

액정고분자 피브릴의 종횡비가 PHB/PEN/PET섬유의 기계적 물성에 미치는 영향

정봉재, 김성훈

한양대학교 섬유고분자공학과, 기능성고분자신소재연구센터

Effect of L/D of LCP fibril on the Mechanical Property of PHB/PEN/PET Monofilament

Bong Jae Jeong and Seong Hun Kim

Center for Advanced Functional Polymers, Department of Fiber & Polymer Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

1. 서 론

열방성 액정고분자 (Thermotropic liquid crystalline polymers) (TLCPs)는 용융상태에서 액정상을 형성하고 고강도, 고탄성, 낮은 용융점도, 낮은 열팽창계수 등 우수한 성질을 가지고 있다. 최근에는 이러한 액정고분자의 장점을 이용하여 PET, PBT, PEN 등과 같은 범용성 고분자와의 블렌드를 통해 기계적 물성과 가공성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다.(1-7)

액정고분자와 범용성고분자 블렌드는 액정고분자 함량이 비교적 낮은 경우에도 액정고분자가 모재고분자 속에서 균일한 droplet을 형성하고, 방사시 흐름방향으로 전단 응력을 받아 피브릴을 형성하여 기계적 물성을 향상시킬 수 있다. 이러한 액정고분자 피브릴의 L/D와 분포는 액정고분자의 함량, 용융점도비, 가공조건 등에 따라 영향을 받고, 형성된 모재와 액정고분자 피브릴 복합재료는 기계적 물성과 밀접한 상관관계를 나타낸다.

본 연구에서는 PHB/PEN/PET 삼상계 블렌드를 용융방사하여 모재고분자 내에 존재하는 액정고분자 피브릴의 L/D와 분포를 조사하고, 용융방사된 섬유의 탄성율을 측정하여 Halpin-Tsai 식으로 계산된 이론치와 비교하며, 이론치와 측정치의 차이를 보정하기 위해 Halpin-Tsai 식을 변형하였다.

Halpin-Tsai 식은 *in situ* 구조를 형성하는 복합재료의 탄성율을 이론적으로 예측할 수 있으며, 식 (1)과 (2)에 나타내었다.(8-10)

$$\frac{E_L}{E_m} = \frac{1 + \frac{2l}{d} \eta_L V_f}{1 - \eta_L V_f} \quad (1)$$

$$\eta_L = \frac{(E_f/E_m) - 1}{(E_f/E_m) + 2(l/d)} \quad (2)$$

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에서 액정고분자는 일본 Unitika사의 Rodrun 5000 (PHB/PET; 80/20 mol%)을 사용하였고, 모재고분자로는 고유점도가 0.51 dL/g인 Kolon사의 PEN과 고유점도가 0.64 dL/g인 SKI사의 PET를 사용하였다.

2.2. PHB/PEN/PET 삼상계 블렌드

PHB/PEN/PET 삼상계 블렌드의 조성은 각각 10/45/45, 20/40/40, 30/35/35, 40/30/30 mol%로 Brabender 이축압출기로 블렌드하여 칩으로 제조하였고, 제조된 칩은 24시간동안 120℃로 오븐에서 건조하였다.

2.3. PHB/PEN/PET 삼상계 블렌드의 용융방사 및 용융점도

용융방사는 Haake 단축압출기의 온도를 260℃, 280℃, 295℃, 290℃로 하고, 직경이 1.0 mm, L/D 30인 노즐을 사용하였다. 또한 권취속도는 각각의 조성에 따라 500 m/min과 1000 m/min으로 하였고, 용융방사된 섬유의 선밀도를 조절하기 위해 screw의 회전속도를 방사속도가 500, 1000 m/min일 때 각각 20, 30 rpm으로 하였다.

용융점도는 방사시 압출기의 토출량, 압력, 노즐의 직경과 L/D를 이용하여 ASTM D1823으로 계산하였다.

2.4. PHB/PEN/PET섬유의 기계적 성질

용융방사된 섬유의 인장강도 실험은 만능 인장시험기 (Instron 4465)를 사용하였고, 시편의 길이는 20mm, load cell은 10N으로 하였으며, 시편은 20mm/min의 속도로 인장실험 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PHB/PET/PEN 삼상계 블렌드물의 기계적 성질

Haake 단축압출기를 사용하여 권취속도 500 m/min, 1000 m/min으로 용융방사한 삼상계 섬유의 탄성율을 Fig.1에 나타내었다. 삼상계 섬유의 탄성율은 PHB의 함량이 증가할수록 선형적으로 증가하였으며 권취속도가 증가할수록 피브릴구조가 더욱 발달하여 탄성율이 증가하였다. 이것은 모재고분자 내에 존재하는 액정고분자 droplet이 노즐부분에서 흐름방향으로 전단응력을 받아 섬세하고 많은 피브릴을 형성하기 때문이다.

3.2. Halpin-Tsai 식의 변형

Halpin-Tsai 식을 사용하여 계산한 이론적인 탄성율은 방사된 삼상계 섬유의 측정 탄성율과 큰 차이를 Fig.2에서 볼 수 있다. 이것은 모재고분자와 피브릴의 계면접착

력, 계면장력, 용융점도, 액정고분자 섬유의 분산 정도 등을 고려하지 않았기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 이론적인 탄성율과 측정된 탄성율의 차이를 보정할 수 있는 복합재료의 용융점도 인자를 Halpin-Tsai식에 적용하기 위해서 식 (3)의 무차원 상수로 정의하였다.

$$K = \log\left(1 + \frac{\eta_c}{\eta_m}\right) \quad (3)$$

여기서 η_c 는 복합재료의 점도이고, η_m 는 모재의 점도이다. 식 (3)을 기존의 Halpin-Tsai 식에 삽입하여 식 (4)와 같이 변형하였고, 변형된 식에 의해서 나타난 이론적인 탄성율과 측정된 탄성율을 Fig.3에 나타내었다. 그림에서 복합재료의 용융점도를 고려하여 변형된 식의 이론치는 측정된 탄성율과 유사하게 나타났다.

$$\frac{E_L}{E_m} = \frac{1 + \frac{2l}{d} K \eta_L V_f}{1 - \eta_L V_f} \quad (4)$$

$$\eta_L = \frac{(E_f/E_m) - 1}{(E_f/E_m) + 2(l/d)} \quad (5)$$

4. 결 론

PHB/PEN/PET 삼상계 섬유의 탄성율은 PHB의 함량이 증가할수록 선형적으로 증가하였으며, 권취속도가 증가할수록 피브릴구조가 더욱 발달하여 탄성율이 증가하였다. 이론적인 탄성율과 측정된 탄성율의 차이를 보정할 수 있는 복합재료의 용융점도 인자를 Halpin-Tsai식에 적용하기 위해서 무차원 상수를 정의하였고, 변형된 Halpin-Tsai 식으로 계산된 이론적인 탄성율은 기존의 Halpin-Tsai 식으로 계산된 이론적인 탄성율보다 측정된 탄성율에 더 유사한 값을 보였다.

References

1. Blizard K. G., Baird D. G., *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653, (1987).
2. Kohli A., Chung N., Weiss R. A., G., *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 573, (1989).
3. Kim S. H., Lee J. G., *J. Korea Fiber Society*, **34**, 877, (1997).
4. Kim S. H., Park S. W., and Gil E. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **67** (8), 1383 (1998).
5. Kim S. H., Kang S. W., Park J. K., and Park Y. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1065, (1998).
6. Kim S. H. and Kang S. W., Korea Patent, Application No. 18653, (1998).
7. Kim S. H., Yoo H. O., and Hong S. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2448, (1999).
8. Halpin J. D. and Tsai S. W., "Environmental Factors Estimation in Composite Materials Design", *AFML TR 67-423*, (1967).
9. Halpin J. D. and Kardos J. L., *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 344, (1976).
10. Kardos J. L., *CRC Crit. Rev. Solid State Sci.*, **3**, 419, (1971).

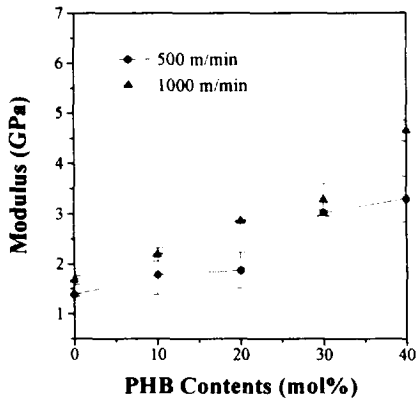


Figure 1. Tensile modulus of PHB/PEN/PET monofilament with PHB content and winding speed.

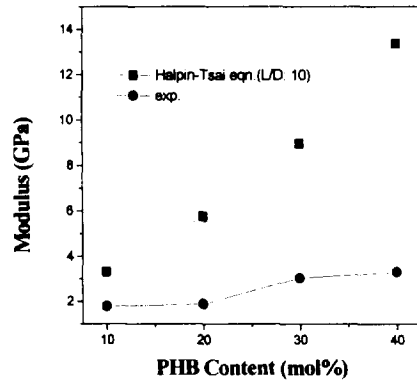


Figure 2. Experimental modulus of PHB/PEN/PET monofilament as a function of PHB contents and calculated modulus using Halpin-Tsai equation.

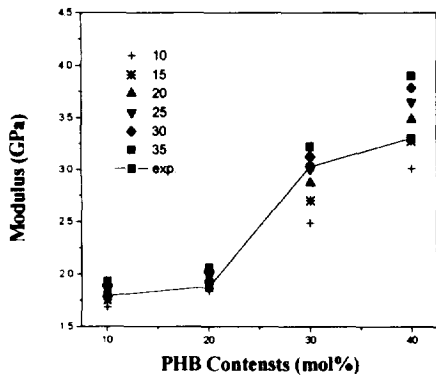


Figure 3. Experimental modulus of PHB/PEN/PET monofilament as a function of PHB contents and calculated modulus using modified Halpin-Tsai equation of the monofilament with L/D ratios.