

열방성 액정고분자의 가공과 성질

장 진 해 · 조 병 옥*

1. 서 론

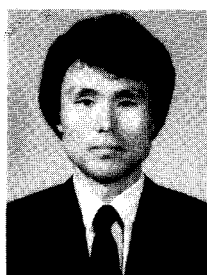
오늘날의 기술혁신은 새롭고 다양한 기능성 물질을 요구하고 있으며, 따라서 많은 기술개발 경쟁을 가속화 시키고 있다. 이런점에서 볼때 비등방성 용융(액정용융)상태를 가진 액정고분자(liquid crystalline polymer(LCP))야말로 많은 흥미를 끌기에 충분한 새로운 소재라 생각된다. 비등방성 용융물이란 유동성을 가지는 액체와 결정성고체의 성질을 동시에 가지는 중간상태이다.

LCP는 딱딱하고 막대형이거나 원판형 분자들의 움직임으로 특징지을 수 있고, 전단 변형에 대해 쉽게 배향이 되고 가공중에 신장이 잘된다. 또 배향상태를 가지는 층들로 구성된 독특한 물리적 구조는 고강도, 고탄성을 그리고 높은 내열성과 세라믹에 거의 가까운 작은 팽창계수값을 나타내게 하며 또 그 화학 구조에 따라 좋은 내화학적 성질을 나타내기도 한다.

유방성(lyotropic) 액정용액 상태에서 방사한 섬유들은 좋은 기계적 성질을 나타내는데, 예를 들어 Kevlar로 알려진 Poly(p-phenylene terephthalamide)(PPTA)는 진한황 산용액에서 방사하여 이례적으로 높은 3~4GPa의 강도와 60~160GPa의 초기 모듈러스 값을 보여준다.^{1~3}

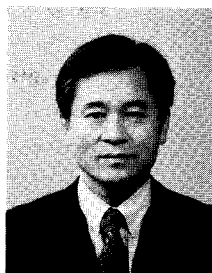
유방성액정 고분자인 Kevlar는 황산용액으로부터 방사하므로 가공상 제한이 있는 반면에, 열방성(thermotropic) 액정고분자(TLCP)는 다른 열가소성 수지와 같이 용융 가공을 가능케한다.^{4~6} 그러나 TLCP는 여러가지 특이한 점탄성 거동을 나타낸다. 즉 낮은 전단 속도에서 shear thinning viscosity를 보여주며, 낮은 용융 점도와 긴완화시간, 그리고 무시할 정도로 작은 die swell 등의 성질은 가공조건에 큰 영향을 미친다. 가공시 LCP는 흐름방향으로 나란히 분자가 배열을 해서 배향에도 큰 영향을 미치므로 종래

의 열가소성 폴리머들과는 달리 가공조건에 따라 성질이 크게 달라진다. 높은 비등방성 상태의 LCP를 이용해 만든 성형물은 용융상태에서 쉽게 배향할 수 있으므로 흐름방향으로는 섬유보강수지로 사용이 가능하나, 흐름방향에 수직으로는 양파나 나무껍질이 벗겨지듯이 강한 분자간의 인력을 가지지 못하므로 biaxial 기계적성질을 필요로 하는 데에는 별로 도움이 되지 못하는 단점도 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 최근에는 결사슬을 포함하는 LCP를 이용하여 결사슬 상호간의 2차결합을 이용한 연구가 진행되고 있다.^{7,8}



장진해

1974~ 1978 고려대학교 농화학(농학사)
1980~ 1982 고려대학교 화학(이학석사)
1985~ 1989 고려대학교 화학(이학박사)
1990~ Univ. of Massachusetts 고분자
1991 공학과 방문교수
1983~ 금오공과대학교 고분자공학과 부
현재 교수



조병옥

1967~ 1971 조선대학교 화학공학과(공학사)
1974~ 1976 고려대학교 화학(이학석사)
1985~ 1988 단국대학교 화학(이학박사)
1980~ Univ. of Massachusetts 화공과
1981 방문교수
1988~ Univ. of Massachusetts 고분자
1990 공학과 방문교수
1975~ 조선대학교 화학공학과 교수
현재

Processing and Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers

금오공과대학교 고분자공학과, * 조선대학교 화학공학과(Jin-Hae Chang and *Byung-Wook Jo, Dept. of Polymer Sci. & Eng., Kum-Oh National Univ. of Tech., Gumi City 730-701, Korea. *Dept. of Chem. Eng., Cho-Sun University, Kwangju 501-759, Korea)

용융가능한 LCP를 얻기위해 Tm이 너무 높아서 trans-esterification이나 열분해반응을 일으키는 단독중합체 보다는 Tm을 낮출 수 있게 설계된 작은 메소젠 단위체나 유연 격자를 가지는 공중합체, 또는 전체가 직선형이 아니며 굽은구조를 일부 포함시킨 공중합체들이 많이 연구되었다.

유방성 LCP에 못지 않게 최근에 TLCP에 대해서도 많은 연구가 진행되고 있다. 대표적으로, Poly(ethylene terephthalate-co-p-hydroxybenzoic acid) (PET/PHB)가 PHB의 mole %에 따라 물성과 기계적 성질 등이 어떻게 변하는지에 대해 많은 연구가 보고 되었으며,^{9~11} 현재 시판 중인 Poly(p-hydroxybenzoic acid-co-2-hydroxy-6-naphthoic acid) HBA/HNA의 물성 및 응용에 대해서도 많은 연구가 보고 되고 있다.^{12~14} 그 밖에 폴리에스테르아미드¹⁵나 폴리에스테르아미드¹⁶의 내열성 재료에 관한 연구도 중요하다. 이들 중 특히 방향족 액정코폴리에스테르들은 여러해 전 부터 시판되어 왔다.

본 논문에서는 유동성이 다른 TLCP의 가공이 결정화에 미치는 영향, 압출 및 방사 등의 가공법으로 얻어진 최종 산물을 열처리 하였을때 기계적인 성질에 미치는 영향 등을 설명하고 이에 따른 TLCP의 가공시 문제점들을 거론하고자 한다.

2. 가공에 미치는 결정화 영향

액정 폴리에스테르들의 기본골격은 에스테르구조가 벤젠 고리에 파라워치로 결합된 구조이다. 이 homopolymer들은 분해가 일어나는 온도인 600°C 부근의 높은 Tm을 가지게 되는데, 이렇게 높은 Tm은 가공상의 문제점을 가져오므로 Tm을 낮추기 위해 그림 1에 나타난 여러가지 구조적 변화를 요구한다. 실제로 HBA 단위체와 견고한 단위체인 HNA 등을 변형시켜 합성한 여러가지 방향족 코폴리에스테르들에 대한 특허들이 자주 인용되고 있다.^{6,9,17~19} 또한 지난 몇년간 이런 종류의 코폴리에스테르들의 구조에 따른 solidification에 대한 연구도 많이 발표되어 왔다.^{20,21} 여러조성의 코폴리에스테르 HBA/HNA를 용융 방사하여 조사한 Blackwell 등의 X-ray연구에 의하면^{20,22} 모든 조성에서 블록구조가 별로 존재하지 않음을 보여주었다. 그림 2에서 보듯이 단위체 물비의 변화에 따라 meridional maxima가 조금은 변하지만 비교적 높은 축배향을 나타내고 있으며, 예리한 equatorial reflection으로 보아 질서 있는 lateral packing을 하고 있어서 비록 마구잡이 공중합체가 가지는 무질서 상태에도 불구하고 약간의 3차원적인 질서의 가능성이 확인되었다. 또 비록 큰 결정은 형성하지 못하지만 약 30Å에서 100Å정도의 작은 결정들이 형성됨을 알 수 있었다.^{20~22} 75HBA/25HNA 경우에는 75 mole % HBA 단위체가 자체적으로 HBA구조에 의한 선형 블록을

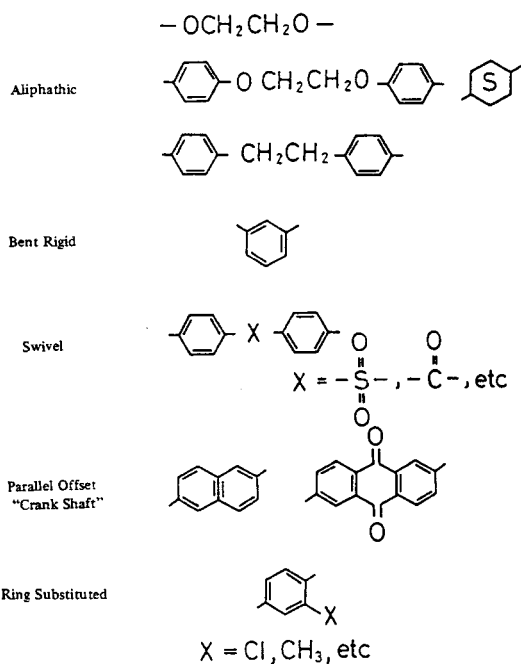


그림 1. Structures used in modification of aromatic thermotropic polyesters.

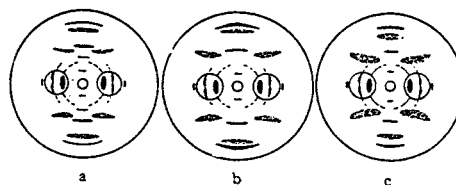


그림 2. Schematics of X-ray fiber diffraction patterns of three HBA/HNA monomer ratios : (a) 30/70, (b) 58/42, (c) 75/25.

만들어 결정들을 쉽게 형성한다. 이런 현상은 HBA를 함유하는 다른 액정고분자에서도 Lenz와 Jin 등에 의해 연구 되었으며, 이는 결정화 유인반응(recrystallization induced reaction)이 중요한 역할을 하는 듯 하다.²³

Nason²⁴이 고분자 압출시에 결정구조에 의한 flow instability가 생기는 현상을 발표한 이래, Krigbaum 등^{13,14}은 high melting crystal이 미치는 영향을 58/42와 75/25 (HBA/HNA) 등에서 살펴보았는데, 높은 전단속도에서는 일정한 모양의 섬유를 얻었으나 낮은 전단속도에서는 그렇지 못하였다.¹⁴ 이러한 flow instability는 두가지 유변학적 특성에 의해 결정된다. 하나는 항복응력때문이고 나머지는 매우 낮은 전단속도 구역에서 관찰되는 shear thinning때문이다.

Crystallite들은 network구조를 만들 수 있기 때문에 항복응력은 초기의 흐름에서 매우 클 수 밖에 없다. 결국

TLCP가 가지는 flow instability는 network구조를 형성하는 어떤 3차원적인 결정 형성 때문이며, 이런 이유로 해서 낮은 전단응력하에서는 crystallite때문에 압출시 고분자물질이 부드럽게 빠져 나가지 못하여 불균일한 형태가 되지만 높은 전단 응력에서는 network구조가 파괴되어 흐름이 안정해진다. 이와같은 효과는 나중에 다시 언급하겠지만 기계적 성질에도 큰 영향을 미친다.

3. TLCP의 압출

TLCP는 가공중 기존의 가소성 수지와는 달리 낮은 점성도와 높은 배향성을 지니므로 용융상태에서 완화시간이 긴 특징을 가진다.²⁵ LCP를 편광현미경으로 관찰하면 각각 다른 배향성을 보여주는 복굴절현상이 나타나는데 이는 초구조(super-structure)를 형성하는 "domain"이라 불린다.²⁶ 배향된 LCP에서 흐름효과는 흐름구역에 존재하는 여러 domain의 안정성여부에 달려있다. 즉, TLCP로 만든 물질의 물리적성질은 분자의 배향분포와 그 정도에 따른 비등방성에 의해 결정된다. 가공중 일어나는 분자들의 배향은 흐르는 형태에 따라 결정되므로 우선 전단흐름효과와 압출가공을 고려해야 한다.

3.1 레올로지

모세관 흐름에서의 배향효과는 최근 많은 논란을 일으키고 있는데, 우선 60/20/20(p-acetoxy benzoic acid/2,6-naphthalene diacetate/terephthalic acid)조성의 TLCP를 연구한 Ide 등¹¹에 의하면, 모세관 레오메터를 통과한 압출물들의 longitudinal 단면을 보면, 시료표면에 좀더 배향된 구조를 가지는 skin-core형태를 가진다. 이들이 조사한 기계적 성질에 대한 shear deformation효과에 의하면, 전단속도와 aspect비의 변화에도 불구하고 기계적 성질은 크게 달라지지 않았다.

Takeuchi 등²⁷은 40PET/60PHB의 Young's 모듈러스가 전단 속도의 증가함을 보여주었다. 또, 같은 조성에서 Cuculo와 Chen 등²⁸은 압출온도와 draw ratio(DR)에 따른 섬유 기계적 성질을 연구하였는데, 그림 3과 4에서 보듯이 압출속도가 증가함에 따라 강도와 모듈러스가 서서히 증가하였다. 압출온도 275°C에서 압출속도를 0.65 m/min에서 6.47 m/min로 증가시키면 강도는 321MPa에서 362MPa로 증가하고, 모듈러스는 26GPa에서 28GPa로 증가하였다. 또 이러한 경향은 275°C보다 낮은 255°C에서 더 크게 나타났다. 이는 녹음온도 이상에서 나타나는 네마틱 액정이 가지는 분자배향에 영향을 받은듯하다. 즉 어느 일정온도와 일정압출 속도에서는 분자배향이 효과적이지만 그 이상의 높은 온도나 과도한 압출속도에서는 효과적이지 못하다는 것이다.

Sugiyama 등²⁹은 자유낙하하는 압출물을 이용하여 전단

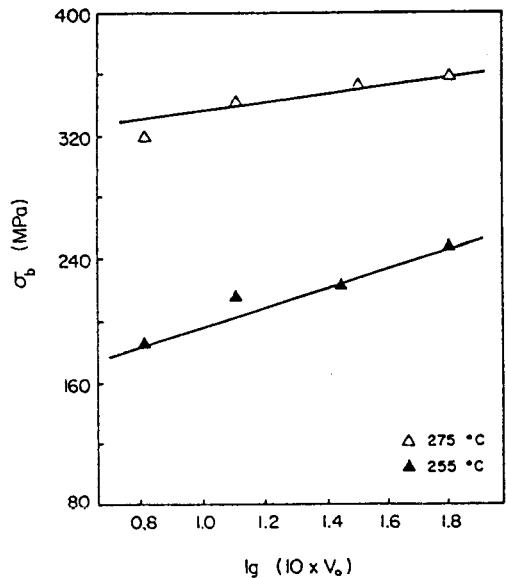


그림 3. Effect of extrusion rate on fiber strength of 40PET/60PHB (IV=0.69 dL/g, Draw ratio $v_f/v_0=26$).

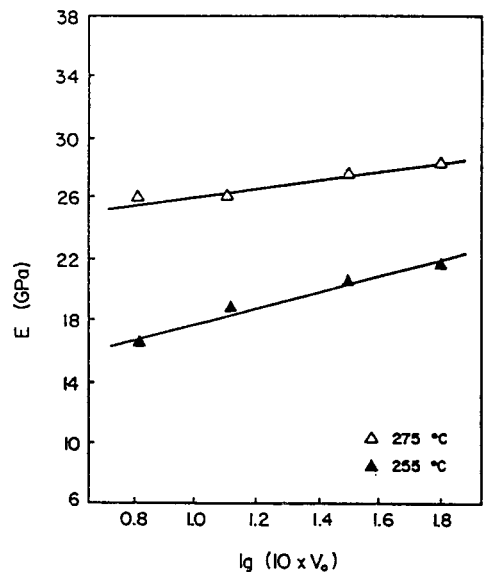


그림 4. Effect of extrusion rate on fiber modulus of 40PET/60PHB (IV=0.69 dL/g, Draw ratio $v_f/v_0=26$).

속도에 대한 배향관계를 조사하였는데, 260°C이하에서 전단속도가 증가함에 따라 배향이 현저히 증가함을 보여주었으나 270°C이상에서는 배향에 대한 전단효과가 거의 없음을 관찰하였다. 이와는 반대로, Muramatsu 등⁵은 40PET/60PHB의 기계적 성질이 전체 전단 변형에만 의존함을 보고하였고, Kenig 등³⁰도 TLCP가 압출될때의 배향은 전단속

도에는 무관하고, 오직 shear deformation에만 관계함을 밝히고 섬유가 가지는 유변학적 성질측면에서 TLCP의 흐름거동을 밝히려고 노력하였다. 그들에 의하면 domain들은 흐르는 동안에 신장되고 전단이나 신장흐름방향으로 배열하여 마치 곧은 막대 입자의 배향거동과 비슷하게 된다고 하였다.

Newtonian fluid에서 곧은 막대의 배향거동을 조사한 Jeffrey³¹에 의하면, 모세관의 전단흐름으로 인한 분자들의 배향은 shear deformation에만 의존하며 매우 낮은 전단 속도에서는 TLCP가 효과적으로 배향할 수 없으며, 높은 배향을 얻고자 할 경우에는 긴시간이 필요하다고 하였다. 전단흐름에서 TLCP의 배향성은 2차원적인 Poiseuille흐름의 적용이 가능한데, 이 경우는 전단영역의 흐름이 균일하지 않다. 즉 전단속도가 관의 벽쪽에서 가장 큰 값을 가지며 중심부로 갈수록 작은 값을 가지게 된다. 더구나 구조상 관 안쪽의 입자들은 이동하는 동안 계속 같은 응력을 받지 못하므로 TLCP가 갖는 전단속도도 각각 다를 것이다. 전단영역에서 보여주는 이와같은 불균일성때문에 전단속도의 증가는 전체시료의 평균배향에 큰 영향을 주지 못하므로 전단속도는 배향과 무관하다는 이론도 있을 수 있다.³¹ 아

무튼, 중심부에서는 상대적으로 느린 전단속도가 작용되므로 domain들이 뒤엉겨서 불균일한 배향을 가지게 되므로 전단속도 증가에 따른 전체적인 효과는 바깥층의 배향만으로 고려할때 약간의 증가로 그칠 것이다. 모세관 속에서 배향에 미치는 전단속도가 이렇게 일정치 않으므로 만약 긴 관을 사용한다면 분자가 통과하는 시간을 길게하여 전체분자가 일정한 수준의 배향을 가지게 할 수 있을 것이다.

3.2 물폴로지

Sawyer와 Jaffe³²가 연구한 압출된 막대모양의 시료에서 (그림 5 참조) 배향이 잘된 표면부분과 덜 배향된 속부분을 확인할 수 있다[그림 5(b)]. 즉, 표면에서 중심으로 갈수록 domain들이 불규칙한 배향을 하고 있다. 이를 보다 확실하게 알 수 있게 기포가 들어 있는 시료의 경우, 표면부분에는 보다 신장된 모양의 기포를 볼 수 있으나 중심부분은 그렇지 못하여 둥근 모양의 기포를 그대로 유지하게 된다 [그림 5(c)와 (d)]. 따라서 DR을 크게 하여 분자들의 배향을 보다 좋게 하면 표면과 속부분의 배향비가 크게되어 결국 두 부분의 경계가 뚜렷해져서 표면부분에서는 보다 길어진 층상구조가 관찰될 것이다. 이런 층상구조나 표면과 속부분에서 생기는 현상은 대부분 가공과정에서 TLCP가

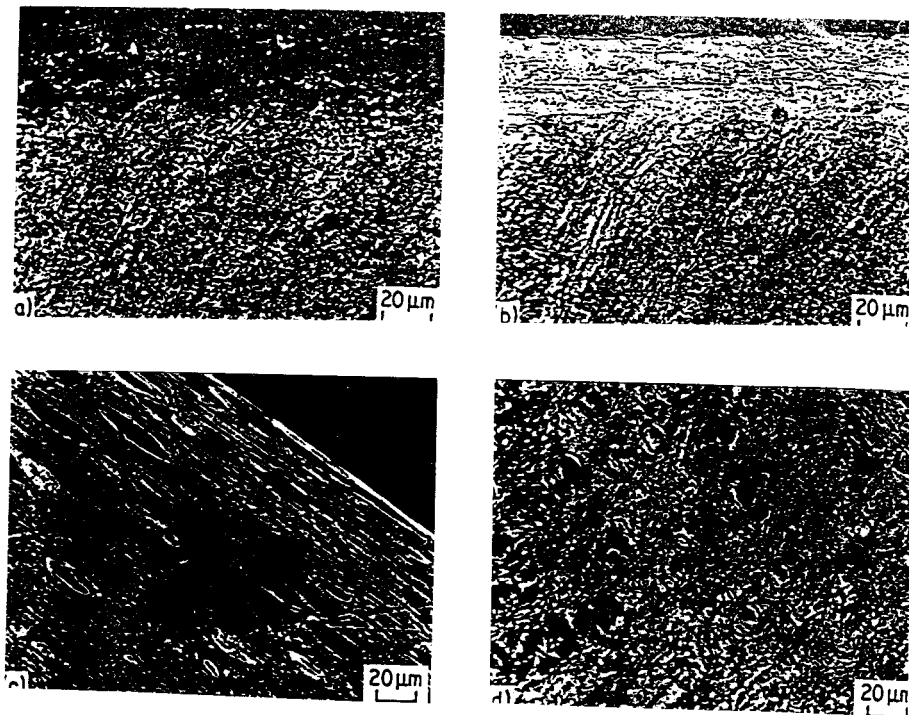


그림 5. Polarized light micrographs of an extruded rod thin section reveal a partially oriented skin and an unoriented core. Comparison of the section shown in the orthogonal position (a) and at 45 degrees to the crossed polars (b) shows the orientation of the skin(top) compared to the core. A section of a rod containing voids clearly shows this skin (c) orientation compared to the core (d) as the voids are elongated in the former and rounded in the latter.

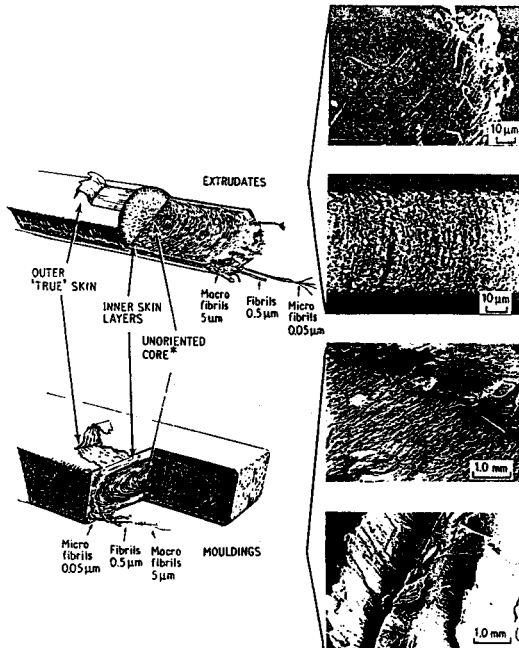


그림 6. The LCP polymer structures of extrudates (top) and mouldings(bottom) are shown in both the artists views(left) and by micrographs (right).

보여주는 특성에 기인하여, 압출시 가해지는 여러가지 힘의 방향에 따라 생성되는 층상구조들의 평균배향이 각각 다르므로 그에 따른 미세구조도 달라지게 될 것이다.

미세구조를 보면 매우 배향이 잘된 맨 바깥층과 보다 안쪽의 층 그리고 배향이 좋지 못한 속부분의 세부구조로 나눌 수 있다(그림 6). 판상구조나 측면 밴드구조는 약 $0.5\mu\text{m}$ 단위이고 이보다 미세한 섬유상 구조는 약 $0.05\mu\text{m}$ 이며 이런 작은구조들의 집합체는 대개 $1\sim 5\mu\text{m}$ 의 직경을 가진다. 이들은 주로 domain들이나 에칭된 가닥들에서 관찰이 가능하다.

4. TLCP의 방사

액정섬유 방사에서 필라멘트들의 비등방성 구조는 분자 사슬 스스로 또는 외부에서 가해지는 힘에 대해 액정사슬이 일정방향으로 배향을 하여 "ordered phase"를 만들기 때문에 생긴다. 이 ordered phase는 고분자사슬이 강직한 정도에 따라 달라진다. 강직한 사슬들은 비등방성 상을 형성하는 능력이 좋아서 ordered phase를 잘 형성하지만 유연하거나 반강직한 사슬들은 사슬의 집합이나 구부러짐 또는 엉킴 때문에 한계가 있다.

TLCP에서는 견고한 주사슬에 제한적이지만 약간의 불

규칙한 부분을 도입하기 위해 치환체나 유연격자 또는 크랭크 샤프트 단위체 등을 일부 포함시켜도 비등방성상은 가능하다. 그러나 이런 불규칙한 부분들은 용융상태에서 결정화와 분자들의 배향 등을 방해하여 방사시 as-spun 필라멘트내에서 배향구조의 형성을 저해한다. 따라서 높은 분자배향과 높은 모듈러스값을 가지기 위해서는 적절한 가공조건과 분자설계가 있어야한다. 일반적으로 유연한 중합체를 매우 신장된 형태로 가공하기 위해서는 drawing 등을 통해 고체 반결정상태에서 중합체를 연신하거나 이미 연신된 상태에서 결정화를 시킨다면 가능하다. 이상의 방법^{33, 34}을 이용한 예로 폴리에틸렌의 경우 drawing과정을 통하여 Young's 모듈러스를 70GPa로 올릴 수 있으며, 적절한 용액 방사기술을 이용하면 모듈러스값이 약 100GPa의 필라멘트를 만들 수 있고, 비록 이론적이기는 하지만 300GPa 까지도 가능하다.³⁵

4.1 기계적 성질

4.1.1 DR효과

용융이나 용액상태에서 액정의 거동을 보여주는 막대모양의 고분자들은 가급적 신장된 형태를 취하기 때문에 약간의 사슬접힘이나 엉킴 등은 무시될 수 있으며, 만약 이러한 상태에서 elongational field를 외부에서 가해준다면 보다 나은 extended-like conformation을 가지게 되어 높은 모듈러스나 강도를 나타낼 것이다. Ide 등³⁶은 분자배향을 증가시키는데는 extensional flow가 효과적임을 알았으며, 이는 spin draw ratio와 밀접한 관계가 있다. 일반적으로 용융방사하에서 LCP의 배향효과는 DR에 따라 모듈러스와 강도가 어떻게 변화 하는가를 측정하면 알 수 있다. 40PET/60PHB의 경우 265°C 에서 최종 인장강도와 초기 모듈러스는 DR이 증가함에 따라 증가하는데, DR이 62에서 460으로 증가하면 모듈러스는 20% 증가하지만 강도는 거의 70% 증가를 보인다(그림 7 참조).²⁷ 한편 Tealdi 등³⁷은 같은 40PET/60PHB 조성에서, 모듈러스가 DR의 증가에 따라 갑작스럽게 증가하는 전이점이 있음을 확인하였다. 이는 고분자가 용융방사될때 섬유축 방향을 따라 쉽게 LCP의 domain들이 배향하는 성질때문에 일정 DR이상

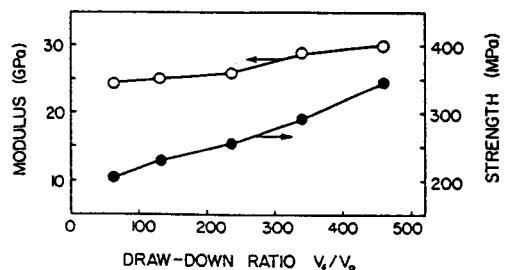


그림 7. Effect of draw-down ratio on fiber strength and modulus of 40PET/60PHB($IV=0.56\text{ dL/g}$, $v_0=0.79\text{ m/min}$, $T=265^\circ\text{C}$).

서 높은 모듈러스를 나타내는 섬유상의 구조를 갖게 되기 때문이다. 그러나 이미 발표된 여러가지 결과에 의하면 높은 모듈러스를 얻기 위해 반드시 높은 DR을 필요로 하지는 않는다는 점이다. Kenig 등³⁸은 DR이 10이하의 값에서도 많은 LCP들이 최대 모듈러스를 얻기에 충분하다고 하였으며, Ide와 Ophir 등³⁶은 HBA/HNA/TPA 폴리머에서 실제로 DR이 약 50일때 최대값을 보고하였다. 또 Muramatsu와 Krigbaum⁵은 40PET/60PHB에서 DR=10일 때 최대 모듈러스를 보고하였다. 이런 결과는 Itoyama³⁹에 의해서도 확인되었다.

4.1.2 온도효과

방사온도(Ts)에 따른 여러가지 상반되는 결과가 보고되고 있는데 40PET/60HBA에서 Acierno⁴⁰는 가장 낮은 온도에서 가장 높은 32GPa의 모듈러스값을 얻었다. 그러나 Cuculo 등²⁸은 이와 완전히 반대의 결과를 보여주었다. 즉 방사온도와 모듈러스는 비례한다고 하였는데, 실제로 230℃에서 온도를 증가시킬 수록 모듈러스가 증가함을 확인하였다. 그림 8에서 볼 수 있듯이 초기 모듈러스는 방사온도(Ts)가 증가함에 따라 증가하다가 260℃ 이상이 되면 더 이상 증가하지 않는다. 이런 결과는 260℃ 이상 온도에서 결정이 완전히 녹아 완벽한 네마틱 액정상태를 이루기 때문이다. 강직한 열방성 코폴리에스테르의 온도효과에 대한 또 다른 논문^{39,41}중에서, Itoyama 등³⁹은 녹음온도에 가까운 335℃에서 가장 낮은 모듈러스값을 가지고 녹음온도 보다 조금 높은 340~355℃에서 모듈러스의 값이 급격히 증가할뿐 아니라 역시 DR에 강하게 의존함을 발표하였다. Krigbaum 등¹²에 의하면 260℃에서 58HBA/42HNA는 약 550 g/denier의 모듈러스를 나타내며, 75HBA/25HNA는 320℃에서 최대값인 208 g/denier를 나타내었으나(그림 9 참조), 30HBA/70HNA는 335℃에서 186 g/denier밖에 보여

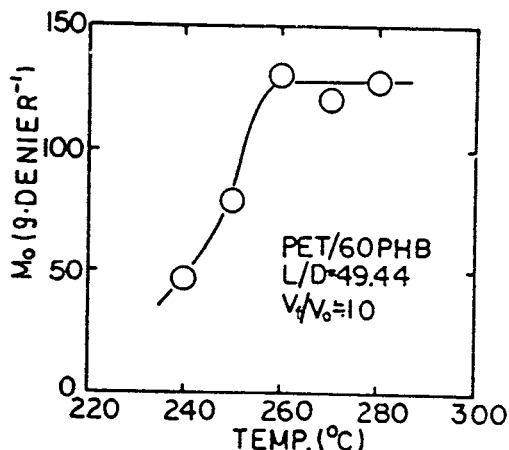


그림 8. Initial modulus of fibers having a spin draw ratio of approximately 10 shown as a function of spinning temperature.

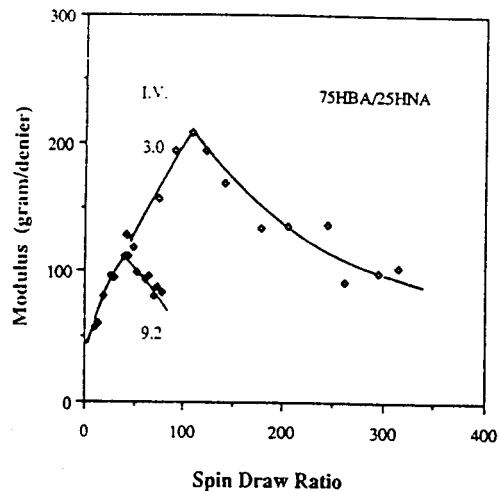


그림 9. Initial modulus of fibers spun at 320℃ from the 75HBA/25HNA polymers having inherent viscosity 9.2 and 3.0 dL/g plotted against spin-draw ratio.

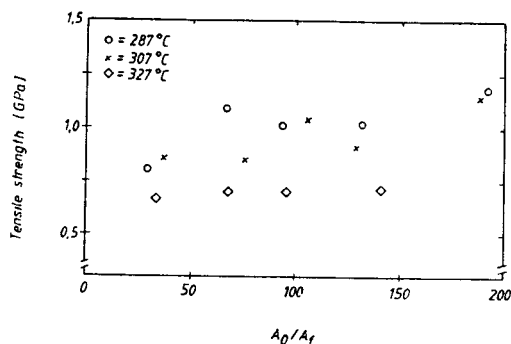


그림 10. Tensile strength vs. spin-draw ratio.

주지를 못했다. 이 결과들은 온도와 DR은 물론 분자량에도 의존한다.^{12,13} 이상의 결과에 의하면 온도에 따른 모듈러스 변화의 경향이 확실하지 않음을 알 수 있는데, 이는 코폴리에스테르의 분자량의 차이나 sequence distribution이 기계적 성질에 많은 영향을 주는 것 같다. 다시말하면, 코폴리에스테르는 높은 온도에서 trans-esterification이나 열분해 등으로 물성에 큰 영향을 받게 되는데, 이에 대해서는 더욱 많은 연구가 필요하다.^{42~45}

모듈러스 뿐아니라 인장강도도 Ts에 의해 영향을 받는데, Sarlin 등⁴⁶에 의하면, Vectra A900을 287℃, 307℃와 327℃에서 방사할때 인장강도는 DR이 증가함에 따라 서서히 증가하였으며, 가장 높은 DR에서 방사한 결과 가장 낮은 287℃에서 가장 높은 강도값을 얻을 수 있었다(그림 10 참조). 반면에 가장 높은 온도에서는(Ts=327℃) 인장강도가 DR에 무관하였다. 강도는 모듈러스에 비해 서로 비교할 만한 결과가 그리 많지 않지만, Cuculo²⁸는 인장강도

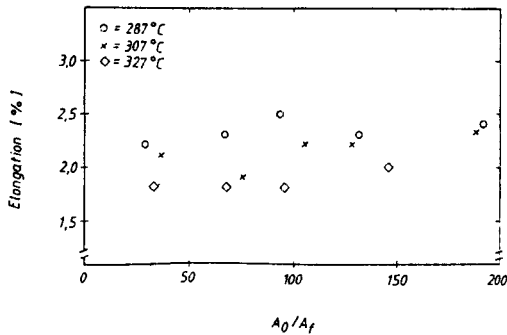


그림 11. Elongation at break against spin-draw ratio.

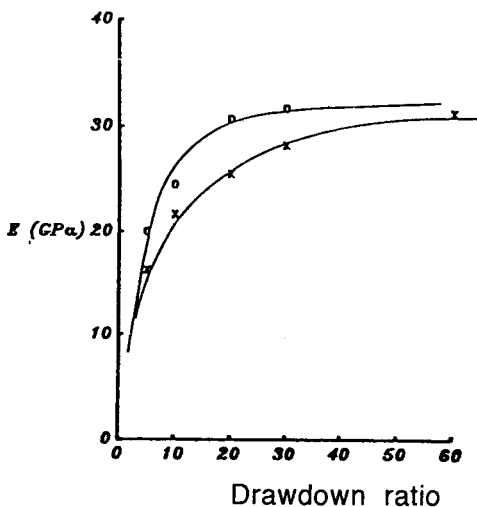


그림 12. Elastic modulus of PET/60PHB vs. drawdown ratio at different external spinning temperatures: (○) $T=100^{\circ}\text{C}$, (×) $T=25^{\circ}\text{C}$. Extrusion temperature is 260°C .

가 온도와 DR에 비례하여 증가함을 보고하였고, 이는 Calundann 등⁴⁷과 Sarlin 등⁴⁶의 결과와도 일치한다.

그림 11에서 알수 있듯이 Elongation at break(Eb)는 DR에는 무관하지만, Ts가 증가하면 그에 따라 감소한다⁴⁶. Vectra A900은 가장 낮은 Ts에서 Eb가 2.4%지만 가장 높은 Ts에서는 1.8%를 나타내었다. 조성이 40PET/60PHB인 코폴리에스테르에서, Acierno 등⁴⁰은 거의 1.5% Eb값을 가짐을 발표하였으나, Calundann과 Jaffe⁴⁷는 일정 온도에서 DR에 따라 Eb가 5%까지 가능함을 보고하였다.

Lewis와 Fellers⁴⁸에 의하면, 압출속도가 0.21 m/min의 조건으로 등은 용융방사시 40PET/60PHB는 인장성질이 증가하였으나 조금 빠르게 한 0.46 m/min에서는 그렇지 못하였다. 또 0.21 m/min, 270°C 에서 부터 비등은 용융방사된 섬유는 305MPa의 인장강도를 가지지만, 270°C 에서

일정하게 등은 용융방사된 섬유는 488MPa의 인장강도를 보고하였다. 그러나 놀랍게도 이 두 경우 모두 비슷한 정도의 결정배향이 관찰되었다. 따라서 기계적 성질의 증가는 결정성 요소만으로는 설명할 수 없음을 알았다. 그러나 한편으로, 잘 조절된 뜨거운 공기로 방사한 결과 인장 모듈러스와 강도가 모두 증가함을 보이고 있다.⁴⁹ 그림 12에서 볼수 있듯이 방사공은 송풍에 의한 온도변화에 의해 언제나 영향을 받는다.

4.2 물폴로지

큰 aspect ratio를 가지는 섬유는 용융상태에서 잘 배향되어 있고 extended 사슬형태를 갖기 때문에 일반적으로 좋은 기계적 성질을 지닌다. 기계적 성질과 배향성과의 관계는 이미 여러 논문에서 언급되었는데,^{5,13,39,41,48} Herman에 의하면,

$$f = \frac{3(\cos^2\theta) - 1}{2}$$

TLCP의 DR값이 증가할수록 f는 비례하여 증가한다. 예를 들어 260°C 에서 방사된 40PET/60PHB의 경우 DR=1이면 $f=0.2$ 이고, DR을 50으로 증가시키면 f는 0.8을 나타낸다. 두 용융방사 과정에서 볼 때 TLCP의 기계적 성질은 발달된 배향구조에 있음을 알 수 있다. SEM을 이용하여 온도에 따른 as-spun fiber의 구조가 여러 논문에서 발표가 되었다.^{27,46} 일반적으로, 낮은 온도에서 얻은 자유 낙하 압출물이나 as-spun fiber들은 거칠고, 불균일하며, 덜 발달된 배향을 가지지만, 상대적으로 높은 압출온도에서는 매우 잘 배향되고 매끄러운 섬유상을 보여준다. 40 PET/60PHB의 섬유는 약 $1.5\sim 4\mu\text{m}$ 의 잘 발달된 매끄러운 섬유상구조를 가지는 반면 등방성인 PET와 72PET/28PHB들은 40PET/60PHB와 같은 조건에서 방사를 하여도 배향이 좋지못하고 섬유상도 이루지 못한다. 그러나 빠른 속도로 방사를 한다면 섬유상의 구조가 가능하다.^{50,51} 여

표 1. SEM Observations of Morphology of Various Fibers

Polymer	v_f/v_o^a	Extrusion temperature	
		Below 255°C	Above 255°C
40PET/60PHB	ca. 1 (free fall)	Poorly oriented, nonfibrillar	Fairly oriented, fibrillar
	151 ^b	Fairly oriented, fibrillar	Highly oriented, well-developed fibrillar
72PET/28PHB	151 ^b		Poorly oriented, nonfibrillar
PET	151 ^b		Poorly oriented, nonfibrillar
	High-speed spun		Highly oriented, fibrillar ^c

^a v_f =take-up velocity; v_o =extrusion rate.

^b v_f =approximately 200 m/min.

^c $v_f > 6000$ m/min.

러가지 섬유유 의 물폴로지를 표 1에 실었다.

Vectra A900인 경우⁴⁶, Ts가 287℃, DR=190에서는 결함이 없는 둥근 섬유상을 얻었으나 방사온도를 더 높혀 Ts=307℃, DR=100일 때는 둥근 모양을 잃어버리고, 균열이 생긴 macrofibril의 묶음이 형성됨을 관찰하였다(그림 13 참조). 또 방사온도를 더 올리면 확실한 crack-like 결함들이 macrofiber 묶음 사이에서 관찰됨을 확인하였다. 40PET/60PHB fiber에 이 관찰되는 큰 섬유상의 형성은 매

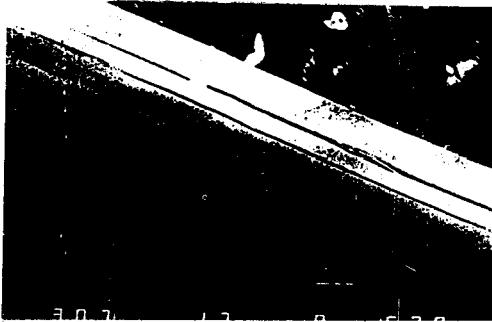


그림 13. SEM photograph of fiber, Ts=307℃ and spin-draw ratio about 100.

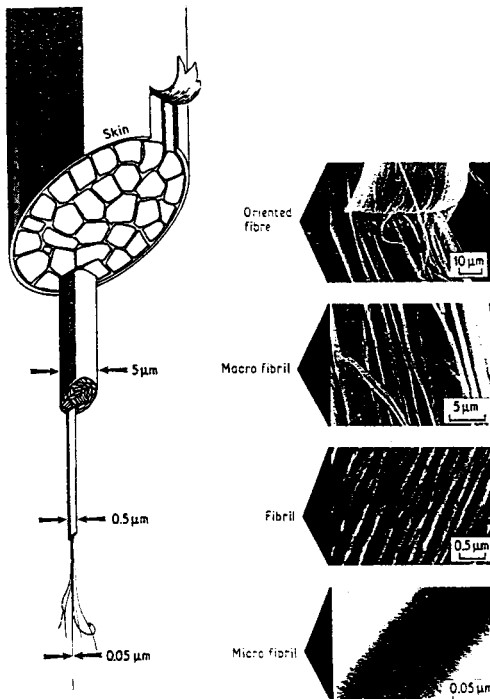


그림 14. The LCP structural model shows the hierarchial, fibrillar texture of LCP materials in an artist's drawing(left) and in micrographs of oriented materials(right).

우 예외적이며 이것에 대해서는 더 많은 연구를 필요로 한다. 위의 결과는 방사온도와 DR이 물폴로지에 직접적인 관계가 있음을 뜻하며, 이는 곧 기계적인 성질에 직결 된다.

섬유 조직의 구조에 대한 모델은 Dobb 등⁵²에 의해 PPTA에서 처음 연구된 이래 Sawyer와 Jaffe³²가 나프탈렌 구조를 포함하는 TLCP섬유의 구조를 광학현미경과 전자 현미경으로 자세히 연구하였다. 이미 압출물들의 전자 현미경 구조에서 보았듯이 잘 배향된 TLCP구조에서 흔히 관찰되는 구조모델을 그림 14에 나타내었다. 지름이 약 5μm되는 macrofibril은 섬유의 벗겨진 부분이나 분절된 표면 등에서 찾아볼 수 있고, 직경이 0.5μm되는 부분은 역시 섬유의 벗겨진 부분이나 분절된 표면 또는 에칭된 부분에서 관찰 가능하다. 섬유의 매우 얇은 부분이나 에칭된 부분에서 관찰이 가능한 미세섬유 경우는 평균지름이 약 0.05μm (50 nm) 정도인데 이는 TLCP의 사슬직경을 0.5 nm로 했을 때 약 100여개의 TLCP사슬의 묶음으로 볼 수 있다. 물론 이런 경우는 앞서 지적하였듯이 연신된 LCP사슬의 묶음 (또는 다발)이거나 반결정성의 라멜라 구조에 해당된다. PPTA의 미세섬유는 지름이 약 0.03~0.04μm(30~40 nm)이며 최소 3nm까지의 가장 미세한 구조가 관찰되었고, 나프탈렌 구조를 포함하는 TLCP의 경우는 가장 미세한 구조로는 두께가 5nm까지 관찰되었다. PPTA 섬유의 물폴로지가 제조방법에 따라 크게 변하는 예도 보고된 바 있다.⁵³

5. TLCP의 열처리 효과

TLCP를 녹음 온도이하의 적당한 온도에서 일정시간 동안 열처리를 하면 코폴리에스테르들의 lateral order가 증가함은 물론, 마구잡이 서열에 영향을 주어 높은 녹음전이 온도를 가지는 보다 질서 있는 결정을 보여준다.^{54,55} 또한 열처리후 dynamic모듈러스도 변화하는데,³⁹ 이는 열처리 효과가 고분자의 구조에 크게 영향을 주는듯하다.

Lin과 Winter⁵⁵에 의하면 73HBA/27HNA 코폴리머의 경우, Tm이상의 온도인 290℃(Tm=280℃)에서 열처리하면 high melting crystal(Tm≈315℃)을 형성할 수 있으나 300℃이상에서의 열처리 효과는 코폴리에스테르구조에 더 이상 영향을 주지 못하며, 또한 열처리효과는 mold된 시료보다는 stretch된 시료에 더 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다(그림 15 참조).

Kaito 등⁵⁶은 가공시 열처리에 의한 결정구조의 변화를 WAXD로 연구하였는데, 그들은 73HBA/27HNA가 열처리 전의 hexagonal구조에서 230℃로 열처리하면 orthorhombic구조로 전이됨을 확인하였다. 또 DSC로도 이를 확인하였는데(그림 16 참조) as-extruded 시료를 일정한 속도로

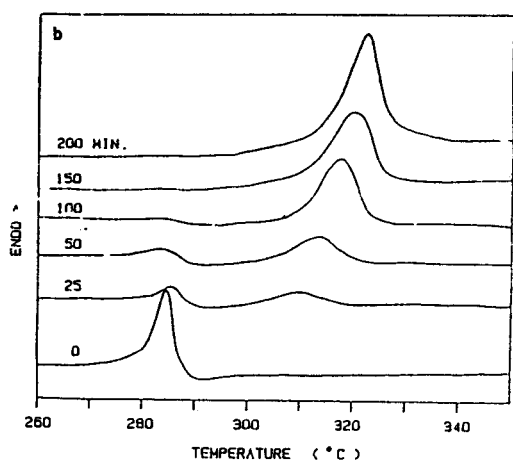
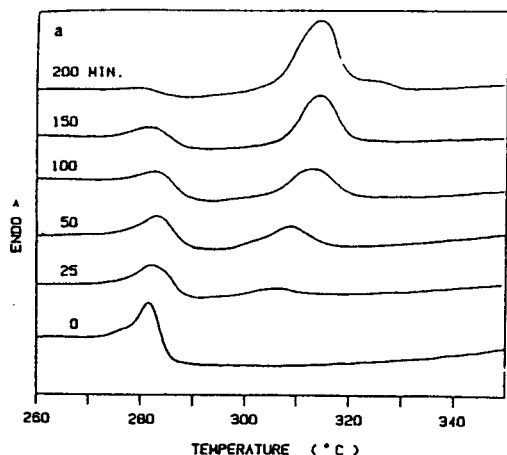


그림 15. DSC curves of (a) molded samples and (b) stretched samples. Parameter is the isothermal annealing time at 290°C. The scan rate was 20 K/min.

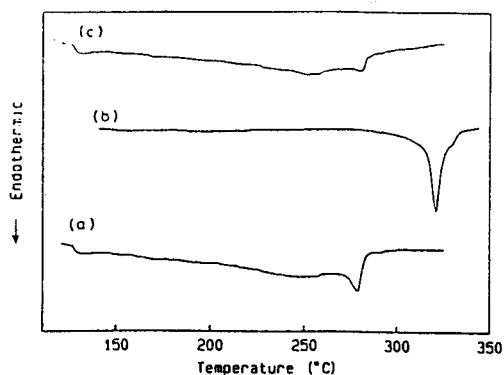


그림 16. DSC thermograms of HBA/HNA copolyester : (a) unannealed, (b) annealed at 270°C for 6 hours, (c) second DSC heating trace of annealed sample.

가열하면 220~230°C에서 녹기 시작하여 240~280°C 사이에서 완만하고 작은 흡열피크들이 나타난다. 반면에 열처리한 시료는 320°C에서 더 큰 엔탈피변화를 수반한 날카롭고 강한 피크가 생기며, 이는 WAXD를 이용하여 확인하였듯이 더 높은 구조적 질서도를 가지는 orthorhombic 결정으로 변화했음을 알 수 있다. 그러나 열처리한 시료를 DSC로 재가열하면, 열처리전과 거의 같은 DSC곡선을 얻게되는데, 이는 열처리에 의해 얻은 orthorhombic구조가 녹음과 재결정 과정에 의해 hexagonal구조로 다시 돌아옴을 의미한다(그림 16(c) 참조). 그림 17에서 보듯이 230°C이하의 열처리온도(T_a)에서는 equatorial WAXD 모양에

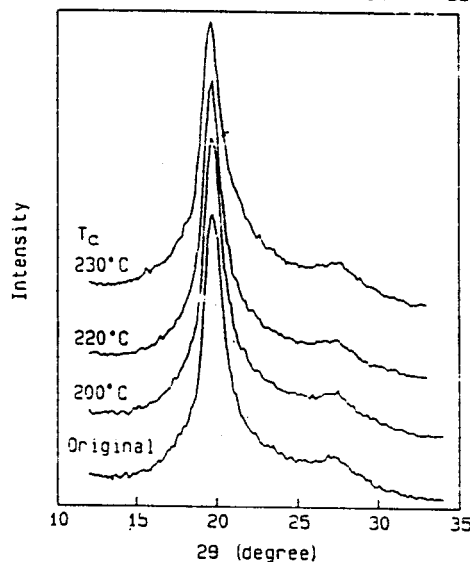
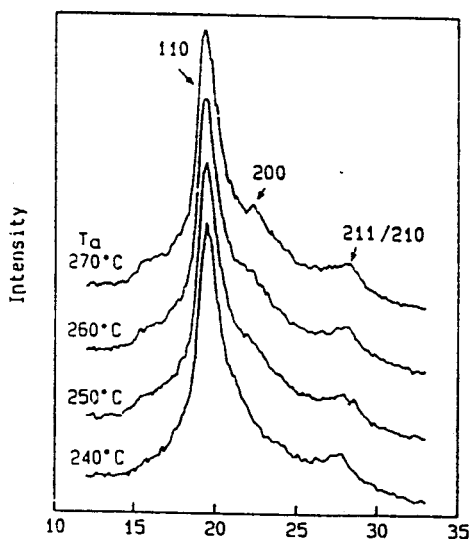


그림 17. Effects of annealing temperature(T_a) on the equatorial WAXD profile.

거의 변화가 없다. 단지 $2\theta=19.8^\circ$ 의 reflection이 약간 낮은 Bragg각을 나타낼 뿐이지만, Ta가 230°C 이상에서는 $2\theta=22.5^\circ$ 와 16° 의 두 reflection이 새롭게 fiber diagram으로 나타나고 있다. 이런 결과로 볼 때, 230°C 이상에서 열처리할 때 생기는 premelting이나 reorganization 과정이 hexagonal 구조로 부터 보다 높은 구조질서를 가지는 orthorhombic으로 전이되게 유도하며, 이 온도에서 3~48시간 동안 열처리를 하면 녹음선이 온도는 시간이 증가할수록 더 높은 온도 구역으로 움직이게 된다. 결국 적당한 열처리 온도는 물성에 상당한 효과가 있음을 알 수 있다.

이와 관계되는 또 한가지 흥미로운 사실은, 73HBA/27HNA를 290°C 에서 열처리한 시료의 storage와 loss 모듈러

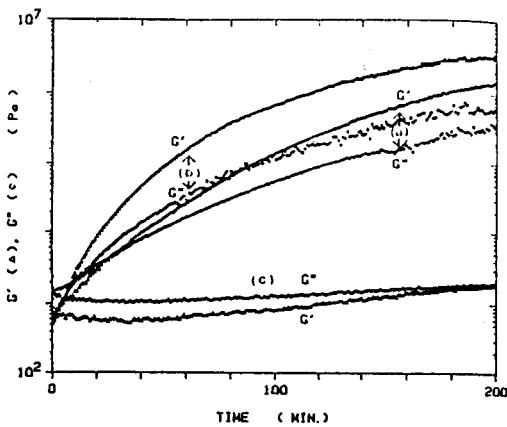


그림 18. Evolution of apparent storage modulus, G' , and apparent loss modulus, G'' , during isothermal annealing at 290°C : (a) molded sample, (b) stretched sample, (c) sample had been subjected to prior heating to 320°C .

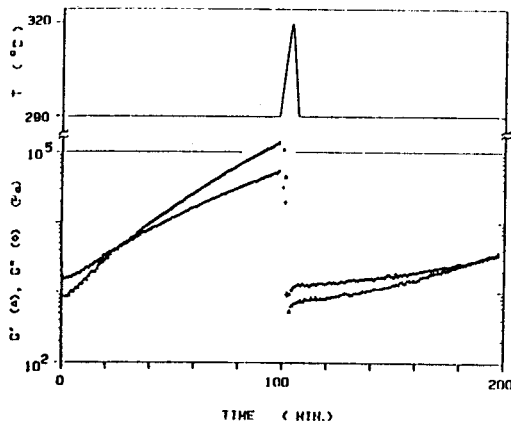


그림 19. Evolution of apparent storage modulus, G' , and apparent loss modulus, G'' , of a molded sample annealed at 290°C . In the end of the first 100 min, the sample was rapidly heated to 320°C and then cooled back to 290°C .

스들이 매우 증가함을 확인하였고 stretch한 시료의 경우는 기계적 성질이 보다 증가됨을 알았다. 그러나 320°C 로 가 열후 290°C 에서 등온 열처리 한 시료는 high melting crystal을 형성하지 못하였고, dynamic 모듈러스도 조금 밖에 증가하지 않았다(그림 18, 19 참조). 이는 320°C 에서 액정성질을 나타내는 분자의 배향성이 일부 파괴되기 때문으로 추측된다. 결국 Vectra A900을 290°C 에서 200분동안 열처리후에 complex 모듈러스가 3배 이상 증가함을 보고 하였다⁵⁵.

결정성을 높이는 데는 열처리 온도뿐만 아니라 열처리 시간도 매우 중요한데, 본인 등의 연구에 의하면 나프탈렌을 포함하는 마구잡이 TLCP분말시료를 일정한 Ta에서 9시간 동안 열처리시킨 결과 열처리전보다 크기는 약 2.5배 이상의 결정화도 증가를 볼 수 있었으며,⁵⁷ 똑같은 조성의 일정서열 TLCP의 경우도 보다 결정화되는 경향을 알 수 있었다.⁵⁸

6. 결 론

열방성 액정고분자는 낮은 용융점도와 긴 완화시간 그리고 매우 작은 die swell 등의 특성을 가지므로 종래의 열가소성 고분자와는 다른 가공상의 이점이 있으며, 특히 가공상 제한이 많은 유방성 액정 고분자에 비해 여러 장점을 가진다. 그러나 흐름방향에 수직한 방향으로 강한 분자간 인력을 가지지 못하거나 가공중 일어날 수 있는 에스테르 교환 반응과 열분해 반응 등이 항상 고려되어야 한다.

TLCP가 가지는 3차원적 결정구조는 압출이나 방사시 유동성에 영향을 주며, 결국 TLCP의 기계적 성질을 변화시킨다. 기계적 성질을 증가시키기 위해 가공장치내 흐름의 형태, draw ratio와 가공온도 그리고 가공후 열처리 등이 적절히 이용 되기도 한다. 일부의 TLCP는 결정이 완전히 녹아 완벽한 액정상태를 이루는 가공온도에서는 높은 draw ratio를 통해서 보다 나은 extended-like conformation을 가지게 된다. 이상태에서 전자현미경을 통해 관찰된 TLCP 미세섬유의 평균지름은 약 50 nm 정도이며, 특히 PPTA의 경우는 최소 3 nm까지도 관찰 가능하다.

이상에서 살펴본 TLCP를 이용한 가공상의 여러 문제점을 해결하고, 경제성 및 기계적 성질을 최대한으로 증가 시키기 위해, 오래전부터 열가소성 고분자를 매트릭스로 사용하고 TLCP를 보강제로 사용하는 여러형태의 고분자 복합재료가 개발되고 있다.

감사의 글: 본 원고를 수정해 주시고 조언해 주신 고려대학교 화학과의 진정일 교수님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. W. Morgan, *Macromolecules*, **10**, 1381 (1977).
2. T. I. Bair, P. W. Morgan, and F. L. Killian, *Macromolecules*, **10**, 1396 (1977).
3. S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaefgen, and L. W. Gulrich, *Macromolecules*, **10**, 1390 (1977).
4. W. J. Jackson, Jr. and H. F. Krigbaum, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1695 (1986).
5. H. Muramatsu and W. R. Krigbaum, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1695 (1986).
6. G. W. Calundann, U. S. Patent, 4,161,470 (1979).
7. J. -H. Chang and R. W. Farris, in preparation.
8. J. -H. Chang, B. W. Jo, and S. M. Lee, in preparation.
9. H. F. Khufuss and W. J. Jackson, Jr., U.S. Patent 3,778,410 (1973).
10. W. J. Jackson, Jr., *Br. Polym. J.*, **12**, 163 (1980).
11. A. Ophir and Y. Ide, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 792 (1983).
12. H. Muramatsu and W. R. Krigbaum, *Macromolecules*, **19**, 2850 (1986).
13. W. R. Krigbaum, C. K. Liu, and D. K. Yang, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1711 (1988).
14. D. K. Yang and W. R. Krigbaum, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **27**, 819 (1989).
15. S. M. Aharoni, *Macromolecules*, **21**, 1941 (1988).
16. H. R. Kricheldorf, R. Pakull, and S. Bachner, *Macromolecules*, **21**, 1929 (1988).
17. G. W. Calundann, U. S. Patent 4,067,852 (1978).
18. G. W. Calundann, U. S. Patent 4,161,470 (1979).
19. G. W. Calundann, U. S. Patent 4,184,996 (1980).
20. J. Blackwell, G. A. Gutierrez, and R. A. Chevers, *Macromolecules*, **17**(6), 1219 (1984).
21. D. J. Blundell, *Polymer*, **23**(3), 359 (1982).
22. J. Blackwell, A. Biswas, and R. C. Bonart, *Macromolecules*, **18**(11), 2126 (1985).
23. R. W. Lenz, J. -I. Jin, and K. A. Feightinger, *Polymer*, **24**, 327 (1983).
24. H. K. Nason, *J. Appl. Phys.*, **16**, 338 (1945).
25. G. G. Viola and D. G. Baird, *J. Rheol.*, **30**(3), 601 (1986).
26. N. J. Alderman and M. R. Mackley, *Faraday Discuss., Chem. Soc.*, **79**, 149 (1985).
27. Y. Takeuchi, F. Yamamoto, and S. Yamakawa, *Polym. J.*, **16**, 579 (1984).
28. J. A. Cuculo and G. Y. Chen, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 179 (1988).
29. H. Sugiyama, D. N. Lewis, J. L. White, and J. F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2329 (1985).
30. S. Kenig, *Polym. Eng. Sci.*, **29**(16), 1136 (1989).
31. G. B. Jeffrey, *Proc. Roy. Soc.*, **A102**, 161 (1922).
32. L. C. Sawyer and M. Jaffe, *J. Mat. Sci.*, **21**(6), 1897 (1986).
33. G. Capaccio and I. M. Ward, *Polymer*, **16**, 239 (1975).
34. G. Capaccio, A. G. Gibson, and I. M. Ward, "Ultra-High Modulus Polymers", A. Ciferri and I. M. Ward, Ed., London, Applied Science Publisher, pp. 1-76 (1979).
35. A. J. Pennigs and K. E. Meihuizen, "Ultra-High Modulus Polymers", A. Ciferri and I. M. Ward, Ed., London, Applied Science Publishers, pp. 117-137 (1979).
36. I. Ide and Z. Ophir, *Polym. Eng. Sci.*, **23**(5), 261 (1983).
37. A. Tealdi, A. Ciferri and G. Conio, *Polym. Commun.*, **28**(1), 22 (1987).
38. S. Kenig, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 887 (1987).
39. K. Itoyama, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1845 (1988).
40. D. Acierno, F. P. La Mantia, G. Polizotti, A. Ciferri, and B. Valenti, *Macromolecules*, **15**, 1455 (1982).
41. J. C. Jenkins and G. M. Jenkins, *J. Mat. Sci.*, **22**(10), 3784 (1987).
42. A. Muhlebach, J. Economy, R. D. Johnson, T. Karis, and J. Lyerla, *Macromolecules*, **23**, 1803 (1990).
43. R. S. Porter, Thermal Analysis Proc. 9th ICTA Congress, Jerusalem, Israel, Aug. 21-25, 1988.
44. J. Kugler, J. W. Gilmer, D. Wiswe, H. G. Zachmann, K. Hahn, and E. W. Fischer, *Macromolecules*, **20**, 1116 (1987).
45. J. -I. Jin, J. -H. Chang, K. Hatada, K. Ute, and M. Hotta, *Polymer*, **33**, 1374 (1992).
46. J. Sarlin and P. Tormala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 453 (1990).
47. G. W. Calundann and M. Jaffe, The R. A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research, XXVI, Synthetic Polymers, Houston, TX, Nov. 1982, pp. 247-287.
48. D. N. Lewis and J. F. Fellers, "High Modulus Polymers", A. E. Zachariades and R. S. Porter, Ed., NY, Marcel Dekker Inc., 1988, pp. 1-36.
49. D. Acierno, E. Amendola, C. Carfagna, A. T. Di Benedetto, L. Incarnato, L. Nicolais, and M. R. Nobile, Proceedings of the sixth Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Nice, France, April 17-20, 1990, p. 10.01.
50. G. Perez, "High-Speed Fiber Spinning", A. Ziabicki and H. Kawai, Ed., Wiley Interscience, New York, 1985.
51. J. W. S. Hearle and R. H. Peters, "Fiber Structure", Manchester, Textile Institute, London, 1963.
52. M. G. Dobb, D. J. Johnson, and B. P. Saville, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **58**, 237 (1977).
53. H. J. Park, Ph. D. Thesis, Korea University, Seoul, Korea, Feb., 1989.
54. G. D. Butzbach, J. H. Wendorff, and H. Zimmermann, *J. Polymer*, **27**, 1337 (1986).
55. Y. G. Lin and H. H. Winter, *Macromolecules*, **18**(11), 2126 (1985).
56. A. Kaito, M. Kyotani, and K. Nakayama, *Macromolecules*, **23**, 1035 (1990).
57. J. -I. Jin, J. -H. Chang, and H. -K. Shim, *Macromolecules*, **22**, 93 (1989).
58. J. -I. Jin and J. -H. Chang, *Macromolecules*, **22**, 4402 (1989).