

액정 폴리에스테르와 Poly(butylene terephthalate)의 복합재료 연구

방 문 수 · 최 재 곤^{†*} · 최 향 회^{**}

천안공업전문대학 공업화학과, *조선대학교 고분자공학과, **조선대학교 화학공학과

(1996년 1월 22일 접수)

The Composites Based on Poly(butylene terephthalate) and a Liquid Crystalline Polyester

Moon-Soo Bang, Jae-Kon Choi^{†*}, and Hyung-Hee Choi^{**}

Dept. of Industrial Chemistry, Cheonan National Junior Tech. College, Cheonan City 330-240, Korea

*Dept. of Polymer Science & Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

**Dept. of Chemical Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(Received January 22, 1996)

요약: 분자 복합재료에 대한 개념을 응용하기 위해 액정고분자/엔지니어링 플라스틱 (PBT) 블렌드를 만들어 이들의 열적 성질과 모폴로지 그리고 기계적 성질을 조사하였다. 블렌드는 가공온도에서 거대상 분리 현상이나 열분해는 일어나지 않았으나 가공온도보다 높은 온도에서는 거대상 분리 현상이 일어났다. 블렌드의 결정화 거동은 DSC에 의한 등온 결정화 방법에 의해 조사되었고, 이로부터 Avrami식을 이용하여 결정화 속도 및 결정성장 메커니즘에 대한 정보를 얻었다. 또한, 블렌드로부터 제조된 압출물을 액체질소내에서 절단하여 전자현미경을 이용하여 단면의 모폴로지를 관찰하였으며, 그 결과 액정 domain은 0.1 μm 에서 0.3 μm 의 크기로 균일하게 분포되었음을 확인하였다. 매트릭스 고분자내에서의 LCP domain은, 압출물 중앙에서는 타원형의 모양을, 표면에서는 가늘게 배향된 섬유 모양을 보였으며, 매트릭스와 LCP 사이의 계면 접착력은 그다지 좋지 않음을 보여 주었다. 블렌드 압출물의 인장강도와 초기 탄성율은 LCP 20%일때 최대값인 63 MPa과 2.40 GPa을 나타내었다.

ABSTRACT: Blends of liquid crystalline polymer and engineering plastic, PBT, were prepared for the application of molecular composite concept. Thermal, morphological and mechanical properties were examined by differential scanning calorimetry, optical microscopy, scanning electron microscopy and tensile test. In the blends, liquid crystalline phase did not reveal any significant macrophase separation and thermal degradation under the temperature of processing condition, but macrophase separation was observed at higher temperature. Crystallization kinetics of the blends were investigated by the isothermal DSC method. The Avrami analyses were applied to obtain the information on the crystal growth geometry and factors controlling the rate of crystallization. By scanning electron micrographs of cryogenic fracture surfaces of extruded fibers, the LCP domains were found to be finely and uniformly dispersed in 0.1 to 0.3 μm size. Interfacial adhesion between the LCP and matrix polymer was rather poor. Under certain condition LCP formed a fiber structure in the thermoplastic matrix, with thin oriented LCP fibrils in the skin region and spherical or ellipsoidal LCP domains in the core. Tensile strength and modulus of the blend fiber containing 20% LCP measured at room temperature were 63 MPa and 2.40 GPa, respectively, which are relatively higher than those of pure PBT.

Keywords: liquid crystalline, in-situ composite, spinning.

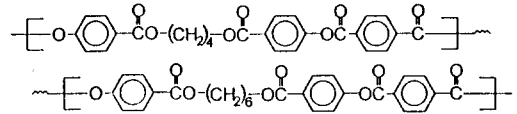
서 론

오늘날 많은 연구자들이 엔지니어링 플라스틱 (EP)의 기계적 성질을 향상시키기 위한 방법으로 thermotropic liquid crystalline polymers (TLCPs)와의 블렌드를 통한 복합재료 연구에 많은 관심을 기울이고 있다.¹⁻⁷ 그 이유는 TLCPs의 낮은 용융점성도와 높은 배향성으로 인한 쉬운 가공성뿐만 아니라 기존의 가공장치를 그대로 이용할 수 있으므로 경비를 절감할 수 있고 느린 완화시간은 TLCPs와 함께 가공된 등방성 고분자 역시 높은 배향성을 갖는 TLCPs와 함께 냉각고화되므로써 TLCP의 매트릭스 고분자에 대한 강화제 역할로 인하여 재료의 축방향으로의 기계적 성질을 크게 향상시킬 수 있기 때문이다.⁸⁻¹³

TLCP/EP 블렌드계에서 소위 in-situ 복합재료를 만들어서 이들의 기계적 성질을 향상시키기 위해서는 매트릭스에서 LCP영역의 fibrillation이 중요하지만 더욱 중요한 것은 강화제와 매트릭스 고분자의 계면 접착력이다. 대부분의 블렌드계에서 기계적인 성질이 각각의 구성 성분의 것보다 더 취약해지는 이유는 대부분 블렌드 각 성분들간의 접착력이 약하거나 없기 때문이다. TLCP/EP 블렌드계에서 관찰되는 sheath-core 모폴로지는 구성성분들간의 접착력이 약하기 때문에 나타나는 현상으로서 LCP fibril의 주위에 생긴 open-ring과 매트릭스로부터 돌출된 fibril이나 이들이 빠져나간 빈 hole의 관찰로부터 확인할 수 있으며, 이러한 현상이 관찰되는 블렌드계에서의 기계적 성질의 향상은 기대하기가 어렵다. 이때문에 상호 접착력이 우수한 블렌드계를 얻기 위한 방법이 연구되어 오고있는데, 지금까지 많이 이용되어 온 방법은 매트릭스 고분자의 구조를 포함하고 있는 LC 블럭/그래프트 공중합체,¹⁴ 혹은 매트릭스 고분자와 유사한 구조를 갖는 고분자를 합성하여 이를 등방성 고분자와 블렌드하는 방법이다.^{13,15} 이 외에 두 성분의 상용성 증진을 위한 상용화제를 개발하여 혼합하는 연구도 진행되고 있다.¹⁶⁻¹⁸ 그리고 최근에는

mesogenic unit에 유연한 긴 결사슬을 갖는 LCP를 합성하여 블렌드함으로써 LCP 결사슬이 일종의 용매와 같이 작용을 하여 매트릭스 고분자와의 계면 접착력을 향상시키는 방법^{15,19} 등이 연구되고 있다. 그러나 대부분의 연구가 상업화된 TLCP를 사용하여 되는 제한성 때문에 TLCP의 구조변화에 대한 블렌드 특성을 조사하는 연구는 별로 많지 않다.

본 연구에서는 매트릭스 고분자인 PBT와 구조가 매우 유사하면서 액정성이 뚜렷한 아래구조의 열방성 액정 중합체를 합성하여 범용 열가소성 플라스틱인 PBT와의 블렌드를 만들어 이들로부터 in-situ 복합재료의 가능성을 검토하였다.



LCP STRUCTURE

실 험

LCP의 합성. 단위체인 1,4-bis(*p*-hydroxybenzoyl)butane과 1,6-bis(*p*-hydroxybenzoyl)hexane은 C. Ober 등의²⁰ 방법에 의해 합성하였고, 이들을 1-chloronaphthalene 용매하에서 terephthaloyl chloride와 200 °C에서 30시간 동안 질소기류하에서 반응시켰다. 반응 혼합물은 메탄올에 침전시켜 뜨거운 메탄올로 수회 세척한 후 진공 건조기에서 80 °C에서 48시간 동안 건조시켰다.²¹

LCP와 PBT와의 용액 블렌딩. 본 실험에서는 열가소성 고분자 수지인 PBT를 매트릭스로 하고 합성된 semi-rigid한 TLCP를 inclusion으로 하는 복합체를 만들기 위하여 LCP가 매트릭스 고분자인 PBT 내에 1, 5, 10, 20, 50%의 조성을 갖도록 다음과 같은 방법으로 용액 블렌딩하였다.

잘 건조된 PBT와 LCP의 혼합물에 trifluoroacetic acid 용매를 가하고 이 혼합물이 용액내에서 5 wt%

이하가 되도록 실온에서 교반, 용해시킨 후 이 용액을 메탄올에 한 방울씩 떨어뜨려 침전을 생성시켰다. 생성된 침전물을 뜨거운 메탄올과 증류수로 수회 세척한 후 110 °C의 진공건조기에서 48시간 동안 건조시켰다.

블렌드의 특성조사. 블렌드의 열분석에 Mettler DSC-30 열분석기를 사용하였으며 질소기류하에서 가열 및 냉각속도를 10 °C/min으로 하여 측정하였다. Table 1에 보여준 데이터에서 T_g 를 제외한 데이터는 1차 가열 및 냉각곡선으로부터 얻어진 값으로서 열곡선의 피크에 해당하는 값을 실었다. 또한, 블렌드내의 액정고분자의 분산상태를 관찰하기 위하여 편광현미경을 사용하였다. 적당량의 시료를 slide glass 위에 놓고 cover glass를 덮은 후 Mettler FP-52 가열판에 끼워 넣고 230-250 °C에서 시료의 optical texture 및 상분리 현상 등을 관찰하여 부착된 카메라로 이들의 변화를 촬영하였다.

블렌드의 결정화 거동은 시료를 DSC내에서 280 °C로 가열하여 3분간 방치한 후 240 °C로 급냉하여 가열판 내부의 온도를 안정화시킨 다음 50 °C/min의 냉각속도로 결정화 온도까지 냉각하여 용융된 시료를 등은 결정화시켰다. 시료 량에 대한 결정화 메카니즘의 영향을 줄이기 위하여 이때 사용된 모든 시료는 10.50 ± 0.02 mg을 정확히 칭량하여 측정하였으며 각 온도마다 열이력에 의한 영향을 없애기 위하여 새로운 시료를 사용하였다. 이렇게 얻어진 등은 결정화 곡선을 이용하여, 시간에 대한 결정화 분율을 Avrami식에²² 적용시켜 Avrami 지수, n , 결정화 속도상수, Z 및 결정화 반감기, $t_{1/2}$ 를 얻었다.

제조된 복합재료의 기계적인 성질과 모폴로지를 알아보기 위하여 블렌드 압출물을 만들었으며, 제조방법은, 진공건조기에서 잘 건조된 시료를 Carver사의 Laboratory Press를 이용하여 215 °C의 온도에서 3000 Kg/cm²의 압력을 가하여 기포가 없도록 pellet을 만들고, 이를 245 °C의 capillary rheometer (Instron 3211)에 넣고 4-5분 동안 체류시킨 후 압출시켰으며 압출된 mono-filament를 take-up machine으로 draw ratio를 조절하면서 원하는 압출물 시료를 얻었다. 이때 cross head speed는 5 mm/min으로 하였으며 capillary die는 aspect ratio (L/D) 40 ($D=0.6$ mm)의 것을 사용하였다. 압출시

Table 1. Properties of LCP and PBT

polymers	T_g	T_m	T_i	η_{inh}^b (dL/g)	M_w	L.C.prop.
TLCP	47.0	225.3	343.2	0.64	-	nematic
PBT ^a	33.1	233.0	-	0.67	33000	-

^a AKZO Company.

^b Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.1 g/dL in phenol/*p*-chlorophenol/1,1,2,2-tetrachloroethane = (25/40/35(w/w/w)) at 40 °C.

draw ratio의 결정은 다이 팽창을 무시하고 다이와 압출물의 직경비로 결정하였으며, 이때의 압출물 직경은 광학현미경으로 측정하였다. 이렇게 만들어진 복합재료 압출물의 모폴로지 관찰은 take-up machine으로부터 얻은 압출물을 액체질소 중에 넣어 충분히 열적 평형이 일어나도록 방치한 후 snapping하여 얻은 절단면의 표면을 gold sputtering시킨 후 JEOL JSM-840A SEM을 사용하여 하였는데, 이때 전자가속전압은 25 kV로 하였다.

블렌드 압출물의 기계적인 성질을 위한 측정은 인장시험에 의하였으며, Instron Mechanical Test (Instron 3210)에서 cross head speed는 10 mm/min, gauge length는 5 cm로 하였으며 10개의 동일 시편을 시험하여 평균치를 취하였다.

결과 및 고찰

블렌드의 열적 성질 및 결정화 거동. 본 실험을 위해 합성된 LCP와 PBT의 기본적인 성질을 Table 1에 나타내었다. 그리고 Table 2에 LCP, PBT 그리고 블렌드의 열적 성질을 나타내었다. 블렌드의 T_g 값은 35.1 °C에서 37.1 °C로 LCP 함량에 따라 큰 영향이 없음을 보여주었는데, 순수한 PBT와 LCP의 T_g 값이 14 °C 정도의 작은 차이를 갖기 때문에 T_g 값으로부터 이들 블렌드계의 섞임성 여부를 결정한다는 것은 어렵다. 녹는점은 순수한 PBT가 233.3 °C이며, 블렌드의 경우는 LCP의 함량에 따라 225-228 °C로서 순수한 PBT보다 낮은 값을 보여주었다.

Fig. 1의 DSC 냉각곡선에 의하면 블렌드내의 PBT결정화 곡선이 순수한 PBT보다 폭이 더 좁은 모양을 보여줌으로써 블렌드의 결정화 속도가 더 크음을 나타내고 있으며, 블렌드내 PBT의 결정화 온도는 LCP 1%일 때 183.5 °C로 가장 높았고 LCP 함

Table 2. Thermal Properties of LCP/PBT Blends as a Function of LCP(%)

LCP (%)	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
0	33.1	233.3	45.7	169.4	43.5
1	37.1	226.7	50.2	183.5	44.0
5	35.8	228.5	43.4	179.0	37.1
10	36.1	228.2	42.3	176.0	36.9
20	35.6	22.8.2	38.4	175.2	30.1
50	35.1	224.9	29.6	176.4	21.7
100	47.0	225.3	13.9	143.6	7.2

Table 3. Crystallization Kinetic Parameters of PBT in LCP/PBT Blends

LCP (%)	T_c (°C)	$t_{1/2}$ (min)	n	Z (min ⁻¹)
0	191	4.87	2.04	2.74×10^{-2}
	194	7.63	2.00	1.19×10^{-2}
	197	12.80	2.14	2.94×10^{-3}
1	194	1.18	2.11	4.88×10^{-1}
	197	2.39	1.98	1.23×10^{-1}
	200	6.15	1.98	1.87×10^{-2}
5	194	2.58	2.09	9.56×10^{-2}
	197	6.13	1.95	2.02×10^{-2}
	200	11.03	2.00	5.70×10^{-3}
10	194	3.57	1.99	5.51×10^{-2}
	197	6.63	1.96	1.73×10^{-2}
	200	14.50	2.07	2.74×10^{-3}
20	194	4.24	2.15	3.05×10^{-2}
	197	7.09	2.03	1.29×10^{-2}
	200	14.68	1.97	3.49×10^{-3}
50	194	2.37	2.06	1.17×10^{-1}
	197	4.45	2.05	3.25×10^{-2}
	200	10.79	2.13	4.37×10^{-3}
100	162	0.99	2.00	7.14×10^{-1}
	164	1.67	2.09	2.38×10^{-1}
	166	2.91	2.10	7.33×10^{-2}

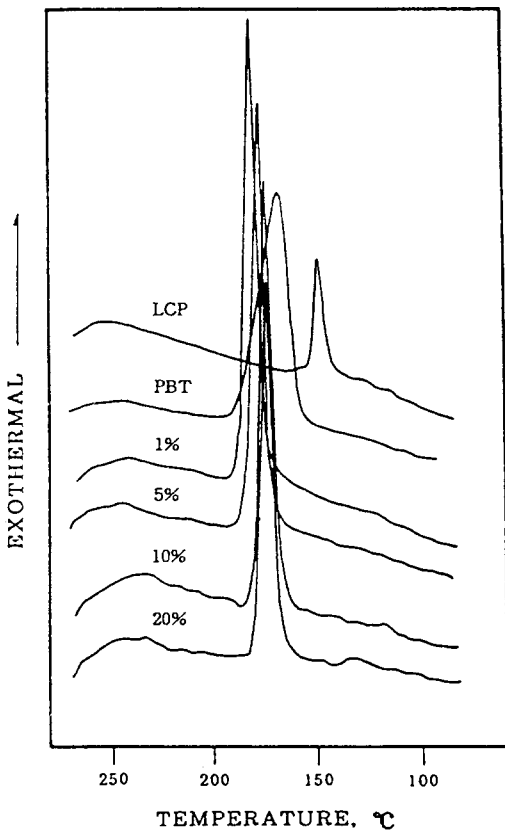


Figure 1. DSC thermograms of LCP, PBT and LCP/PBT blends at a cooling rate of 10 °C/min.

량이 증가할수록 점차 낮은 온도에서 나타났으며 모든 블렌드의 결정화 온도가 순수한 PBT의 결정화 온도인 169.4 °C보다 높은 값을 나타냄으로써 LCP가 PBT의 결정화를 촉진시켰음을 알 수 있다. 이차

람 관찰된 PBT 결정화 거동이 LCP의 결정화 거동에도 영향을 받았을 것으로 생각된다.

Table 2에 의하면 LCP 1% 블렌드 만이 순수한 PBT ΔH 값보다 더 큰 값을 가짐으로써, 블렌드내에서 LCP가 조핵제로서의 역할을 충분히 하는 함량은 대략 5% 이하일 것으로 생각된다.

Table 3은 결정화 온도에 따른 LCP/PBT 블렌드의 등온결정화 동력학 데이터를 보여주는데, LCP함량이 20%까지는 LCP의 함량이 증가함에 따라 결정화 속도 ($t_{1/2}$)는 느려지며, LCP 50%에서는 다시 빨라졌음을 보여주고 있다. LCP 20%가 함유된 블렌드내에서는 뒷 절의 편광현미경 사진 Fig. 3에서 보여주듯이 결정화 온도가 더 낮은 LCP가 균일하게 분포되어 있기 때문에 PBT 분자사슬의 결정핵으로의 이동을 어렵게 하여 결정생성이 느려지며, LCP 50%에서는 macrophase separation 현상이 일어나 PBT rich domain에서의 결정화를 방해하는 LCP의 양이 적기 때문에 결정화 속도가 증가하는 것으로 생



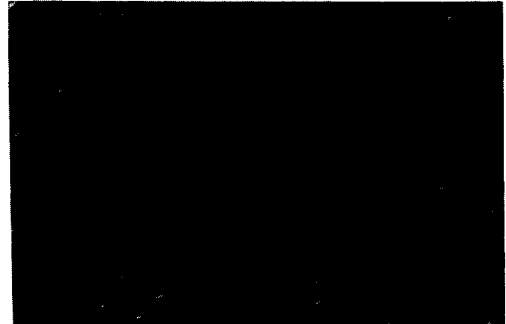
Figure 2. Photomicrograph of LCP taken at 260°C (Magnification 200×).

각된다. 또한, Avrami지수, n 값은 1.96에서 2.37의 값으로 결정화가 일차원적으로 성장함을 보여주고 있다.

편광현미경 관찰. 본 연구를 위해 합성된 LCP는 thread-like schlieren구조를 보여주는 네마틱 액정 중합체임을 확인할 수 있었다(Fig. 2). 이 중합체는 hot-stage상에서 185 °C부터 약한 복굴절 현상을 보이기 시작하여 210 °C에서 확실한 복굴절 현상을 나타냈으며, 281 °C에서 schlieren구조를 보이며 흐름이 발생되었다. 액정상은 hot-stage상에서 300 °C까지 유지 되었으며 그 이상의 온도에서는 Fischer-John's 녹는점 측정기상에서 stir-opalescence의 관찰로 액정성을 관찰하였고 약 340 °C에서 stir-opalescence가 약해지면서 동시에 일부 분해됨을 확인하였다. Fig. 3(a), (b), (c), (d)는 10, 20, 50% LCP/PBT블렌드의 250 °C에서 관찰한 편광현미경 사진으로서 액정 domain의 크기와 양이 LCP함량에 비례하여 증가되었으며 20%일때는 액정 domain의 크기가 현저히 큼이 확인되었고 50%일때는 시료 전면이 액정상으로 확인되었다. 그러나 시료의 바깥쪽 부분으로 용융된 PBT가 흘러나오는 것이 관찰되었다. 이는 현미경상에서 관찰되는 수직방향에서는 균일하나 시료의 평면은 실제로 두층을 만들어 거대상 분리 현상이 일어났음을 의미한다.

모폴로지. 여러 조성의 LCP를 함유하는 블렌드 압출물의 모폴로지는 액체질소 속에서 파단된 압출물의 단면을 전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

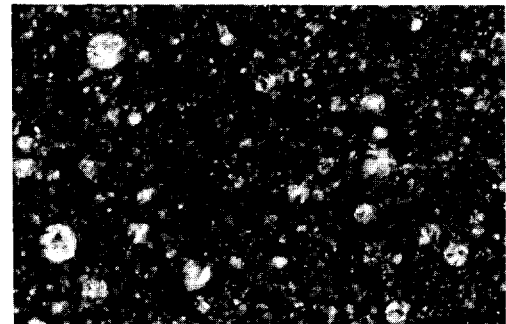
Fig. 4(a)는 5% LCP/PBT의 undrawn



(a)



(b)



(c)

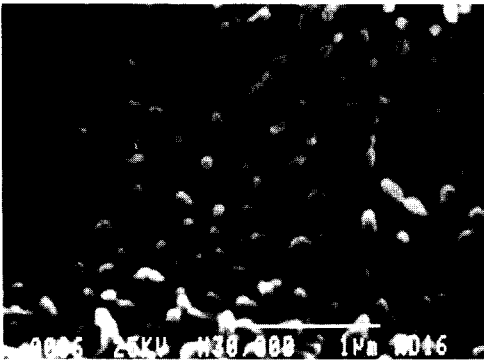


(d)

Figure 3. Photomicrographs of the LCP/PBT blends 10% (a), 20% (b), 50% inner (c), and outer (d).



(a)



(b)



(c)

Figure 4. SEM micrographs of (a) 5% LCP undrawn extrudate, (b) 10% and (c) 20% drawn extrudate (DR=3) at 245°C.

extrudate의 SEM 사진으로서 LCP domain이 구형 혹은 타원형의 모양으로 분포되어 있는 두개의 상을 나타내고 있으며 분산상의 크기는 약 0.3 μm 이하임을 보여주고 있다. 그리고 이들 LCP domain들은

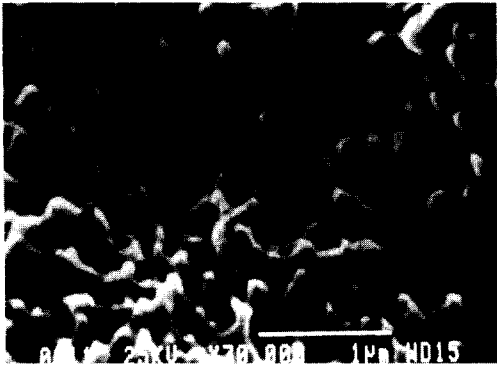
블렌드 압출물 단면상에 대체적으로 균일하게 분포되어 있었으며, 일부는 한쪽으로 몰려있음이 관찰되었는데 이는 압출물을 가공할 때 가공온도와 시료의 barrel내의 체류시간에 의한 이들의 점도차나 밀도차 때문에 생기는 상분리 현상으로 생각된다.

Fig. 4(b), (c)는 draw ratio가 3인 LCP 10%, 20% 압출물들의 사진으로 매트릭스내에 골고루 분포되어 있는 분산상인 LCP domain을 관찰할 수 있었고, 이들은 undrawn extrudate보다 더 길어진 타원형이나 굵은 섬유상으로 되어 있다. Draw ratio가 증가함에 따라 LCP domain의 크기가 감소되는 LCP를 포함하는 블렌드 모폴로지는 Ramanathan 등과¹² 이외의 많은 연구진들에 의한 보고에서와 일치하였다. 또, 이들 분산된 액정상은 매트릭스와의 계면 접착력이 그다지 좋지 않음을 보여주고 있는데, 이는 타원형 혹은 굵은 섬유상의 액정고분자가 PBT 절단면으로부터 빠져나와 있거나 이들이 빠져나간 부분에서 구멍이 관찰됨으로써 알 수 있다. 이로써 모든 블렌드에서 자체강화를 할 정도의 fibrillation이나 계면 접착력이 만족스럽지 못함을 알 수 있었는데, 이러한 결과는 Table 4에서 보여진 것처럼 블렌드 압출물의 기계적 성질이 매트릭스 고분자에 비하여 크게 증가하지 못한 이유 중의 하나로 생각된다.

Fig. 5(a), (b)는 draw ratio가 4인 LCP 20%의 core 부분과 skin 부분의 모폴로지로서 skin 부분이 훨씬 큰 fibrillation을 보여주고 있는데, skin 영역의 fibril은 wall shear stress에 의한 결과로 생각되며, Joseph 등에¹⁵ 의해서도 보고된 바 있다. 그러나 본 실험에서는 L/D 값이 너무 큰 die를 사용한 까닭에 fibrillation의 발달이 그다지 좋지 않음을 보여주고 있다. Bentley 등은²³ 뉴-튼유체의 simple shear와 extensional 흐름에서 고분자 입자의 fibril 형성은 용융체의 흐름의 종류, 점도, 표면장력, 입자의 초기 크기에 크게 의존함을 연구, 보고하였다.

일반적으로 블렌드계에서 fibrillation이 어려워지는 이유는 변형에 대하여 표면장력이 커짐으로써 섬유상의 신장이 어렵게 되거나, inclusion/matrix의 점도비가 커질수록 inclusion은 매트릭스내에 구형이나 타원형의 형태로 존재하게 되기 때문이다.

Fig. 5(b)에 보여준 사진을 관찰해보면 액정 domain으로부터 만들어진 fibril은 아래쪽은 굵고 위로



(a)



(b)

Figure 5. SEM micrographs of (a) core and (b) skin region in 20% LCP drawn fibers (DR=4) at 245 °C.

갈수록 가늘어짐을 볼 수 있는데, 이는 블렌드의 용융체가 다이를 통하여 방사될 때 flow rate 혹은 take-up 속도에 의하여 파괴되었음을 알 수 있는데, Vinogradov 등에²⁴ 의하면 fibril의 생성을 위해서는 다이가 필요하며 fibril의 상태는 다이의 L/D 에 의존하고 fibril은 다이의 입구 부근에서 발생하며, die land에서의 전단 흐름은 fibril을 파괴하는 경향이 있음을 보고하였다.

기계적 성질. LCP/PBT 블렌드 압출물의 인장강도 (σ)와 초기탄성률 (E_0)을 LCP 함량과 draw ratio (DR)에 대하여 측정하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 순수한 PBT의 undrawn extrudate의 σ 와 E_0 은 41 MPa과 1.87 GPa의 값을 나타내었으며, LCP 20%가 함유된 블렌드의 undrawn extrudate의 인장강도는 57 MPa로서 PBT 보다 39.0%의 향상을 보였고 초기탄성율은 2.08 GPa로서 11.2%의

Table 4. Tensile Properties of LCP/PBT Blend Extrudate

LCP (%)	DR	ultimate strength (MPa)	initial modulus (GPa)
0	1	41	1.87
	3	43	1.91
	4	44	1.93
1	1	45	1.93
	3	46	1.98
	4	49	1.99
5	1	48	2.00
	3	50	2.01
	4	53	2.04
10	1	50	2.01
	3	51	1.93
	4	53	2.10
20	1	57	2.08
	3	59	2.11
	4	63	2.40

Extrusion temperature : 245 °C.

증가를 보이고 있다. 이는 LCP가 coil형 고분자인 PBT와 함께 다이를 통하여 나오면서 LCP domain 자신은 fibrillation은 되지 않았지만 PBT 사슬 사이에 존재하여 PBT사슬의 이완을 억제함으로써 σ 와 E_0 의 값을 높여 주는 것으로 생각된다. 그러나 실제로는 블렌드 압출물이 압출될때 약간의 다이 팽창의 발생을 관찰하였으며 압출물이 어느정도 이완이 일어나고 있음을 알 수 있었다.

블렌드 압출물의 LCP 함량에 따른 탄성률값의 변화를 보면 LCP 함량이 증가됨에 따라서 순수한 PBT 압출물보다 값이 증가는 되었으나 예상과는 달리 큰 증가는 하지 않았다.

또한, 순수한 PBT의 DR=4인 압출물의 σ 와 E_0 값은 44 MPa과 1.93 GPa로 undrawn extrudate보다 7.3%와 3.2% 정도의 향상을 보여주고 있다. DR의 변화에 대한 인장강도값의 변화를 LCP 함량에 따라서 비교해 보면 순수한 PBT 압출물의 DR 변화에 따라 큰 변화가 없었지만 LCP 함량이 증가할수록 커지는 것을 보여 주고 있다. 탄성율의 변화에서도 역시 순수한 PBT 압출물은 DR에 따라 큰 변화가 없었으며 LCP 1%와 10%는 DR=1.0일 때 보다 3일 때 증가하였다가 DR=4 이상일 때에는 3일 때와 큰 변화를 보이지 않고 있으며, LCP 5%일

때는 DR의 변화에도 불구하고 초기탄성율은 변화가 없음을 나타내고 있고, LCP 20% 블렌드 압출물에서는 DR=3일 때는 1.0일 때보다 작은 증가를 보였으나 DR=4일 때는 큰 증가를 보이고 있다.

블렌드의 인장강도는 LCP의 함량, 가공온도, DR 외에도 사용된 capillary 다이의 aspect ratio (L/D)에도 관계되는 것으로 알려져 있다. Weiss 등은¹⁰ Vectra/polycarbonate 블렌드에 대한 연구에 의하면 capillary 다이의 aspect ratio가 작을수록 얻어진 압출물의 배향도가 떨어지고, 따라서 기계적 성질이 충분히 증진되지 못한다고 하였다. 즉, 다이 입구에서 생긴 converging flow가 extensional stress를 주어 블렌드 분자들이 배향하게 되는데 다이의 L/D 가 작을 경우 shear region에서 배향되기 전에 구형 domain으로 다시 이완되거나 또는 점성과 탄성 상호작용력 사이의 경쟁력으로 인하여 더 작은 구형입자로 부서지게 되어 배향을 방해한다는 것이다.

그러나, 본 연구에서는 합성된 LCP의 양이 적은 관계로 다이의 L/D 를 40으로 고정시켰으며, 다이의 L/D 에 따르는 물성변화에 대한 실험은 수행되지 못하였다. Table 4에 의하면 결국 LCP 20%, DR=4인 블렌드 압출물의 인장강도와 초기탄성율값이 블렌드 계에서 가장 높음을 보였는데, 실제로 이들 값은 순수한 PBT에 비해서 일반적인 예상보다는 적게 증가한 것으로, 그 이유는 모폴로지 편에서 언급한 바와 같이 매트릭스 고분자와 LCP 사이의 분산 및 접착력이 낮기 때문으로 생각될 수 있으며, 또 한편으로는 LCP내의 메소겐기를 연결하고 있는 hexamethylene spacer가 LCP자체의 강성을 떨어뜨림으로써 기대했던 LCP의 매트릭스에 대한 reinforcing effect를 약화시킨 것으로 생각할 수도 있다.

결 론

합성된 TLCP로 만들어진 LCP/PBT 블렌드와 이들로부터 draw ratio를 달리하여 용융된 압출물의 물성, 결정화 특성, 모폴로지를 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 편광현미경 관찰 결과 LCP domain 들은 균일하게 분포되어 있으며, LCP함량이 증가할수록 LCP domain size는 증가하였다.

2. 블렌드내의 PBT의 T_g 와 T_m 은 LCP 함량에 따라 약간의 변화는 있었으나 뚜렷한 경향성은 보이지 않았고 용융상태로부터 결정화 온도는 순수한 PBT보다 높은 온도를 나타냄으로써 LCP가 PBT의 nucleating agent로 작용하였음을 알 수 있었다.

3. 블렌드내의 PBT의 결정화 속도는 LCP 20% 블렌드까지는 감소하다가 50%에서 다시 증가하였으며, Avrami 지수 값은 대략 2를 나타내었다.

4. 제조된 복합재료 압출물내의 LCP domain은 약 $0.3 \mu\text{m}$ 정도의 크기였으며, DR이 증가함에 따라 감소되었다. 매트릭스 고분자와의 계면 접착력은 그다지 좋지 않았으며, fibrillation은 skin 부분이 core 부분보다 더 잘 형성되었다.

5. LCP 20% 복합재료 압출물의 인장강도는 순수한 PBT의 44 MPa보다 큰 값인 63 MPa를 나타내었으며, 탄성율도 역시 1.93 GPa에서 2.40 GPa로 증가하였다.

감사의 글: 본 연구는 1992년도 조선대학교 학술연구비의 지원에의하여 이루어 졌으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Kohli, N. Chung, and R. A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 573 (1989).
2. K. G. Blizard and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653 (1987).
3. R. A. Weiss, W. Huh, and L. Nicolais, in "High Modulus Polymers", A. E. Zachariades and R. S. Potter, eds., p. 145, Marcel Dekker Inc., New York, 1987.
4. R. A. Weiss, W. Huh, and L. Nicolais, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 684 (1987).
5. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410 (1987).
6. D. Acierno, E. Amendola, C. Cafagna, L. Nicolais and R. Eobil, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **153**, 533 (1987).
7. M. Amano and K. Nakagawa, *Polymer*, **28**, 263 (1987).
8. A. Sigmann, A. Dagan, and S. Kenig, *Polymer*, **26**, 1325 (1985).
9. T. Chung, *SPE 45th ANTEC Tech. Paper*, **33**, 1404 (1987).
10. A. I. Isayev and M. J. Modic, *Polym. Compos.*, **8**, 158

- (1987).
11. K. G. Blizard and D. G. Baird, *SPE 45th ANTEC Conf. Proc.*, Boston, 311 (1986).
 12. R. Ramanathan, K. G. Blizard, and D. G. Baird, *SPE 45th ANTEC Tech. Paper*, **33**, 1399 (1987).
 13. E. G. Joseph, G. L. Wilkes, and D. G. Baird, *Am. Chem. Sci., Div. Polym. Prepr.*, **25**, 94 (1984).
 14. M. Takayanagi, T. Ogata, M. Morikawa, and T. J. Kai, *Macromol. Sci., Phys.(B)*, **17**, 591 (1980).
 15. E. G. Joseph, G. L. Wilkes, and D. G. Baird, in "Polymer Liquid Crystals", A. Blumstein ed., p. 197, Plenum Press, N. Y., 1984.
 16. R. E. S. Bretas and D. G. Baird, *Polymer*, **24**, 5233 (1983).
 17. W. C. Lee and T. DiBenedetto, *Polymer*, **34**, 684 (1993).
 18. A. Datta, H. H. Chen, and D. G. Baird, *Polymer*, **34**, 759 (1992).
 19. J. H. Chang, S. M. Lee, N. J. Park, B. W. Jo, and M. S. Bang, *Polymer(Korea)*, **18**, 966 (1994).
 20. C. Ober, J. I. Jin, and R. W. Lenz, *Macromol. Chem., Rapid, Commun.*, **4**, 49 (1983).
 21. R. W. Lenz, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **72**, 1 (1985).
 22. M. J. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).
 23. B. J. Bentley and L. G. Leal, *J. Fluid Mech.*, **167**, 241 (1986).
 24. G. V. Vinogradov, et al., *Intern. J. Polymeric Material*, **9**, 187 (1982).