SEM을 사용하여 섬유의 morphology를 관찰하였다.

결과 및 고찰

블렌드의 열적성질. Fig. 4은 PET, HBH 그리고 블렌드들의 1차 가열곡선을 보여주고 있다. 순수한 PET는 제조회사에서 출고된 pellet 형태를 그대로 열분석에 사용하였는데 76°C 에 T_g 를, 250°C 에서 T_m 을 보여주고 있고, HBH 1%와 5% 블렌드의 열곡선에서는 120°C 근처에서 작은 흡열피크와 250°C 근처에서 용융에 해당하는 흡열피크가 나타났으며, HBH 10%에서는 120°C 보다 아래 온도에서 또다른 작은 피크가 만들어지기 시작하여 HBH 50% 블렌드에서는 확실한 두개의 작은 피크를 보여주고 있다. 이들 피크는 블렌

Table 1. Properties of Polymer HBH

Polymer	Yield %	T_g $^\circ\text{C}$	T_m $^\circ\text{C}$	ΔH_m J/g	T_i $^\circ\text{C}$	ΔH_i J/g	L.C.Prop.
HBH	88.5	-	259.6	22.0	278.7	2.9	Nematic

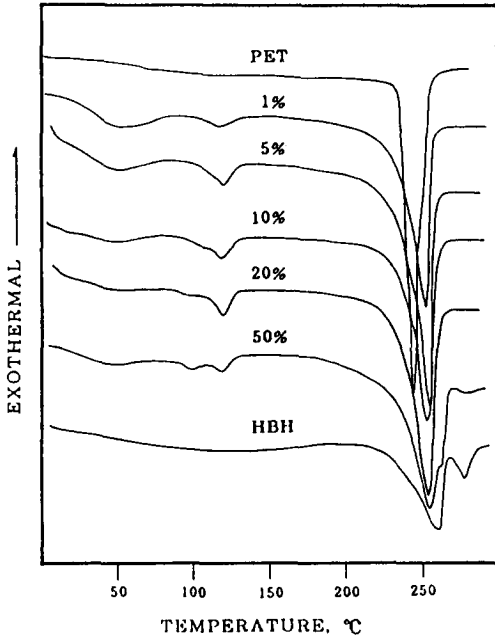


Fig. 4. DSC thermograms of HBH, PET, and blends at a heating rate of 10°C/min(1st heating).

드하는 과정에서 용액상태의 고분자 혼합물이 메탄올속에서 공침될때 용매에 의하여 만들어진 결정이며 HBH 함량이 증가할수록 HBH에 의한 또다른 결정구조가 생성되기 때문으로 생각된다. 그리고 액정고분자인 HBH량이 증가할수록 용융피크는 넓은 범위를 갖으며 HBH 50% 블렌드에서는 블렌드내 HBH의 T_m 과 T_i 에 해당하는 피크가 관찰되었다.

Fig. 5는 PET, HBH 그리고 블렌드들의 2차 가열곡선을 나타내었다. 순수한 PET의 열곡선을 보면 76°C에서 확실한 T_g 가 나타났고 120°C 근처에서 cold crystallization 피크를 보여주고 있으며 1차 가열곡선에서 나타났던 용매유도결정에 의한 흡열피크가 사라졌음을 보여주고 있다. HBH 5%, 10% 블렌드의 경우 용융피크에 작은 shoulder가 관찰되었으며 HBH 50% 블렌드에서는 두개의 확실한 용융피크를 보여주고 있으며 HBH의 T_i 도 확실히 나타났다. 이렇게 두개의 흡열피

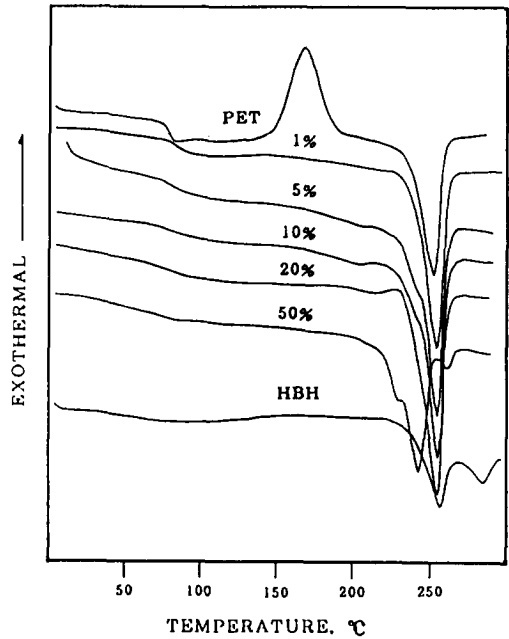


Fig. 5. DSC thermograms of HBH, PET, and blends at a heating rate of 10°C/min(2nd heating).

크를 보여주는 것은 1차 가열과정에서 미세상 분리가 일어났음을 의미하며 HBH의 용융에 해당되는 피크가 낮아진 것은 HBH domain에 PET가 스며들어 HBH의 결정구조를 불완전하게 만들기 때문으로 생각된다.

Fig. 6은 이들의 냉각곡선으로 순수한 PET의 경우에는 결정화속도가 매우 느리고 결정화속도가 낮을 것으로 생각되는 넓은 발열곡선을 보여주고 있다. HBH 1%, 5% 블렌드에서는 HBH의 결정생성을 위한 발열일 것으로 예상되는 열곡선의 wave가 PET 결정화 피크보다 높은 온도에서 나타났으며, HBH 10%, 20%, 50%에서는 보다 확실한 HBH 결정화피크를 나타내고 있다. 블렌드내에 HBH의 결정화온도가 순수한 HBH의 결정화온도인 256°C 보다 낮은 것은 위에서 언급한 바와 같이 HBH rich phase내에 PET가 끼어들어 결정화를 방해하기 때문으로 생각된다.

Table 2는 PET, HBH 그리고 블렌드들의 열적

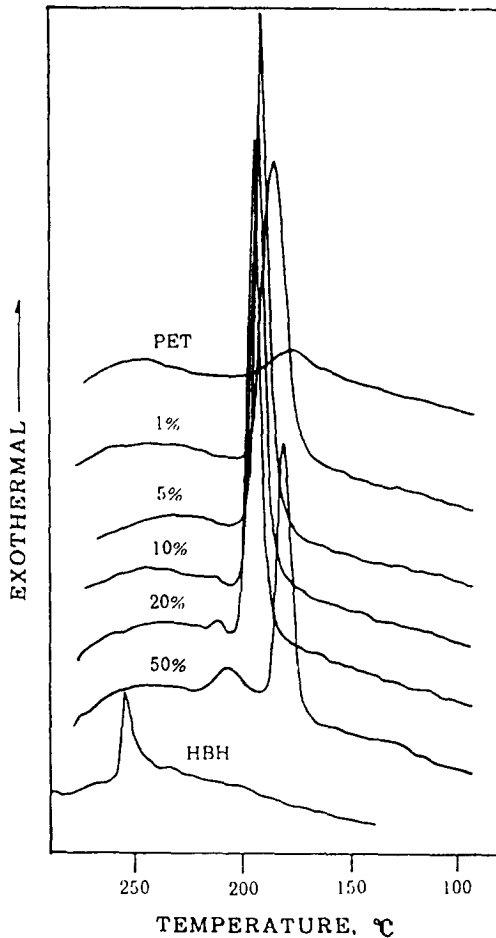


Fig. 6. DSC thermograms of HBH, PET, and blends at a heating rate of 10°C/min.

성질을 정리한 것으로 블렌드내에 HBH의 함량이

증가할수록 T_g 는 점점 낮아짐을 보이고 있으나, T_m 의 경우 HBH 10%까지는 상승하다가 HBH 함량이 더 증가하면 오히려 낮아지고 있음을 보여 주고 있다. ΔH_m 은 HBH 함량이 증가할수록 증가하여 HBH 20% 블렌드일때 340J/g으로 가장 커진후 50%일때 28J/g으로 낮은 값을 보여주고 있다.

배조상 특성. HBH는 thread-like Schlieren 구조를 보여주는 네마틱 액정중합체임을 편광현미경 관찰에서 확인할 수 있었다(Fig. 7). 이 액정중합체는 hot stage상의 245°C 근처에서 약하나 복굴절 현상이 나타났으며 269°C에서 전면이 고른 thread-like 구조를 나타냈다. 그리고 270°C에서 액정상의 흐름이 발생되었고 280°C부터 일부가 isotropization이 되었으며 hot stage상에서 관찰할 수 있는 가장 높은 온도인 299°C까지 약간의 액정상이 존재함을 관찰하였다. 300°C 이상의 온도에서는 Fisher John's 녹는점 측정기를 사용하여 관찰해 본 결과 stir-opalescence가 나타나지 않았으며 용융된 액정고분자가 분해되었음을 색깔의 변화로부터 확인하였다.

Fig. 8(a), (b), (c), (d)는 HBH 5%, 10%, 20%, 50% 블렌드의 HBH 녹는점 이상에서 얻은 편광현미경 사진으로 HBH 5% 블렌드의 경우에는 시료전면이 1% (사진첨부 없음)보다 더 밝아졌고, LCP domain 역시 더 커진것을 관찰하였으며, HBH 10%의 경우에는 LCP domain을 관찰할 수 있었고, 이들이 고르게 분포되어 있음을 보여주

Table 2. Thermal Properties of HBH, PET and Blends

HBH content(%)	T_g °C	T_m °C	ΔH_m J/g	T_c °C	ΔH_c J/g	DC ^a %
0	76.4	250.5	27.2	177.7	6.0	3.6
1	76.2	252.7	30.9	186.5	32.7	19.7
5	72.2	253.7	32.1	192.1	34.0	20.5
10	72.0	254.4	32.1	194.1	33.3	20.1
20	72.5	253.0	34.0	195.8	32.9	19.8
50	64.0	240.8	28.0	182.5	18.4	11.1
100	-	259.6	22.0	256.5	6.2	-

a. The values were the degree of crystallinity for pure PET in blends which were obtained on the basis of the 100% crystallization enthalpy calculated by Illers.

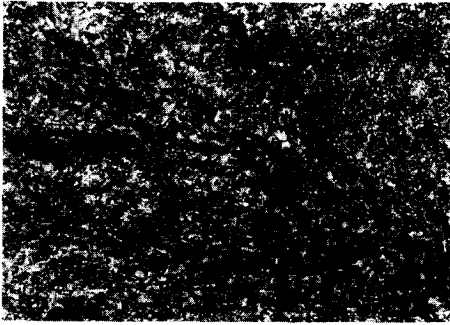


Fig. 7. Photomicrograph of the HBH taken at 271 °C (Magnification 200×).

고 있다.

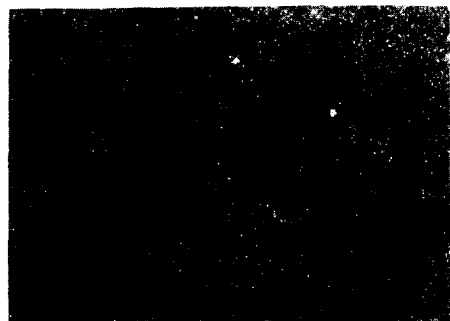
HBH 20% 블렌드의 경우에는 시료전면에 LCP가 고르게 분포되어 있으며, 검은 점으로 보이는 곳은 PET 용융체가 존재한 곳으로 거대상 분리는 일어나지 않음을 보여주고 있다. 그러나

HBH 50% 블렌드에서는 LCP domain과 PET 용융체가 서로 분리되어 있음을 알 수 있다.

블렌드 섬유의 모폴로지. PET/HBH 블렌드 섬유의 모폴로지는 액체 질소속에서 파단된 섬유의 단면을 전자현미경을 이용하여 관찰하였다. Fig. 9는 HBH 5% 블렌드 섬유의 SEM 사진으로서 흰 점으로 보이는 LCP domain을 볼 수 있으며 이들은 $0.1\mu\text{m}$ 이하의 크기로 고르게 분포되어 있는 것을 촬영시 확인하였다. Fig. 10(a), (b)는 HBH 10% 블렌드 섬유의 core와 skin부분 사진으로 core부분에서는 LCP 입자의 크기가 크고 입자가 고르게 분포되어 있지 않음을 볼 수 있다. 그러나 skin부분에서는 LCP 입자의 크기가 $0.03\mu\text{m}$ 정도로 고르게 분포되어 있는 것을 알 수 있으며, 이들 입자의 fibrillation은 일어나지 않았음을 볼 수 있는데, 이는 섬유를 제조할때의 압출온도가 낮아서 HBH의 성장부분이 고체화되었기 때문이다. 또



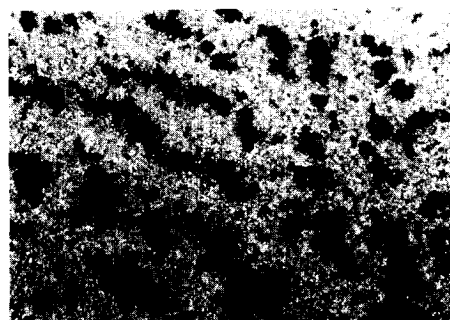
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 8. Photomicrographs of the blends : HBH 5%(a), 10%(b), 20%(c), and 50%(d), Magnification 200×.

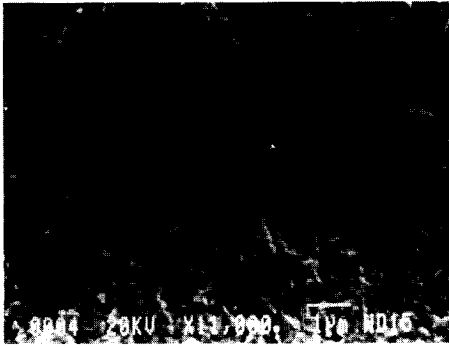
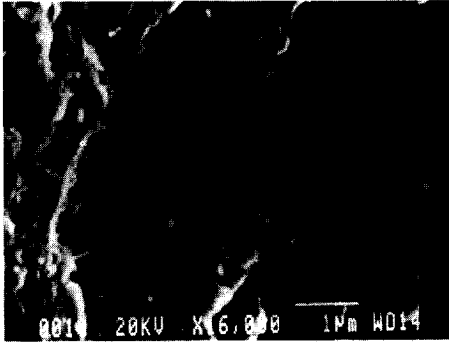
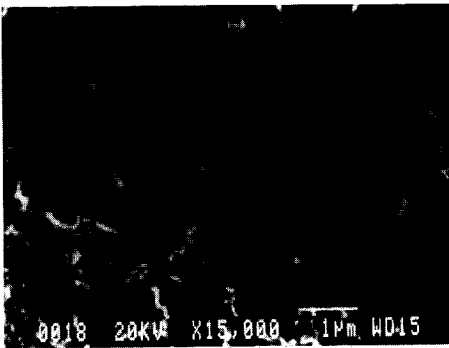


Fig. 9. SEM micrograph of undrawn blend of 5% HBH/PET at 260°C.



(a)



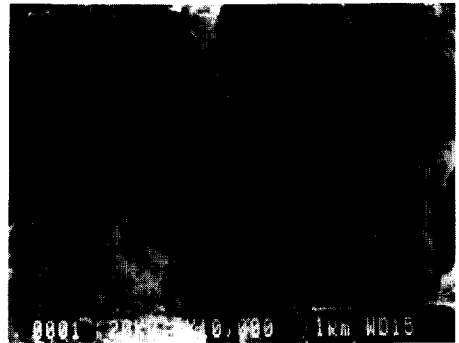
(b)

Fig. 10. SEM micrographs of undrawn blend of 10% HBH/PET at 260°C ((a) core and (b) skin).

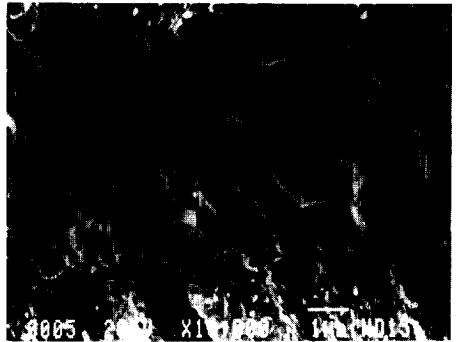
한 skin에서의 LCP 입자의 농도는 core 보다 더 많이 분포되어 있음을 관찰하였다.

Fig. 11(a), (b), (c)는 HBH 20% 블렌드 섬유

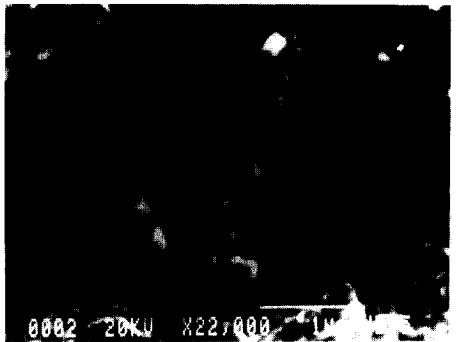
의 사진들로서 섬유의 core 부분에는 LCP 입자의 농도가 낮으며, skin 부분의 사진인 (b), (c)를 보면 LCP 입자들이 matrix로부터 타원체로 만들어져 있음을 볼 수 있다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 11. SEM micrographs of undrawn blend of 20% HBH/PET at 260°C. (a) core, (b) skin, and (c) skin.

결 론

본 연구과정에서 합성한 액정고분자인 HBH와 범용고분자인 PET로부터 준비된 블렌드의 여러가지 특성을 조사한 결론은 다음과 같다.

1. 합성된 중합체(HBH)는 녹는온도가 259.6℃인 nematic 액정 중합체였다.
2. 블렌드의 편광현미경 관찰 결과 HBH의 함량이 증가할수록 LCP의 domain size는 증가하였으며, HBH 50% 블렌드에서 macrophase separation 현상을 관찰하였다.
3. 블렌드내의 PET의 T_g 는 HBH 함량이 증가함에 따라 약간씩 낮아졌으며, T_m 은 HBH 함량이 20%까지는 증가하다가 50%에서 감소되었다.
4. 블렌드의 undrawn fiber내에서 액정고분자(HBH)의 domain은 약 0.03 μm 정도의 크기였으며, skin부분이 core부분보다 더 많은 양이 존재하였다.

감사의 글 : 본 연구는 한국학술진흥재단(1992)의 재정지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. J. Jackson, Jr. and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976).
2. D. G. Baird, *J. Rheol.*, **23**, 505 (1979).
3. K. G. Blizard and D. G. Baird, SPE 45th ANTEC, Conf. Proc., Boston, 311 (1986).
4. T. Chung, SPE 45th ANTEC Tech. Papers, **33**, 1404 (1987).
5. A. Isayev and M. J. Modic, *Polym. Compos.*, **8**, 158 (1987).
6. R. Ramanathan, K. G. Blizard, and D. G. Baird, SPE 45th ANTEC Tech. Papers, **33**, 1399 (1987).
7. E. G. Joseph, G. L. Wilkes, and D. G. Baird, "Polymer Liquid Crystals", A. Blunstein ed., p. 197, Plenum Press, N. Y., 1984.
8. P. Zhuang, T. Kyu, and J. L. White, *Poly. Eng. and Sci.*, **28**, 17 (1988).
9. G. V. Vinogradov, et al., *Intern. J. Polymeric Material*, **9**, 187 (1982).
10. F. N. Cogswell, B. P. Griffin, and J. B. Rose, U. S. patent 4,433,083 (1994).
11. F. N. Cogswell, B. P. Griffin, and J. B. Rose, U. S. patent 4,438,236 (1994).
12. E. G. Joseph, G. L. Wilkes, and D. G. Baird, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polym. Prepr.*, **25**, 94 (1984).
13. M. Kimura and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1697 (1984).
14. A. Siegmann, A. Dagan, and S. Kenig, *Polymer*, **26**, 1325 (1985).
15. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 6, 410 (1987).
16. K. G. Blizard and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653 (1987).
17. R. A. Weise, W. Huh, and L. Nicolais, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 684 (1987).
18. D. Acierno, E. Amendola, C. Carfagna, L. Nicolais, and R. Nobile, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, **153**, 533 (1987).
19. T. Chung, *Plast. Eng.*, **43**, 39 (1987).
20. S. G. James, A. M. Donald, and W. A. Macdonald, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, **153**, 491 (1987).
21. A. Kohli, N. Chung, and R. A. Weise, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 573 (1989).
22. M. R. Nobile, E. Amendola, L. Nicolais, D. Acierno, and C. Carfagna, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 244 (1989).
23. C. U. Ko and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci.*, **37**, 3063 (1989).
24. G. Crevecoeur and G. Groeninckx, *Poly. Eng. and Sci.*, **30**, 532 (1990).
25. R. J. Farris and B. W. Jo, U. S. patent 92/05670 (1993).
26. B. W. Jo, "High Performance Polymer", INSA-KOSEP Symposium, 28 (1991).
27. B. W. Jo, China-Korea Joint Polymer Symposium, 16 (1993).
28. Y. I. Jo, M. S. Thesis, Korea University, Seoul, Korea, 1991.
29. F. Higasi, T. Mashimo, and I. Takahashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 97 (1986).