

PHB/PEN/PET 삼상계 용융혼합물의 의사액정상 및 특성연구

박재기 · 정봉재* · 김성훈*†

한국생산기술연구원 연구기획본부, *한양대학교 섬유고분자공학과 기능성고분자신소재 연구센터
(1999년 9월 16일 접수)

Pseudo Liquid Crystallinity and Characteristics of PHB/PEN/PET Melt Blend

Jae Kee Park, Bong Jae Jeong*, and Seong Hun Kim*†

Research Planning Headquarter,

Korea Institute of Industrial Technology, Chonan 330-820, Korea

*Center for Advanced Functional Polymers,

Department of Textile & Polymer Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

†e-mail: kimsh@email.hanyang.ac.kr

(Received September 16, 1999)

요약: Poly(*p*-hydroxybenzoate) (PHB)/poly(ethylene terephthalate) (PET) 8/2 공중합 폴리에스테르계 액정고분자와 poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN) 및 poly(ethylene terephthalate)를 용융혼합하여 삼상계 블렌드물의 액정상 형성여부 및 기계적 성질을 조사하였다. PHB의 함량이 40 mol%에서 급격한 점도의 감소로 토크의 값이 감소하였고, 인장강도와 초기 탄성율은 PHB의 함량이 증가함에 따라 액정고분자의 피브릴 형성으로 증가하였다. 섬유의 인장강도와 탄성율은 PHB의 함량과 권취속도를 증가시키기에 따라 증가하였고, 에스테르 교환반응은 용융혼합 시간에 따라 증가하였다. 에스테르 교환반응은 용융혼합물의 혼화성을 향상시키고, 동일 조성비의 단량체를 함유한 공중합체에서 나타나는 액정상을 형성하였다. PHB의 함량이 30 wt%에서는 부분적인 액정상이 나타나며, 40 wt%에서 삼상계 블렌드의 의사액정상이 나타났다.

ABSTRACT: Poly(*p*-hydroxybenzoate) (PHB)/poly(ethylene terephthalate) (PET) 8/2 thermotropic liquid crystalline copolyester, poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN) and PET were mechanically blended to obtain the pseudo liquid crystalline (LC) phase of ternary blends. The torque values of blends with increasing PHB content were abruptly decreased above 40 wt% of PHB content, because the melt viscosity of ternary blends decreased. Tensile strength and initial modulus of blends containing above 30 wt% PHB were improved with increasing PHB content. Tensile strength and modulus of fiber were increased with PHB contents and take-up speed. Degree of transesterification and randomness of blends were increased with blending time. The blend of 40 wt% PHB was shown pseudo LC phase in the polarized optical photographs. Crystallinity of PHB/PEN/PET ternary blend were increased with PHB content.

Keywords: liquid crystal polymer, PEN, PET, polyhydroxy benzoate.

서 론

Poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN)은 1948년 ICI사에 의해 처음 소개되었으며,¹ 주쇄에 강직한

나프탈렌 부분으로 인해 poly(ethylene terephthalate) (PET)보다 우수한 내열성, 물리적, 화학적 성질과 뛰어난 차기성을 갖고 있다.²⁻⁵ 이러한 장점과 긴 역사에도 불구하고 PEN의 용도 전개는 PET와 비교

해 제한되었다. PEN은 단량체가 고가이고 PET보다 상대적으로 높은 용융점도를 갖고 있어 섬유방사와 사출성형이 용이하지 않은 단점을 가지고 있다.⁶ 따라서 자기 강화 효과 및 가소제 역할을 할 수 있는 폴리에스테르계 열방성 액정고분자와 용융점도가 높아 가공이 용이하지 않은 PEN과의 블렌드 연구가 국내외에서 진행되고 있다.⁷⁻¹²

열방성 액정고분자는 낮은 용융점도, 저 열수축률, 우수한 기계적 강도, 내 화학성을 갖고 있으며, 용융 혼합시 낮은 용융점도를 제공할 수 있어 용융점도가 높은 열가소성 고분자에 기계적 물성 감소 없이 용융점도를 낮추는 가소제로도 사용될 수 있다. 또한, 열가소성 고분자재료에 대한 열방성 액정고분자의 점도 비가 작다면, 즉 열방성 액정고분자의 용융점도가 모재의 점도보다 작다면 신장흐름이 발생하게 된다. 이러한 신장흐름으로 발생한 열방성 액정고분자 피브릴의 강화제 역할로 블렌드물의 기계적 강도를 증가시키게 된다. 고분자 용융혼합은 각각 성분의 성질들을 개선하기 위한 효과적인 수단으로 될 수 있지만 일반적으로 rigid rod 고분자와 유연한 고분자가 단순히 함께 섞일 때, 용융혼합된 고분자들은 비 혼화성 혼합물로 될 수 있다. 고분자재료의 용융혼합은 혼합시 재료간에 상호 반응을 유도하여 시간과 노력이 많이 드는 합성과정 없이 공중합체가 가지는 성질을 갖게 하는 방법으로, 열방성 액정고분자와 열가소성 고분자 사이의 혼화성을 개선하기 위해 유용한 수단이 될 수 있다.

열방성 액정고분자를 형성하는 poly(*p*-hydroxybenzoate) (PHB)/PET, PHB/PEN, PHB/PEN/PET 공중합 폴리에스테르가 합성되었고, 많은 연구 결과들은 다음과 같이 요약될 수 있다.¹³⁻¹⁷

(1) PHB 30 mol%를 함유한 삼상계 공중합 폴리에스테르는 부분적인 액정상을 보이며, PHB 50 mol% 이상 함유한 것은 완전한 액정상을 보였다.¹⁴

(2) PHB 50 mol%까지 함유한 공중합 폴리에스테르에 대해 PET와 PEN 결정은 형성되고, PHB 80~90 mol%를 함유하면 단지 PHB 결정만 보였다.¹⁵

(3) PHB/PEN/PET (30/35/35) 삼상계 공중합 폴리에스테르는 160 °C까지 액정상이고, 여기서 점차로 등방성으로 되기 시작하였고, 이것은 290 °C에

서 완전히 등방성이 되었다.¹⁶

(4) PEN/PET 공중합체는 액정상을 형성하지 못한다.¹⁴

본 연구에서는 공중합체가 가지는 액정상을 기계적 블렌드만으로 얻기 위하여 공업적으로 생산되고 있는 PHB/PET 폴리에스테르계 액정고분자, PEN, PET를 용융혼합 및 섬유방사하였다. 그리고 액정상을 보이는 삼상계 블렌드에 대해 PEN과 PET내에 PHB 임계함량을 조사하였다. 삼상계 블렌드물의 PHB 함량은 PHB/PET 공중합 폴리에스테르 액정고분자의 양으로 조절하였다. PHB 단일 폴리에스테르는 482~538 °C에서도 용점을 발견할 수 없고, 이 온도에서 PHB는 열분해되기 때문에 PHB를 직접 PEN에 첨가하여 용융혼합은 불가능하므로 PHB/PET 공중합 액정고분자를 PEN 및 PET와 용융혼합하였다.¹⁸ 또한, PHB 함량에 따라 삼상계 블렌드물의 기계적 성질과 형태학 사이의 관계는 인장실험 후 시편의 SEM 사진으로 관찰하였다. 에스테르 교환반응은 용융혼합하는 동안 가속적으로 일어나고, 다양한 함량과 용융혼합시의 반응시간에 따른 에스테르 교환반응 정도는 NMR 스펙트럼의 확률론적 분석에 의해 조사하였다.¹⁹

실 험

재 료. 본 실험에서는 hydroxybenzoate 80 mol%와 ethylene terephthalate 20 mol%의 공중합체인 일본 Unitika사의 Rodrun® 5000 (PHB80/PET20)을 사용하였다. Poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN, IV=0.51 dL/g)는 Kolon사에서 제공받았고, poly(ethylene terephthalate) (PET, IV=0.64 dL/g)는 삼양사에서 제공받았으며, 각 시료의 구조식은 Figure 1에 나타내었다.

삼상계 고분자의 반응압출. LCP/PEN/PET 삼상계 용융혼합은 Haake Rheomix 600을 이용하여 285 °C에서 5분간 용융혼합하였다. Roller blade의 회전속도는 60 rpm으로 고정하였으며, PHB/PEN/PET 용융혼합물의 조성은 중량비로 각각 0/0/100, 0/100/0, 10/45/45, 20/40/40, 30/35/35, 40/30/30, 50/25/25, 60/20/20, 70/15/15, 80/0/20으로 하였다. PHB 함량은 PHB/PET 공중합체인 액정고

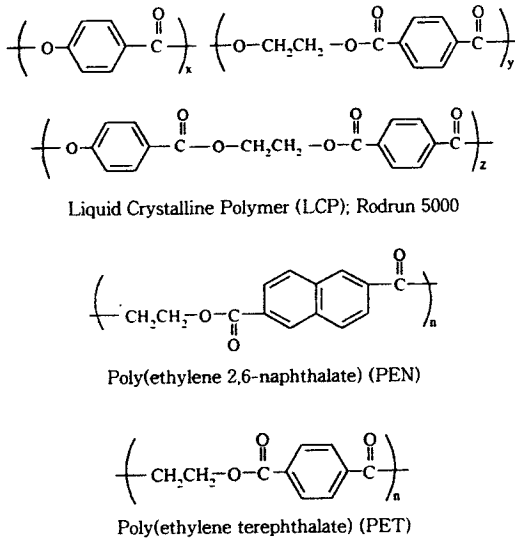


Figure 1. Chemical structure of LCP, PEN and PET.

분자의 양으로 조절하였고, 각각의 PHB조성에 해당하는 액정고분자의 함량을 Table 1에 나타내었다. 그리고 NMR 분석은 285 ℃에서 5, 10, 15, 20분 동안 각각의 시료를 용융혼합하였다.

용융방사. 삼상계 블렌드의 용융방사는 brabender extruder에서 용융혼합시킨 다음 건조 오븐에서 120 ℃에서 24시간이상 건조시킨 후, Haake Extruder Rheomex 252 일축 압출기를 이용하여 방사하였다. 방사속도는 각 조성에서 각각 500, 1000 mm/min으로 하였으며 방사온도는 호퍼부터 각각 260, 280, 295, 290 ℃로 하였고, 노즐은 직경이 1.0 mm, L/D 는 30을 사용하였다. Screw의 회전속도는 방사속가 500, 1000 mm/min일 때 각각 20, 30 rpm으로 하였다. 방사된 섬유의 열처리 효과를 측정하기 위해 160 ℃에서 30분간 열처리하였다.

기계적 물성. 인장실험과 충격강도실험의 시료는 CSI 사의 Minimax Molder model CS-183 MMX를 이용하여 290 ℃에서 가공하였으며 UTM 10E (United Calibration Co.)을 사용하여 ASTM-D638에 따라 인장물성을 측정하였다. Cross-head의 이동속도는 10 mm/min, 시편길이는 25.4 mm로 하였다. Un-notched Izod 충격실험은 ASTM-D256에 따라 universal impact tester No. 255를 이용하여 측정하였다.

Table 1. Composition of PHB/PEN/PET Blends

PHB/PEN/PET (wt%)	PHB/PEN/PET (mol%)	LCP/PEN/PET (wt%)
10/45/45	13/38/49	12.5/45/42.5
20/40/40	24/30/46	25/40/35
30/35/35	34/25/41	37.5/35/27.5
40/30/30	44/20/36	50/30/20
50/25/25	52/16/32	62.5/25/12.5
60/20/20	59/12/29	75/20/5
70/15/15	63/ 9/28	85/15/0

에스테르 교환반응 조사. 에스테르 교환반응은 블렌드물을 deuterated trifluoroacetic acid (TFA-d)로 용해시켜 ¹H-NMR분석을 하였으며, Jeol 300 MHz FT-NMR spectrometer를 이용하였다.

형태학적 특성. 사출성형에 의해 준비된 시편의 인장강도실험 후 발생된 파단면을 SX-30E SEM (Topcon Co.)를 이용하여 관찰하였다. 블렌드물의 액정상 확인을 위해 Nikon사의 HFX-II A 편광현미경을 사용하였고, 관찰 배율은 400배로 하였다. PHB/PEN/PET 삼상계 블렌드의 X-ray 회절 패턴은 Rigaku Denki사의 RAD-C System으로 측정하였고, Ni 필터를 사용하여 Cu-K 으로 측정하였으며 측정 각도 2θ 는 5°~40°로 하였다. 압축성형기를 이용하여 각 조성별 필름을 제조하였고 160 ℃와 220 ℃에서 각각 30분간 열처리시켜 이를 X-ray 회절 패턴을 측정하였다.

결과 및 고찰

유변학적 특성. PHB/PEN/PET 용융혼합물의 PHB 함량에 따른 토크 값을 Figure 2에 나타내었다. 순수 PEN은 0.65 Nm의 토크 값을 나타냈으며, 이는 PET (0.38 Nm)나 액정고분자를 함유한 다른 블렌드물과 비교하여 가장 높은 값이었다. 블렌드물의 토크 값은 PHB의 함량이 30 wt% 이하에서는 높은 값을 나타내었으나, PHB의 함량이 40 wt% 이상으로 증가하면 토크의 값은 크게 감소하였다. 이러한 현상은 블렌드물의 용융점도가 액정고분자 첨가에 의해 대폭 낮아졌으며, 삼상계 블렌드물이 의사액정성을 가졌다고 사료되고 이는 형태학적 조사에 의해 확인되었다.

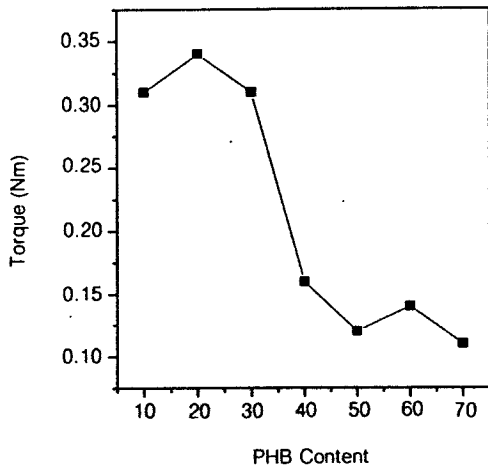


Figure 2. Torque value as a function of PHB content for the PHB/PEN/PET blends measured at 285 °C, 60 rpm.

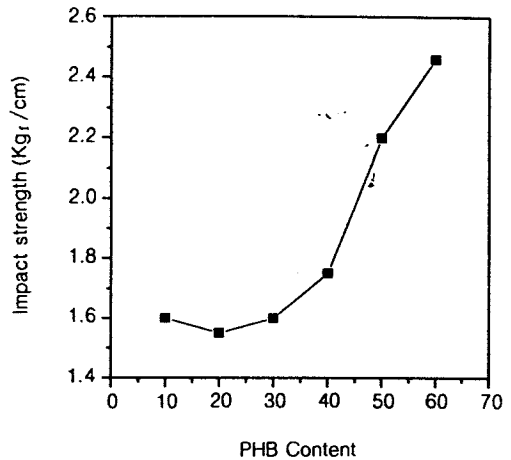


Figure 4. Impact strength as a function of PHB content for the PHB/PEN/PET blends; injection molded at 290 °C.

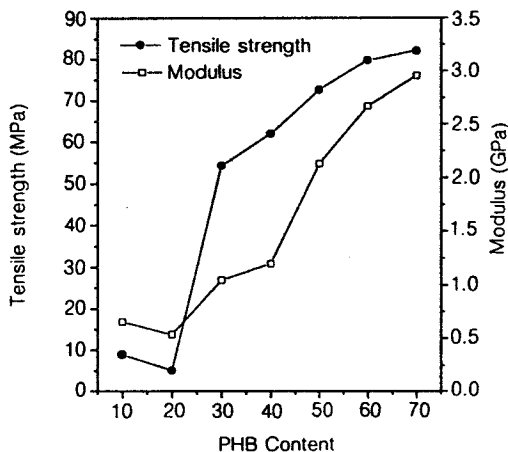
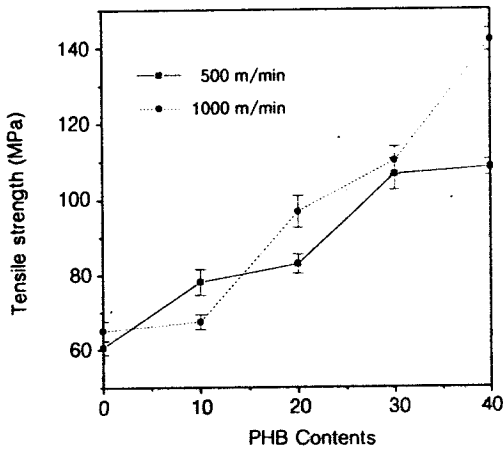


Figure 3. Tensile strength and modulus as a function of PHB content for the PHB/PEN/PET blends; injection molded at 290 °C.

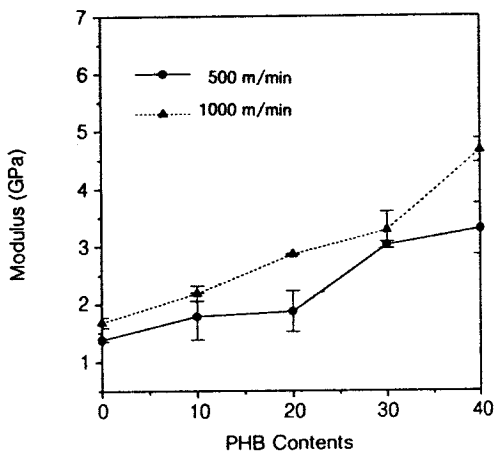
기계적 성질. PHB 함량에 따른 PHB/PEN/PET 용융혼합물의 인장물성과 충격강도실험 결과를 Figure 3과 4에 나타내었다. 사출성형된 블렌드물의 기계적 성질은 PHB의 함량에 크게 의존적이며 PHB 함량이 10 wt%와 20 wt%일 때는 인장강도와 초기 탄성률이 순수한 PEN과 PET와 비교하여 낮았다. 그러나 PHB의 함량이 30 wt% 이상 일때는 인장강도와 초기 탄성률은 PHB의 함량이 증가함에 따라

증가하였다. PHB함량이 10 wt%와 20 wt%일 경우에는 PEN과 PET 모재내에 액정고분자가 구형입자로 불규칙하게 분산되어 자기강화효과를 발현하지 못하였고, PHB의 함량이 30 wt% 이상에서의 인장강도와 초기 탄성률은 용융혼합물내에서 액정고분자가 피브릴을 형성하여 종횡비가 증대된 강화재 역할을 하였고, 이는 전자현미경으로 확인되었다. 액정고분자 강화 용융혼합물의 기계적 성질을 증가시키는데 주요한 인자는 가공조건과 조성에 영향을 받는 액정고분자 도메인의 일정한 분산과 피브릴 형성이라 할 수 있다. PHB/PEN/PET 용융혼합물의 충격강도는 액정고분자가 매우 강인하므로, 액정고분자내의 PHB 함량이 증가함에 따라 증가하였다.

PHB 함량 및 권취속도 변화에 따른 용융방사 단섬유의 인장강도 변화를 Figure 5와 6에 나타내었다. 권취속도가 빠를수록, PHB의 함량이 많을수록 인장강도와 탄성률이 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이는 권취속도가 증가할수록 섬유 모재내에 형성된 액정고분자 피브릴의 종횡비가 증가되고, 강화재 역할을 하기 때문이다. PHB의 함량이 증가할수록 섬유내의 액정고분자 부분이 증가하여 강인한 성질의 액정고분자 영향을 많이 받게 되어 인장강도와 탄성률이 증가하였다. Figure 6은 앞에서 제조한 섬유를 160 °C에서 60분간 열처리한 후의 인장강도를 측정 한 것이다. 인장강도는 열처리 후 큰 변화를 보이지



(a)

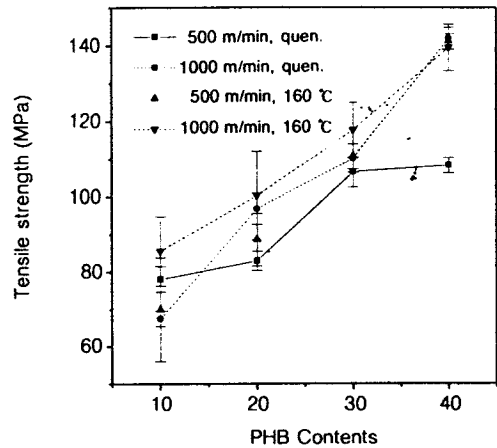


(b)

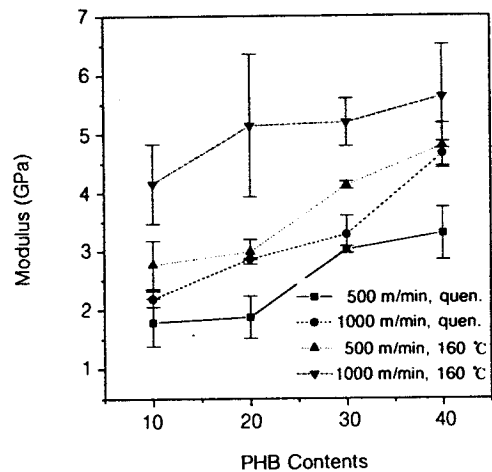
Figure 5. Tensile strength and modulus of PHB/PEN/PET fiber with increase of PHB contents; (a) tensile strength and (b) modulus.

않았지만, 인장탄성률은 크게 증가하였다. 열처리를 함으로써 섬유내의 분자사슬들이 규칙적인 자리매김을 하게 되고 그로 인해 결정화도가 증가하고, 변형률이 감소하였으며 인장탄성률이 증가하였다.

에스테르 교환반응. 용융혼합 고분자들 사이에 반응을 유도하여 공중합체에서 나타나는 액정상을 얻을 수 있는데, 용융혼합시 나타나는 반응은 분해반응과 재중합반응 그리고 에스테르 교환반응이다. 에스테르 교환반응으로 용융혼합물의 혼화성을 향상시키고 액



(a)



(b)

Figure 6. Tensile strength and modulus of annealed PHB/PEN/PET fiber at 160 °C for 60 min; (a) tensile strength and (b) modulus.

정상을 갖도록 유도하였으며 이는 NMR분석을 이용한 확률분석으로 계산할 수 있다. PHB를 함유하고 있는 용융혼합물에 대한 NMR은 액정고분자가 TFA-d에 녹지 않기 때문에 측정할 수 없으므로, 블렌드물내의 에스테르 교환반응의 양은 에틸렌부분의 응답으로 나타나는 피크의 영역으로 계산하였다. PET의 피크는 5.11 ppm에서 나타나고 PEN의 피크는 5.30 ppm에서 나타났다. 새로운 피크는 5.25 ppm에서 나타나며 이는 고분자 주쇄의 테레프탈릭기와

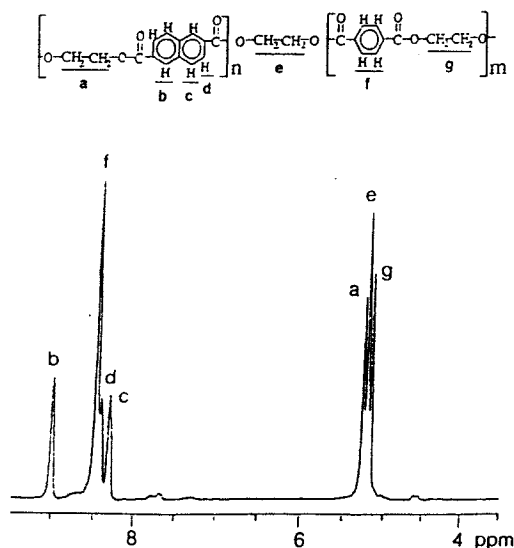


Figure 7. ^1H -NMR spectrum at 300 MHz with the assignments of absorptions for the PHB/PEN/PET blends dissolved in deuterated trifluoroacetic acid.

Table 2. Content of Hetero Sequence (f_{TEN}), Sequence Length of PET Segment ($L_{\text{n PET}}$) and PEN Segment ($L_{\text{n PEN}}$), and Degree of Randomness (B) of PHB/PEN/PET Blends Heated at 285 °C for 5~20 min

composition PHB/PEN/ PET (mol%)	blending time (min)	f_{TEN}	$L_{\text{n PET}}$	$L_{\text{n PEN}}$	B
13/38/49	5	0.015	80.00	53.48	0.031
	10	0.128	9.07	6.52	0.264
	15	0.209	5.63	3.95	0.431
	20	0.336	3.43	2.53	0.688
34/25/41	5	0.030	37.59	28.17	0.062
	10	0.165	6.33	5.79	0.331
	15	0.299	3.47	3.20	0.600
	20	0.393	2.66	2.42	0.789
52/16/32	5	0.010	90.91	106.38	0.020
	10	0.158	4.85	7.84	0.334
	15	0.298	2.69	4.02	0.621
	20	0.396	2.11	2.94	0.815

나프탈렌기 사이에 존재하는 에틸렌기 때문이다. 이 NMR 스펙트럼은 Figure 7에 나타내었다. 확률분석 이론에 따르면¹⁹ N 단위 다음에 T 단위 (또는 T 다음에 N)가 나타날 확률로 나타낸 나프탈렌 블록의

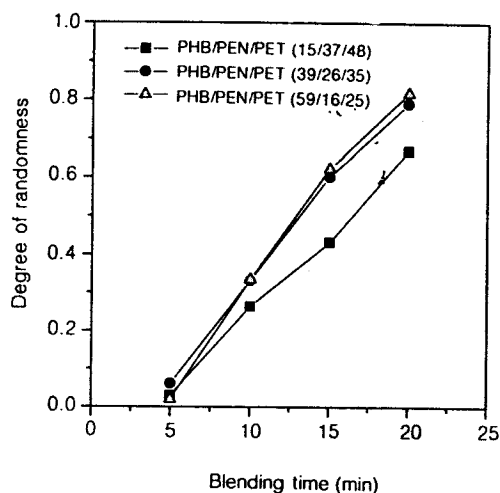


Figure 8. Effect of blending time and blend composition on the degree of randomness for the PHB/PEN/PET blends.

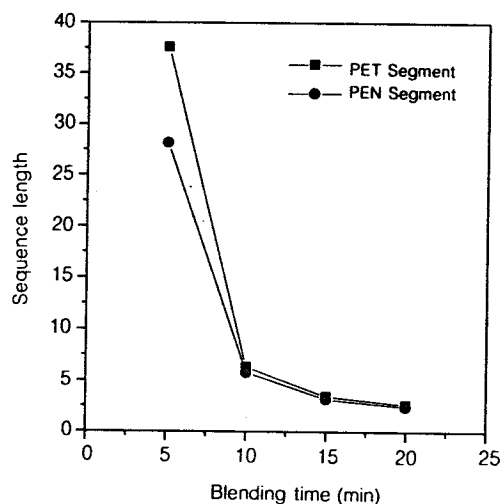


Figure 9. Effect of blending time on the sequence length of PET and PEN segments for the PHB/PEN/PET (39/26/35) blend.

길이 ($L_{\text{n PEN}}$)와 테레프탈레이트의 길이 ($L_{\text{n PET}}$)는 공명피크 (f_{NET} , f_{NEN} , and f_{TET})를 적분하여 계산할 수 있다.

$$P_{\text{NT}} = \frac{f_{\text{NET}}}{(f_{\text{NET}} + 2f_{\text{NEN}})} = \frac{1}{L_{\text{n PEN}}}$$

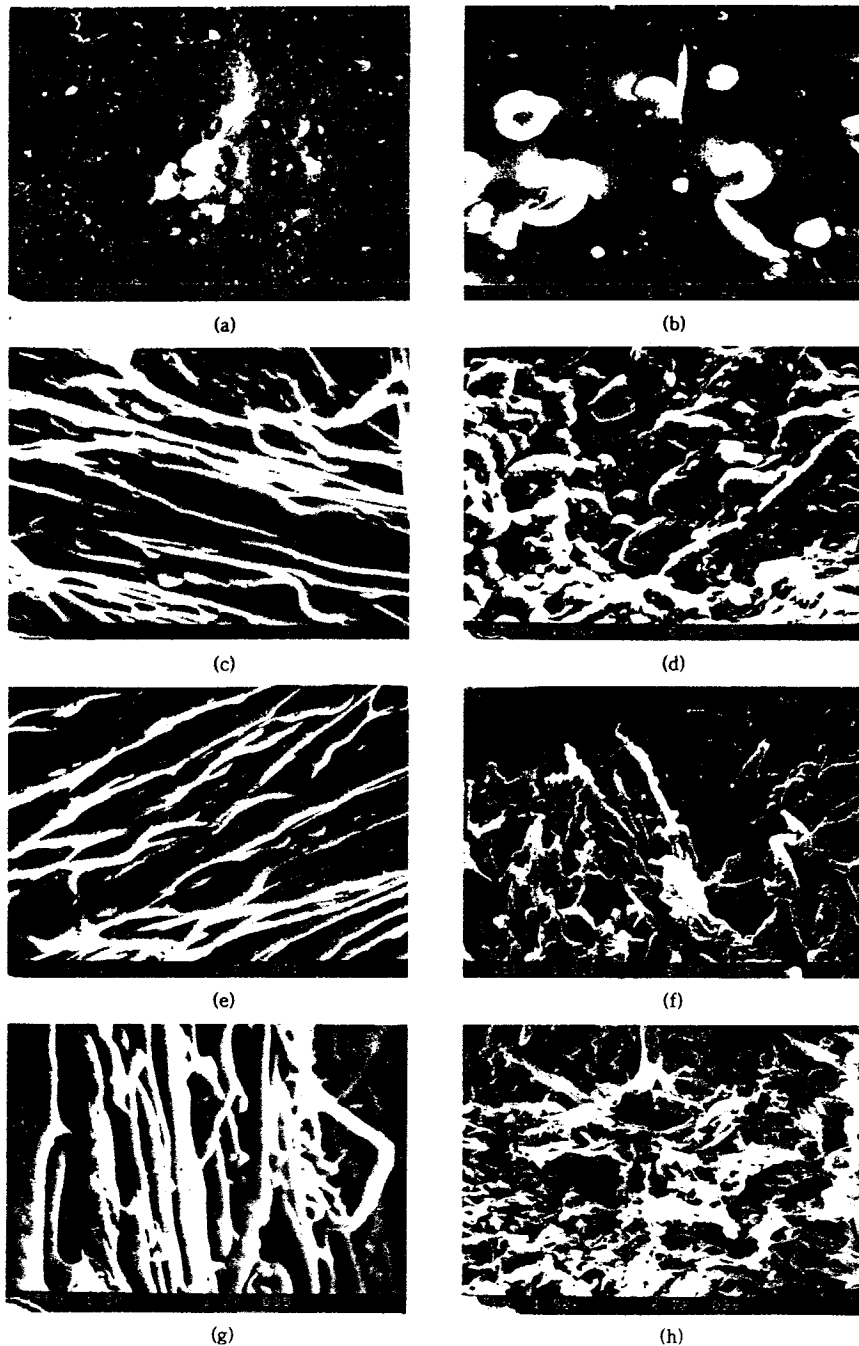


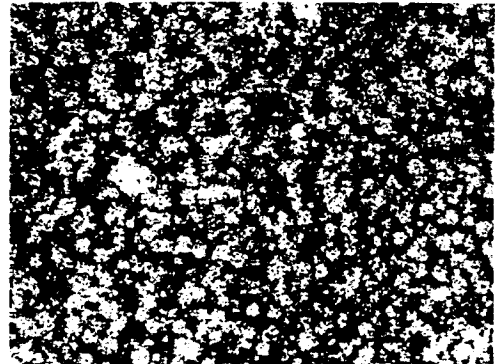
Figure 10. SEM microphotographs of PHB/PEN/PET blends molded at 290 °C in minimax mold; narrow section of tensile bar; (a) PHB/PEN/PET (20/40/40), parallel to flow, (b) PHB/PEN/PET (20/40/40), perpendicular to flow, (c) PHB/PEN/PET (30/35/35), parallel to flow, (d) PHB/PEN/PET (30/35/35), perpendicular to flow, (e) PHB/PEN/PET (40/30/30), parallel to flow, (f) PHB/PEN/PET (40/30/30), perpendicular to flow, (g) PHB/PEN/PET (50/25/25), parallel to flow, and (h) PHB/PEN/PET (50/25/25), perpendicular to flow.

$$P_{TN} = \frac{f_{TEN}}{(f_{TEN} + 2f_{TET})} = \frac{1}{L_{n PET}}$$

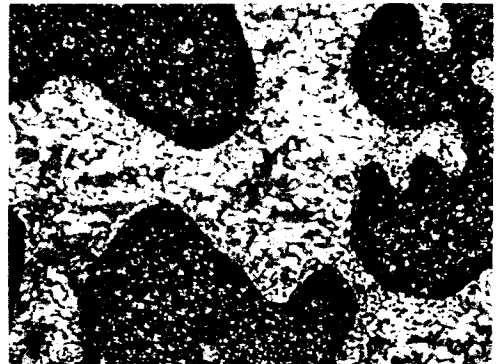
Randomness (B)의 정도는 두 가지 확률의 합 ($P_{NT} + P_{TN}$)으로 정의되며, 랜덤공중합체의 경우 $B = 1$, 대체 공중합체의 경우는 $B = 2$, 블록 공중합체나 물리적인 블렌드에서는 B 는 0에 접근한다.

Table 2는 반응시간에 따른 확률계산 인자들을 나타내었고, 반응시간과 조성에 따른 randomness는 Figure 8에 나타내었다. 반응시간이 증가함에 따라 에스테르 교환반응의 정도가 증가하였고, randomness의 정도는 용융혼합물의 조성은 무시될 정도로 반응 시간에 따른 영향을 많이 받았다. 반응시간에 따른 PEN과 PET의 분절 연속길이 변화를 Figure 9에 나타내었다. PEN과 PET 분절의 연속 길이는 반응 초기에 크게 감소하였고, 10분 이상에서는 서서히 감소한다.

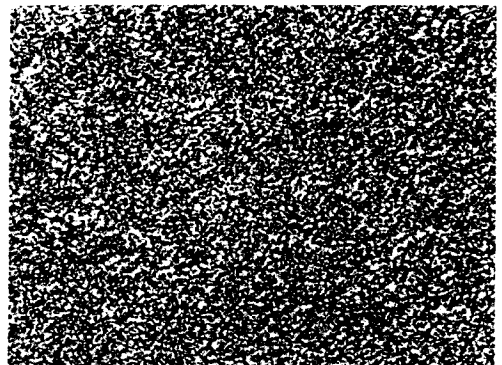
형태학. 인장실험을 거친 인장시편 파단면의 SEM 전자현미경 사진을 Figure 10에 나타내었다. Skin 근처에서 흐름방향에 수직 또는 평행하게 인장막대의 조사위치를 잡았다. Figure 10 (a, b)의 PHB 20 wt% 블렌드에서 흐름방향에 수직 또는 평행한 micrograph는 액정고분자 영역의 구가 선명하게 나타났고 이러한 구의 불균일 분산의 직경은 모재 고분자 안에서 약 $0.4 \sim 12.6 \mu m$ 정도가 되었다. Figure 10 (c, d, e, f)의 PHB 30 wt%와 40 wt% 그림은 액정고분자의 타원체의 영역과 피브릴의 영역이 나타났으며 PHB의 함량이 증가할수록 피브릴들이 증가하였다. 이것은 블렌드물의 기계적 성질이 액정고분자 피브릴에 의하여 향상되었다고 설명될 수 있다. Figure 10 (g, h)에 나타나는 현상은 PEN과 PET가 많은 상이 액정이 많은 상로 바뀌어 진다. 그러므로 블렌드물의 형태학에서 PHB의 함량에 따른 영향은 PHB 함량 30 wt% 이상에서 피브릴을 형성하기 시작하고, PHB 함량 50 wt% 이상에서 액정이 많은 상으로 바뀌어 진다고 할 수 있다. 그러나 PHB 함량이 20 wt% 이하에서는 PHB의 타원형 덩어리가 불균일하게 분산된다. Figure 11에서는 블렌드물의 광학 현미경 사진을 나타내었다. PHB의 함량이 20 wt%인 블렌드물은 모재내에 분산된 액정고분자의 구조형태를 보이고, PHB 함량이 30 wt%에서부



(a)



(b)



(c)

Figure 11. Polarized optical photographs of PHB/PEN/PET blends; $\times 400$; (a) PHB/PEN/PET(20/40/40), (b) PHB/PEN/PET(30/35/35), and (c) PHB/PEN/PET(40/30/30).

터 블렌드 고분자내에 부분적인 액정상을 보이게 된다. 그러나 PHB의 함량이 40 wt%인 블렌드는 의사

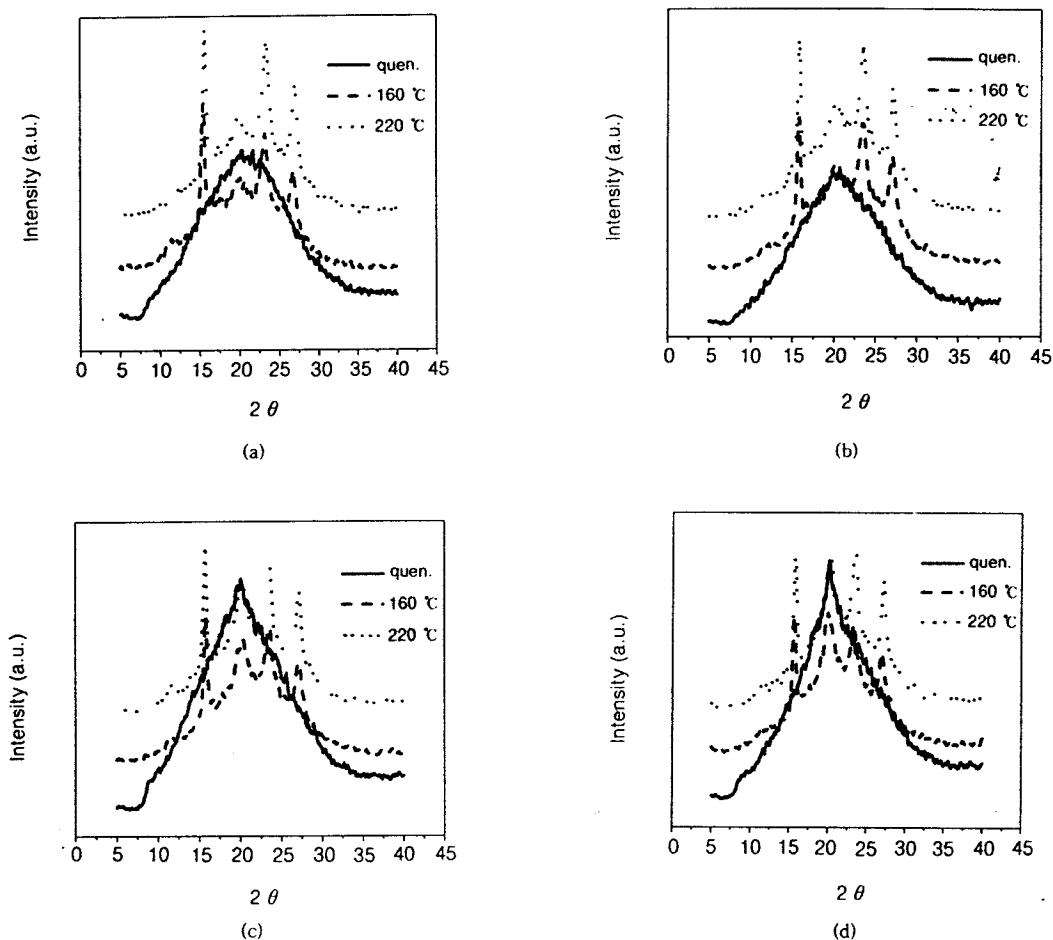


Figure 12. X-ray diffraction patterns of ternary blend with annealing temperature changes; (a) PHB/PEN/PET (10/45/45), (b) PHB/PEN/PET (20/40/40), (c) PHB/PEN/PET (30/35/35), and (d) and PHB/PEN/PET (40/30/30).

액정상 (pseudo LC phase)을 보인다. 이것은 Zachmann 등에 의해 합성된 PHB가 30~40 mol%를 함유한 공중합체와 비슷한 결과를 가진다.¹⁴ 즉, 반응압출은 어려운 합성없이 용융압출중에 공중합체와 유사한 성질을 가지는 블렌드물을 제조할 수 있다.

삼상계 블렌드의 필름은 광각 X-ray 회절패턴으로 측정되었는데, 참조로 PET, PEN 그리고 Rodrun 5000 각각의 100% 필름을 열처리 온도에 따라 측정하였다. PET는 2 값이 18.2°, 22.7° 그리고 26.4°에서 결정화 피크가 나타났으며, PEN은 15.5°, 23.4° 그리고, 26.8°에서, 그리고 액정고분자는 20.1°에서 각각 결정화 피크를 보였다. 삼상계 블렌드에서는 방

사시와 같은 조성으로 필름을 제조하고, 각각의 온도에서 30분간 열처리 후 X-ray를 측정하였는데 그 피크는 Figure 12에 나타내었다. 열처리의 온도에 따라 각각의 피크들의 크기가 커짐을 알 수 있다. 그리고, PHB의 함량이 증가할수록 PHB의 피크인 20.1°의 피크가 커지는 것을 알 수 있다. 그리고 뒤 쪽에서 나타나는 23.4°와 27° 부근에서 나타나는 피크는 PEN과 PET의 위치가 비슷함으로 가장 앞쪽에서 나타나는 피크로 생각해 보면, 15.7° 부근에서 피크가 커짐을 알 수 있는데 이는 PEN 피크로 사료된다. 즉 삼상계 블렌드에서 PET는 285 °C에서 블렌드되는 동안 PEN이나 PHB와 반응으로 사라졌음을

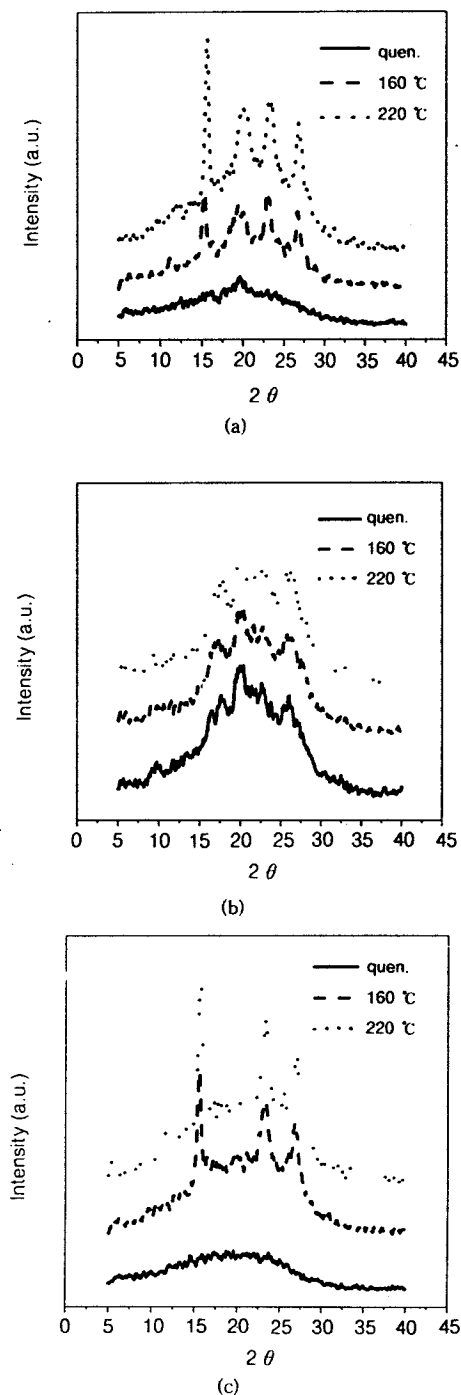


Figure 13. X-ray diffraction patterns of binary blend with annealing temperature changes; (a) PHB/PEN (40/60), (b) PHB/PET (40/60), and (c) PEN/PET (50/50).

생각할 수 있다. 더 자세한 분석을 위하여, PEN과 PET를 조성에 따라 2성분을 같은 조건에서 블렌드하여 필름으로 제조 후 삼상계에서의 같은 조건에서 X-ray 회절 패턴을 측정하였다. 2성분의 블렌드 조성은 PHB/PEN (40/60), PHB/PET (40/60) 그리고 PEN/PET (50/50)으로 하였다. 2성분계의 X-ray 회절 패턴의 결과를 Figure 13에 나타내었다. Figure 13의 (a) 그리고 (b)는 각각 2상분계중의 PHB와 PEN 그리고 PHB와 PET를 블렌드하여 X-ray 회절 패턴을 조사한 것이고, PHB (20.1°), PET (18.2° , 22.7° , 26.4°), PEN (15.5° , 33.4° , 26.8°)에서 고유 피크가 각각 나타남을 알 수가 있다. 그러나 Figure 13의 (c)는 PEN과 PET의 2상계 블렌드의 X-ray 회절 패턴을 조사한 것인데 여기서는 PET의 고유피크가 소멸된 것을 관찰할 수 있다. 이는 PET와 PEN 사이의 에스테르 교환반응에 기인한 것으로 사료된다.

결론

PHB/PEN/PET 삼상계 블렌드물의 유변학적, 기계적 성질과 형태학 그리고 에스테르 교환반응에 대해서 연구를 실행하였다. PHB의 함량이 증가함에 따른 블렌드물의 토크 값은 PHB의 함량이 40 wt%에서 크게 감소하는데 그 이유는 삼상계 블렌드물의 의사액정상을 이루어 용융점도가 떨어지기 때문이다. 사출성형된 블렌드물의 인장강도와 초기 탄성률은 PHB의 함량이 30 wt% 이상에서 PHB의 함량이 증가함에 따라 피브릴 구조를 형성하고, 강직한 PHB의 영향으로 향상되었다. 섬유인 인장강도 실험에서는 PHB의 함량이 증가할수록, 권취속도가 증가할수록 인장강도와 탄성률이 증가하였으며, 160 °C에서 열처리하였을 때 탄성률이 현저히 증가하였다. 형태학 실험에서 PHB의 함량이 20 wt%인 블렌드물은 액정고분자가 고분자 모재내에 구형으로 불규칙하게 분포되어 있고, PHB가 30~40 wt%에서는 액정고분자가 타원형 또는 피브릴 모양으로 분포되어 있으며, PHB의 함량이 증가할수록 피브릴이 증가하였다. 그리고, 블렌드물의 광학현미경 사진은 PHB 30 wt%에서 부분적인 액정상을 보여주고, PHB 40 wt%에서는 의사액정상을 보여준다. 삼상계 블렌

드의 XRD 회절패턴 결과는 열처리함에 따라 결정 피크는 증가 하였고 PET의 결정 피크 부분은 사라진다. 이는 PEN과의 에스테르 교환반응으로 인해 사라졌다고 사료되었다. 에스테르 교환반응에 대해서 블렌드물의 에스테르 교환반응과 불균일 정도는 블렌드시간이 증가함에 따라 증가하였다. 그러나, PEN과 PET 세그먼트의 연속길이는 짧아졌다. 그러므로, 블렌드물이 의사액정상을 보이는 고분자 모재내의 임계 PHB의 함량은 40 wt%이고, 반응압출을 통한 에스테르 교환반응으로 공중합체에서 나타나는 액정상을 얻게 되었다. 이러한 결과로부터 PHB/PEN/PET 삼상계 블렌드는 의사액정상을 형성함으로써 공정을 더욱 쉽게 해 주었고, 액정고분자의 강화재 역할로 인해 PEN/PET 공중합체의 계보다 더 높은 기계적 성질을 제공하였다.

감사의 글: 본 연구는 기능성고분자 신소재 연구센터의 연구비 지원으로 이루어졌음.

참 고 문 헌

1. J. G. Cook, H. P. W. Hugill, and A. R. Lowe, Brit. Patent 604073 (1948).
2. S. Buchner, D. Wiswe, and H. G. Zachmann, *Polymer*, **30**, 480 (1989).
3. M. Cakmak, Y. D. Wang, and M. Simhambhatla, *Polym. Eng. Sci.*, **30**(12), 721 (1990).
4. M. Ito, K. Honda, and T. Kanamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1013 (1992).
5. J. Jager, J. A. Juijn, C. J. M. Van Den Heuvel, and R. A. Huijts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1429 (1995).
6. Y. Ulcer and M. Cakmak, *Polymer*, **35**(26), 5651 (1994).
7. W. C. Lee and A. T. Dibenedetto, *Polymer*, **34**(4), 684 (1993).
8. H. C. Chin, K. C. Chiou, and F. C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2503 (1996).
9. S. H. Kim, S. W. Kang, J. K. Park, and Y. H. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1065, (1998).
10. S. H. Kim and S. W. Kang, Korea Patent, Application No. 18653 (1998).
11. S. H. Kim, H. O. Yoo, S. M. Hong, and S. S. Hwang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2448 (1999).
12. K. Yoshikai, K. Nakayama and M. Kyotani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1331 (1996).
13. S. H. Kim, S. W. Park, and E. S. Gil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**(8), 1383 (1998).
14. D. Chen and H. G. Zachmann, *Polymer*, **32**(9), 1612 (1991).
15. F. J. Balta-Calleja, C. Santa-Cruz, D. Chen, and H. G. Zachmann, *Polymer*, **32**(12), 2252 (1991).
16. S. Spies and H. G. Zachmann, *Polymer*, **35**(18), 3816 (1994).
17. O. Ahumada, T. A. Ezquerra, A. Nogales, F. J. Balta-Calleja, and H. G. Zachmann, *Macromolecules*, **29**(14), 5003 (1996).
18. J. Economy, B. E. Nowak, and S. G. Cottis, *SAMPE J.*, **6**(6), 21 (1970).
19. R. Yamadera and M. Murano, *J. Appl. Polym. Sci. Ed.*, **5**, 2259 (1967).