

반복압출에 의한 LCP/PET 블렌드 조성에 따른 모폴로지 및 점탄성 거동 분석

최용석* · 전한용†

인하대학교 유기응용재료공학과, *인하대학교 대학원 섬유공학과
(2014년 10월 7일 접수, 2014년 11월 21일 수정, 2014년 12월 5일 채택)

Analysis of Morphology and Viscoelastic Behavior of LCP/PET Blends by Repeated Extrusion

Yong Seok Choi* and Han-Yong Jeon†

Department of Applied Organic Materials Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Department of Textile Engineering, Inha University Graduate School, Incheon 402-751, Korea

(Received October 7, 2014; Revised November 21, 2014; Accepted December 5, 2014)

초록: 모폴로지 분석을 통하여 반복압출에 의한 LCP(Vectra A950)와 PET 블렌드의 droplet 분산 상태를 확인하였다. 반복압출은 블렌드 조건별로 각각 2회, 3회 진행하였으며, 1회 압출 시료의 droplet 분산은 균일한 형태를 보였다. 하지만, 2회 및 3회 반복 압출 시료의 droplet 크기는 증가하였고 droplet이 시료의 중앙에 집중되는 현상을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 LCP/PET 블렌드의 상용성과 점탄성 거동에 기인한 것으로 생각된다. 끝으로 동일 방사조건에서 반복압출 LCP/PET 블렌드 chip을 방사하면 직경이 다른 섬유 제조가 가능할 것으로 생각된다.

Abstract: Droplet distribution of LCP(Vectra 950) and PET blend by repeated extrusion was examined through morphology analysis. Repeated extrusion was respectively proceeded twice and three times with blending condition and droplet distribution of only once extrusion sample showed uniform shape. However, droplet size of twice and three times extrusion samples increased and it was confirmed that droplets were concentrated on the center of specimens. It is thought that this phenomena were due to the compatibility and viscoelastic behavior of LCP/PET blend. Finally, it is thought that fiber manufacturing of different diameter is possible from spinning of repeated extrusion LCP/PET blended chip under same spinning condition.

Keywords: droplet, LCP(Vectra 950) and PET blending, repeated extrusion, miscibility, distribution.

서 론

섬유의 직경을 나노단위로 축소하여 나노섬유를 제조하는 방법이 각광을 받으며 생산성을 향상시키고 섬유의 직경을 효율적으로 작게할 수 있는 여러 가지 공정들에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 생산방식으로는 전기방사, 해도사를 이용한 나노섬유 등이 가장 널리 알려지고 활발한 연구가 진행되고 있다. 하지만, 각각의 방식들은 해결해야 할 문제들에 직면해 있는 것이 사실이다. 우선, 전기방사의 경우 섬유의 직경을 줄이는 것에 굉장히 유리하지만 생산량의 한계와 용매선택에 큰 어려움을 보이고 있다. 또한 해도사를 이용한 방법의 경우 고가의 방사노즐로 인한 생산비 증가와 방사노즐 제작의 한계로 섬유의 직경을 조절하는데 어려움을

안고 있다.^{1,3} 즉, 서로 섞이지 않는 두 가지 고분자를 블렌딩하면 droplet 형상을 나타내게 되며, 이러한 특성을 이용하여 생성된 droplet을 연신하는 방법을 사용한다면 특별한 노즐의 제작 없이도 용융방사를 통해 보다 적은 직경의 섬유를 생산하는 것이 가능하다.^{4,7}

이러한 방법을 이용하면 생산량과 용매선택에 문제가 있는 전기방사의 단점을 보완할 수 있고, 해도사 방사의 단점인 특별한 노즐의 제작이 필요하지 않으므로 노즐 제작으로 인한 생산비 증가를 줄일 수 있다. 그러나 이러한 공정을 진행하기 위해서는 droplet의 형태와 균일한 크기 분포 등을 고려해야만 한다.⁸⁻¹⁰ 따라서 본 연구에서는 LCP(Vectra A950/Ticona)와 PET(SD/Huvis)를 사용하여 droplet의 균일한 분포를 첨가제 없이 조성하기 위한 실험과정에서 반복압출을 통하여 droplet 형태학적 특성과 점탄성 거동을 분석한 다음 이로부터 동일한 압출조건에서 반복압출에 의한 섬유 직경을 변화시킬 수 있는 가능성을 확인했다.

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hyjeon@inha.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

실 험

압출조건. LCP(Vectra A950/Ticona)와 PET(SD/Huvis) 레진을 60 °C 오븐에서 24시간 건조 후 각 twin screw extruder (SM PLATEK)를 이용하여 70:30, 50:50 wt%로 반복 압출했다. 압출된 LCP/PET 시료를 컷팅하여 펠렛 형태로 제작한 후 다시 60 °C 오븐에서 24시간 건조하여 압출하는 과정을 반복하여 총 3번의 압출을 동일한 시료로 반복했다.

수지의 압력은 약 9~10 bar를 유지하고 압출되는 수지의 점도를 일정수준 이상으로 유지하기 위해 50:50 wt%의 압출 조건 온도를 70:30 wt%의 압출 조건 온도보다 낮게 설정하였다. LCP의 용융온도는 280 °C 이고 PET의 용융온도는 255 °C 이므로 더 높은 용융온도를 갖는 LCP가 충분히 용융될 수 있도록 수지의 온도는 290 °C 이상을 유지했다. Table 1~2에 나타난 온도는 수지의 최적 전단온도를 반복되는 실험을 통해 찾아 설정되었다. 50:50와 70:30 wt% 이외에 여러 비율의 블렌딩을 진행하였고 크기의 변화를 가장 크게 보인 비율과 LCP와 PET가 동일 비율일 경우를 비교하기 위해 위의 두 가지 비율을 선택하였다. 수지의 온도는 290~300 °C 수준을 유지하였고 압출된 시료는 컨베이어 벨트를 이용하여 공랭방식을 취했다.

이미지 분석. 이미지 분석은 압출되어 시료의 단면을 관찰하여 droplet의 형태, 분산, 크기 등을 관찰하기 위하여 계획되었다. LCP:PET 70:30와 50:50 wt%로 각각 총 3회씩 압출된 시료를 액체질소를 이용 급속 냉각한 후 절단하여 각각의 절단면을 SEM(S-340N/HITACH)을 통해 droplet의 크기와 분포상태, 위치 등의 이미지 분석을 진행했다. 70:30 wt%의 시료는 압출 횟수가 증가함에 따라 확연한 변화를 보였고, 50:50 wt%의 시료는 변화를 보이기는 했으나 그 정도가 70:30 wt% 시료보다는 적었다. 또한 3D measuring laser microscope(OLS4000/LEXT)를 이용하여 시료의 단면에 대한 공초점 분석을 진행했다. 우선적으로 약품처리를 하지 않은 시료를 분석하여 droplet의 크기와 높낮이 등을 확인한 후 시료를 24시간 동안 DMF용액에 침지시켜 약품처리 전과 같은 부분을 다시 이미지 분석하였다. DMF는 PET를 팽창시켜 부피의 변화를 주는 반면 LCP(Vectra A950)에는 영향을 주지 못하는 성질을 이용했다. 약품 처리 후 부피의 변화를 보이는 부분을 PET로 특정했다.

Hot Press를 이용한 필름제작. 각각의 비율로 총 3회씩 압출되어진 시료를 채취하여 각각 동일 조건에서 필름으로 제작하는 과정을 거쳤다. 각각의 시료를 절단하여 이미드 필름 위에 놓은 뒤 한 장의 이미드 필름을 덮어 hot press에 장착하였다. Hot press(QM900A/QMESYS)를 이용하였으며 270 °C 온도에서 10분간 preheat를 진행한 후 동일 온도에서 10분간 5.5 MPa의 압력을 가했다. 이후 액체상태의 시료를 약 4 °C 물에 넣어 급속하게 결정화시키는 방식을 사용하여 필름을 완성했다. 완성된 필름은 수분을 제거하기 위해 60 °C 오븐에서 24시간 건조 후 DMA 분석이 가능한 크기로 절단했다. 이렇게 제작된 샘플은 0.07 mm의 두께를 가지는 필름 형태로 이것은 DMA 분석을 진행하기 위한 시료로 사용했다.

점탄성 거동분석. 동일 시료를 반복하여 압출함에 따라 압출의 횟수가 점탄성 거동의 변화를 가져오는지를 확인하기 위하여 계획되었다. Modular compact rheometer 102(Anton Paar)를 이용하여 hot press로 제작한 LCP:PET 70:30, 50:50 wt% 샘플 필름을 shear strain:0.05%, pressing force: 10 N, oscillation:10 Hz, 50~100 °C, rate:1 °C/min의 조건으로 실험하여 tanδ 값을 분석했다.

결과 및 토론

Droplet 크기 및 분포. Figure 1에 LCP:PET 70:30 wt% 시료를 압출 횟수에 따라 SEM 이미지를 분석한 결과 한 번의 압출만 거친 시료는 droplet이 전면에 걸쳐 고르게 분포한 형상을 보이며 droplet의 크기는 평균 50 μm로 측정되었다. 하지만, 두 번 압출을 거친 시료의 단면은 droplet의 크기가 평균 100 μm 정도로 한 번 압출한 시료의 비해 크기가 크게 증가하였으며 시료 절단면의 중앙으로 모이는 현상이 관찰되었다. 중앙에 모인 droplet 주변으로 섬유상과 비슷한 모습의 돌출부위가 관찰되었고 이것은 LCP가 모여있는 부분이 특성상 깔끔하게 절단되지 않아 나온 현상이다. 세 번 압출을 거친 시료는 위에 설명한 현상들이 더 심화되어 droplet의 크기는 평균 150 μm 정도로 관찰되었으며 중앙으로 모이는 현상이 강해졌으나 droplet의 크기가 너무 증가함에 따라 구 형태를 잃어버리는 현상이 많이 일어나고 크기의 분포도 넓어져 균일한 크기의 droplet 형성이 어려워 졌다.

이러한 현상을 보이는 이유는 LCP와 PET가 immiscible한

Table 1. Temperature Condition of Extrusion Process LCP:PET 70:30 wt%

Heat section	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperature(°C)	245	250	275	275	280	280	280	280

Table 2. Temperature Condition of Extrusion Process LCP:PET 50:50 wt%

Heat section	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperature(°C)	245	250	255	265	265	265	265	265

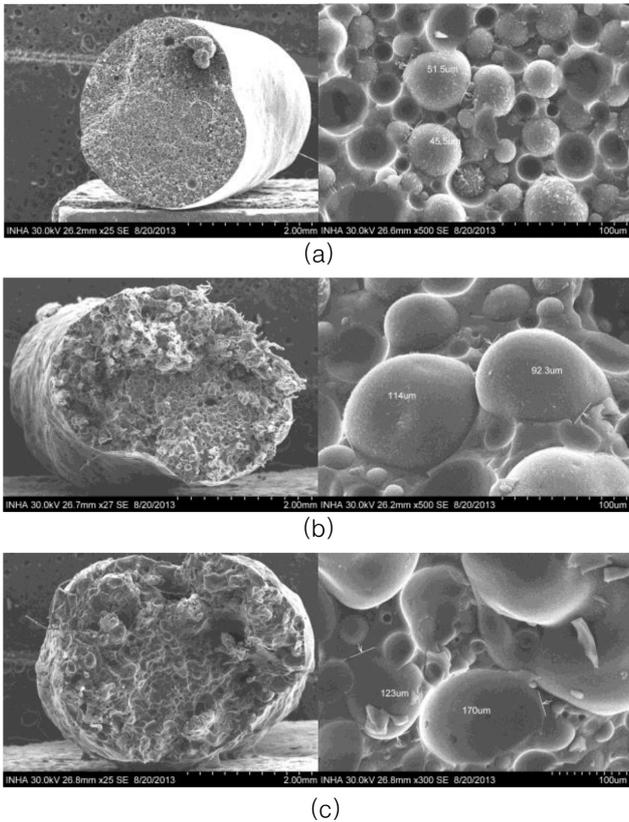


Figure 1. Morphology of the 70:30 blends: (a) once extruded blend; (b) twice extruded blend; (c) three times extruded blend sample.

성질을 보이기 때문에 용융이 반복될수록 각각의 성분끼리 모이고 다른 성분은 밀어내는 경향으로 인한 것이다. 또한 용융된 성분이 압출기를 지날 때 screw의 벽을 타고 LCP 성분이 배향을 하며 이동하여 PET는 중앙으로 모이고 LCP는 테두리로 모이는 현상이 관찰되었다.

Figure 2에 50:50 wt% 시료도 단면의 형태에 대한 분석을 진행한 결과 Figure 1에 나타난 70:30 wt% 시료의 비해 droplet의 크기가 크고 분포도 균일하게 된 것을 확인할 수 있다. 한 번 압출한 시료의 단면에서 관찰된 droplet의 크기는 평균적으로 약 10 μm의 크기를 보였으며 두 번 압출한 시료는 평균 15 μm, 세 번 압출한 시료는 평균 17 μm 정도로 70:30 wt% 시료에 비해 적은 비율이지만 증가하는 추세를 보이는 것으로 확인했다. SEM 이미지 분석결과 droplet 횡수가 증가함에 따라 시료의 비율에 상관없이 droplet의 크기가 증가하는 현상이 보이며 70:30 wt%에서 그 현상이 강하게 나타남을 확인할 수 있다. 이는 두 물질이 immiscible하기 때문에 droplet의 성분이 압출이 진행되는 과정에서 서로 합쳐져 일어나는 현상이다.

Droplet 형태학적 특성. 크기의 증가와 시료 증상으로 쏠림 현상을 확인한 droplet의 성분이 PET가 맞는지 확인하기

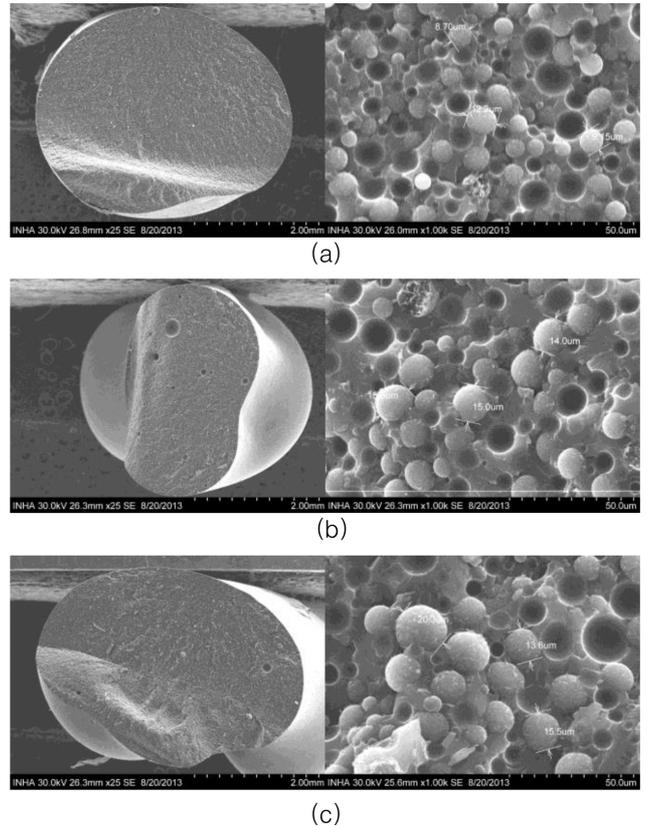


Figure 2. Morphology of the 50:50 blends: (a) once extruded blend; (b) twice extruded blend; (c) three times extruded blend sample.

위하여 3D이미지를 이용하여 분석을 진행했다. 이 때 50:50 wt% 시료의 경우 변화가 상대적으로 미미하고 중앙으로 쏠리는 현상도 나타나지 않아 70:30 wt% 시료만을 이용하여 분석을 진행했다. Figure 3에 시료의 단면을 3D이미지로 확인한 후 동일 시료를 24 °C DMF용액에 12시간 침지시켜 동일한 droplet의 크기를 관찰한 결과 Figure 4에서 나타난 바와 같이 부피가 팽창함을 확인하였고, 따라서 70:30 wt% 시료의 droplet은 PET의 성분임을 짐작할 수 있다. 이렇게 형성된 droplet은 후의 공정에 의해 인장되어 섬유 형태를 나타내므로 그 성분이 무엇인지 파악하는 것이 우선된다. 블렌드 시료를 인장하게 되면 내부에 포함된 droplet 역시 인장되어 초기에는 럭비공과 같은 형태를 나타내고, 그 이상으로 인장하면 섬유의 형태를 나타내게 된다. 이때 주변의 다른 droplet과 이어지게 된다면 연속된 섬유상을 얻을 수 있고, 그렇지 않을 경우 단섬유의 형태를 나타내게 된다. 따라서 droplet 간의 거리 또한 섬유형성에 중요한 인자라 판단된다.

Droplet 점탄성 거동. LCP와 PET의 경우 비슷한 분자구조를 가짐에도 불구하고 서로 immiscible한 특성을 보임은 널리 알려진 사실이다. 이러한 특성을 점탄성 거동 분석기기인 DMA를 이용 tanδ 그래프를 통하여 다시 한 번 확인하고 나

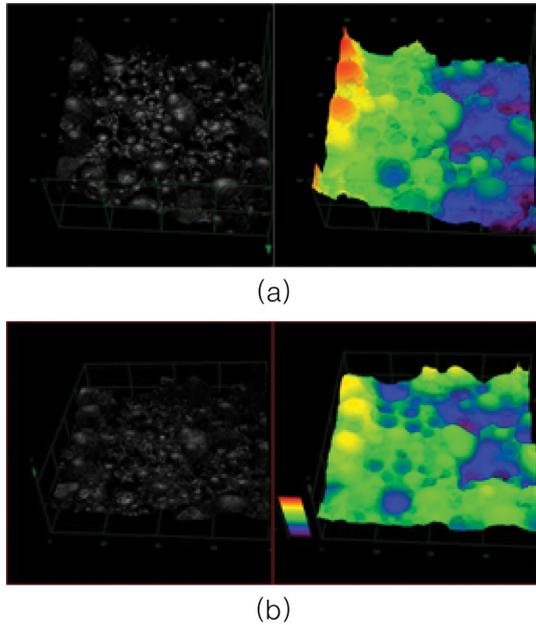


Figure 3. Morphology of the 70:30 twice extruded blend: (a) before DMF treatment; (b) after DMF treatment.

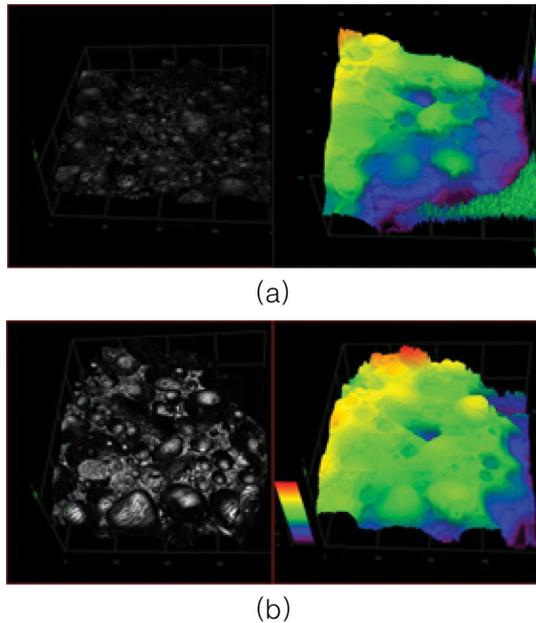


Figure 4. Morphology of the 70:30 three extruded blend: (a) before DMF treatment; (b) after DMF treatment.

아가서 반복압출을 했을 시 열적특성의 변화를 보이는가를 확인했다. Figure 5와 6에서 확인할 수 있듯이 hot press를 이용하여 제작한 DMA 분석용 필름에서는 LCP와 PET의 비율이 유지되지 못한다. 이는 시료가 용융되어 액체 상태에서 압을 가하여 누르는 과정에서 LCP와 PET의 점도 차이에 의해 나타난다. 설정된 온도가 PET의 용융온도보다 높은 조건

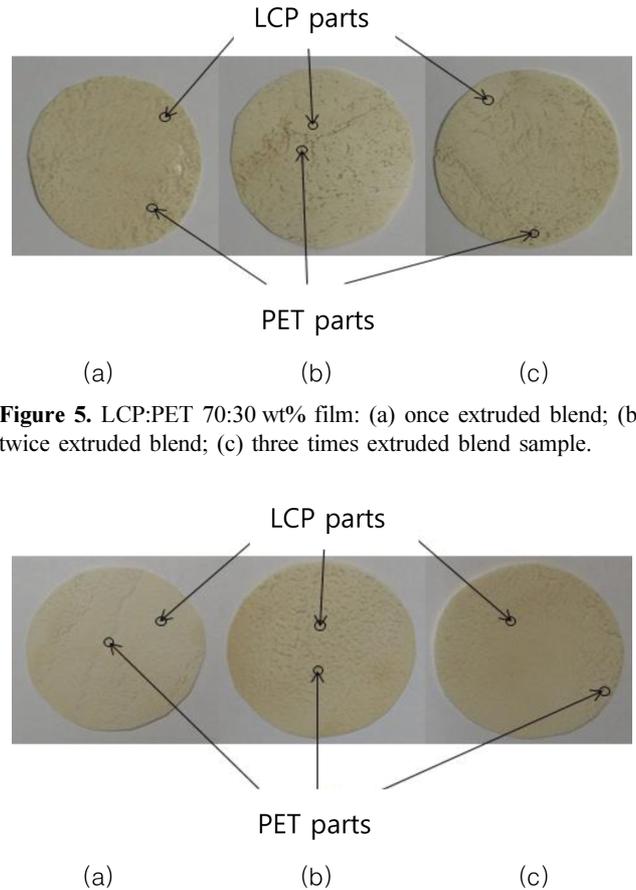


Figure 5. LCP:PET 70:30 wt% film: (a) once extruded blend; (b) twice extruded blend; (c) three times extruded blend sample.

Figure 6. LCP:PET 50:50 wt% film: (a) once extruded blend; (b) twice extruded blend; (c) three times extruded blend sample.

이고 LCP의 경우 분자의 배열방향으로의 점도는 매우 낮지만 그와 수직한 방향으로로는 상대적으로 흐름에 방해를 받는다. 결과적으로 핫프레스를 이용하여 필름을 제작하면 PET 성분이 LCP 성분보다 넓게 퍼지게 된다. 따라서 제작된 필름의 일부만을 채취하여 제작된 DMA 분석용 시료는 기존의 질량비를 유지하기 어렵다. 그러므로 이러한 샘플로 진행한 분석에서 피크의 높이나 폭에 대한 해석은 무의미하다고 생각되어 피크가 나타나는 위치온도에 대한 분석만 진행했다.

Figure 7과 8에서 LCP:PET의 50:50와 70:30 wt% 비율의 시료 모두 75 °C 부근과 80 °C 부근에서 피크가 보임을 통해 두 물질이 immiscible함을 알 수 있다. 압출을 반복하여 동일한 시료를 총 3회 압출하는 과정에서 각각의 시료들이 압출 횟수에 따라 T_g 가 영향을 받는가를 분석한 결과 압출 횟수에 상관없이 동일한 온도영역에서 T_g 를 나타내므로 이는 영향을 받지 않은 것으로 판단된다. T_g 가 변화하게 되면 이는 기본적으로 반복압출이 물질의 화학적 특성을 변화시킨다는 의미이다. 하지만, 분석결과 T_g 에는 영향을 주지 않는 것으로 나타나므로 반복압출을 하게 되면 재료의 물리적 특성이 일부 저하되는 현상은 일어날 수 있으나 화학적 특성 즉, 재료의

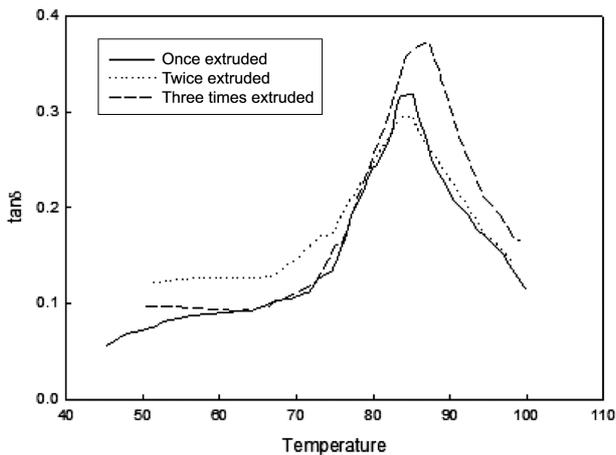


Figure 7. $\tan\delta$ of 70:30 blend.

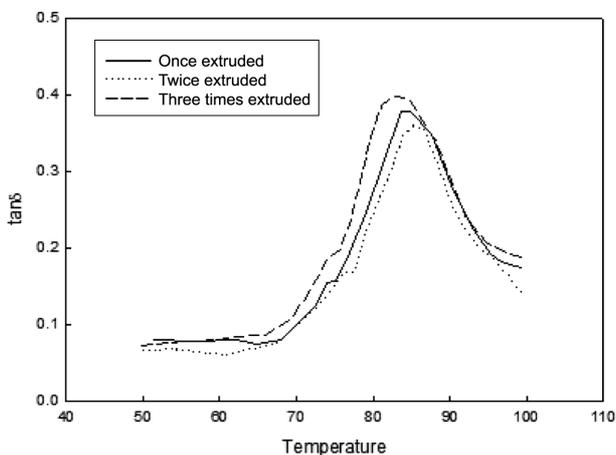


Figure 8. $\tan\delta$ of 50:50 blend.

분자구조의 변화는 일어나지 않는다고 판단할 수 있다. 따라서 반복압출을 통해 얻어진 섬유제품의 화학적 특성은 기존의 재료가 갖고 있는 특성과 같을 것으로 기대할 수 있다. 또한 반복압출이 두 물질간의 miscibility에는 영향을 주지 않는다는 근거로 사용될 수 있다.

이상의 결과로부터 초기 압출 조건을 변화시키면 droplet의 직경을 어느 정도 조절할 수 있지만 반복압출을 하는 경우 그 크기가 큰 폭으로 변화하기 때문에 압출 횟수를 조절된 상태의 chip을 방사에 이용하면 동일 공정온도와 속도, 인장 조건에서 여러 직경의 섬유를 생산하는 것이 가능할 것이다.

결 론

두 물질이 immiscible하기 때문에 droplet이 형성되며 압출 횟수가 증가함에 따라 크기가 커지는 현상이 발생한다. 이는 용융상태에서 각각의 물질이 주변에 있는 동일한 물질과 합

쳐져 발생하는 현상으로 LCP와 PET간에는 섞이지 않으려는 성질이 있기 때문이다. 또한, 70:30 wt%의 경우 압출을 반복함에 따라 droplet이 증상으로 모이는 현상이 보여지고 이는 두 물질간의 점도차이와 섞이지 않으려는 성질로 인해 위치의 분리가 일어나는 것이다. 이러한 droplet의 거동 연구를 통해 droplet의 크기와 위치 변화를 이용하여 droplet을 섬유화하는 공정에 적용하게 된다면 동일 공정 조건 속에서 압출 횟수에 따라 제공되는 레진에 의해 다양한 직경을 같은 섬유를 제작하는 것이 가능하다. 이것은 공정상의 변화 없이 투입되는 레진의 변화만으로도 다양한 제품을 생산하는 것이 가능하므로 공정상의 이점이 있다고 판단된다. 실험 결과에 따르면 droplet을 섬유화 해야 하므로 우선적으로 droplet을 형성해야 한다. 그러기 위해서는 두 물질이 서로 섞이지 않는 immiscible한 특성을 가져야 하고, 비슷한 용융점을 갖는 물질이어야 한다. 물질간의 용융온도의 차이가 크다면 더 낮은 용융점을 갖는 물질의 경우 공정상에서 열에 의한 손상을 입을 수 있으므로 이 부분을 고려해야 한다. 이렇게 droplet을 연신하여 섬유상을 형성한 시료에서 보강의 효과를 보기 위해서는 섬유상의 물질과의 계면 특성이 우수해야 한다. 또한 인장 과정에서 droplet이 break up하여 더 작은 droplet을 형성하는 현상을 고려하여 droplet의 분리가 일어나지 않고 인장할 수 있는 조건을 찾는 것이 중요하다. 덧붙여 압출을 반복하는 방식을 이용하면 별도의 첨가제 없이도 droplet의 크기를 변화시킬 수 있으므로 압출 횟수 별로 다양한 레진을 생산하고, 이렇게 생산된 레진을 이용하여 동일 공정에서 제품을 생산하게 되면 다양한 제품의 생산이 가능하다. 이렇게 생산된 제품은 공정의 변화도 필요하지 않고 별도의 첨가제도 들어가지 않으므로 공정상의 이점과 첨가제에 따른 영향 등에 이점이 있을 것이라 생각한다.

참 고 문 헌

1. L. H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*, 4th Edition, Wiley-Interscience, Hoboken, 2006.
2. D. B. Kim and J. H. Park, *Korean Ist. Elect. Eng.*, **52**, 33 (2003).
3. H. J. Lee, H. Y. Lee, E. J. Park, Y. J. Choi, and S. D. Kim, *Textile Coloration and Finishing*, **22**, 325 (2010).
4. C. H. Song and A. I. Isayev, *Polymer*, **42**, 2611 (2001).
5. W. N. Kim and M. M. Denn, *J. Rheology*, **36**, 1477 (1992).
6. W. G. Perkins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 329 (1991).
7. D. Wang, G. Sun, and B.-S. Chiou, *Macromol. Mater. Eng.*, **292**, 407 (2007).
8. P. Magagnini, *J. Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1244 (1996).
9. E. D. Seo, *J. Korean Soc. Dye. Finish.*, **16**, 55 (2004).
10. K. Nakayama, *J. Mater. Sci.*, **36**, 3207 (2001).