

열처리 조건에 따른 TLCP/PEN/PET 삼성분계 블렌드 섬유 특성

서은수, 김준영, 김성훈

한양대학교 섬유고분자공학과, 기능성고분자신소재연구센터

Properties of TLCP/PEN/PET ternary blend fibers with annealing condition

Eun Su Seo, Jun Young Kim, and Seong Hun Kim

Department of Fiber & Polymer Engineering, Center for Advanced Functional polymers,
Hanyang University, Seoul, Korea

1. 서론

열방성 액정고분자 (Thermotropic liquid crystal polymer, TLCP)는 초고강도 섬유로의 응용가능성을 갖고 있어 많은 관심이 집중되고 있으며, 액정고분자의 고강도와 고탄성, 우수한 내열성과 내화학성, 가공성 성형수축률 및 선팅창계수가 작기 때문에 고성능 섬유 및 엔지니어링 플라스틱, 그리고 고분자 복합재료 등 다양한 분야에 응용되고 있다 [1]. 또한 범용성 열가소성 수지와 TLCP와의 용융블렌드는 고분자 복합재료의 강도 및 탄성의 향상뿐만 아니라 우수한 가공성 및 고성능 발현이 가능하기 때문에 현재 많은 연구가 진행되고 있다 [2]. 그리고 유연한 space group을 지니고, 강직한 분자 사슬구조의 고분자가 분자축 방향으로 배열되어 배향질서를 가지는 TLCP는 낮은 용융 점도를 갖고 있으며, 용융가공시 인장 흐름하에서 피브릴을 형성하여 배향된 피브릴 구조를 나타낼 수도 있다. 이러한 TLCP의 특성으로 인해 우수한 강도와 강직성을 나타내며, 매우 정렬된 구조로 발달함에 따라 자기강화특성을 발현할 수도 있다 [3]. 그러므로, TLCP와의 블렌드는 기존의 가공방법에 의해서도 고성능 기능성 소재로 제조될 수 있기 때문에 과학적인 측면뿐만 아니라 산업적인 관점에서도 중요성이 증대되고 있고, 그들의 구조와 특성에 관한 많은 연구가 진행되고 있는 분야이다. 그중에서도, PEN의 우수한 물성과 PET의 우수한 방사성 및 경제성을 접목시켜 특성을 향상시키고자 하는 연구에 많은 관심이 집중되고 있다 [4]. 용융가공동안 PEN과 PET 사이에는 에스테르 교환 반응이 일어나 초기에는 블록 공중합체가 형성되고, 그후 랜덤 공중합체를 형성하여 블렌드계의 혼화성 (miscibility)을 향상시킬수 있다 [5]. 이러한 특징으로 인해 TLCP와 범용성 폴리에스테르 수지와와의 블렌드 섬유를 기존의 용융 방사법을 통해 제조하여 고강도, 고탄성 섬유로의 응용하려는 연구가 진행되고 있다 [6].

본 연구에서는 고성능과 우수한 가공성을 지니는 복합섬유를 개발하기 위해서, PEN, PET 및 TLCP로 구성되는 삼성분계 블렌드를 용융혼합법에 의해 제조하고, 다양한 방사속도로 용융 방사하여 삼성분계 블렌드 섬유를 제조하였다. 그리고 열처리가 삼성분계 블렌드 섬유의 구조와 특성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 다양한 온도와 시간에서 열처리 공정을 행하였으며, 이때 TLCP/PEN/PET 삼성분계 블렌드 섬유의 구조와 특징 사이의 상관관계를 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에 사용된 모재고분자는 고유점도가 0.93 dL/g인 poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN)과 고유점도가 1.07dL/g인 poly(ethylene terephthalate) (PET)이며, (주)효성으로부터 공급받았다. 그리고

사용된 열방성 액정고분자는 80 mol%의 poly(p-hydroxy benzoate) (PHB)와 20 mol%의 poly(ethylene terephthalate) (PET)로 구성된 폴리에스테르 공중합체이며 일본의 Unitika사로부터 구입하였다. 이때 TLCP/PEN/PET 블렌드물의 조성은 무게비로 각각 7.5/46.25/46.25, 10/45/45로 준비하였다.

2.2. TLCP/PEN/PET 삼성분계 블렌드 섬유 제조

모든 시료는 가공 전 수분을 최대한 줄이기 위해 진공하 120°C에서 12시간 이상 건조한 후 사용하였으며, TLCP/PEN/PET 삼성분계 블렌드는 이축스크류가 장착된 Haake Rheometer에서 10분간 용융 혼합하였다. 다이까지 가열부의 온도는 각각 270, 285, 285, 275°C로 설정하였고, 스크류의 속도는 15 rpm으로 고정시켰다. 모든 블렌드물은 용융방사 전에 진공하 110°C의 온도에서 5시간 이상 건조하였고, 진공하 150°C의 온도에서 10시간동안 결정화시켰다. 용융 블렌드물은 직경 0.5 mm의 4 hole spinneret이 있는 방사기에서 다양한 방사속도 (1, 2, 3 km/min)로 용융 방사되었고, 이때 토출속도는 hole당 5 g/min으로 조절하였다. 그리고 열처리가 TLCP/PEN/PET 삼성분계 블렌드 섬유의 구조와 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 다양한 열처리 온도 (140, 160, 180, 200°C)와 시간 (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 hr)에서 열처리 공정을 수행하였다.

2.3. 특성조사

TLCP/PEN/PET 삼성분계 블렌드 섬유의 기계적 특성은 ASTM-D638에 따라 표준 섬유 grip이 장착된 Instron 인장시험기 (UTM Instrone 4465)를 사용하여 상온에서 파지거리 20 mm, 인장속도 5 mm/min의 조건으로 측정하였다. 그리고 DSC (TA Instrument 2010)를 이용하여 TLCP/PEN/PET 삼성분계 블렌드 섬유의 열적 거동을 조사하였다. 이때, 각 시료에 대하여 약 5~7 mg씩을 취하여 질소분위기하 40~300°C의 온도범위에서 각각 5, 10, 20, 30, 40, 50°C/min의 승온속도로 측정하였다. TLCP/PEN/PET 삼성분계 블렌드 섬유의 WAXD pattern은 Rikaku Denki X-ray diffractometer로 Ni 필터로 여과한 CuK α 선 ($\lambda=0.1542$ nm)를 이용하여 얻었다. X선 회절각도는 5~40° 범위에서 0.05°마다 기록되었으며, 삼성분계 블렌드 섬유의 결정화도 (Xc)는 곡선적합기법 (Curve fitting procedure)에 의하여 계산하였다. 그리고 ASTM-D2259에 따라 열풍건조기 안에서 30분 동안 무장력하 온도의 함수로서 TLCP/PEN/PET 삼성분계 블렌드 섬유의 열수축률을 측정하였다. 이때 시료의 길이는 30 cm로 고정하였고, 10번 실험의 평균값으로 삼성분계 블렌드 섬유의 열수축률을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TLCP/PEN/PET 삼성분계 블렌드 섬유의 기계적 특성

삼성분계 블렌드 섬유들은 방사속도가 증가함에 따라 인장강도와 인장탄성률이 모두 증가하였는데, 이는 잘 분포된 균일하고 연속적인 PHB 도메인을 가진 정렬된 구조의 발달 때문이며, 또한 방사속도에 따라 삼성분계 블렌드 섬유의 분자 배향과 기계적 특성이 향상되었다는 것을 의미한다. 그리고 혼합된 TLCP의 함량이 증가함에 따라 삼성분계 블렌드 섬유의 인장강도와 탄성률이 약간 증가하였는데, 이는 고분자 매트릭스 내에 TLCP가 균일하게 분산되어 삼성분계 블렌드 섬유 내에서 자기강화계의 역할을 하였기 때문인 것으로 사료된다. 또한 삼성분계 블렌드 섬유의 구조와 특성에 열처리 공정이 미치는 영향을 고찰하기 위해서 다양한 온도와 시간에서 열처리 공정을 수행하였다. 이는 삼성분계 블렌드내 각 구성성분은 결정화가 어렵기 때문에 삼성분계 블렌드계에서는 열처리 공정이 필요하다. 열처리 온도와 시간이 삼성분계 블렌드 섬유의 인장강도와 탄성률에 미치는 영향을 Figure 1 과 2에 나타내었다. 열처리 한 삼성분계 블렌드 섬유의 인장강도와 탄성률은 열처리 온도에 따라 증가하다 감소하는 경향을 나타내었다. 이로부터, 삼성분계 블렌드 섬유의 경우 최적 열처리 조건은 열처리 온도가 180°C일 때, 열처리 시간이 2시간임을 알 수 있었다.

3.2. TLCP/PEN/PET 삼성분계 블렌드 섬유의 X-선 회절 분석

다양한 방사속도에서 용융방사 된 TLCP/PEN/PET 삼성분계 블렌드 섬유의 열처리 전후 WAXD 패턴과 결정화도의 변화를 Figure 3에 나타내었다. 열처리 후 3개의 결정 피크를 확인할 수 있었는

데, 이는 각각 PEN과 PET 성분의 결정구조를 나타내는 (010), (-110), (100) 회절면에 기인하였다. 이로부터 삼성분계 블렌드 섬유는 열처리 공정을 통해 향상되었다는 것을 알 수 있다. 또한 방사속도가 증가함에 따라 결정화도는 증가하였는데, 열처리 공정에 의해 비결정영역의 결정화에 따른 삼성분계 블렌드 섬유의 결정성과 결정구조의 완전성이 증가되었기 때문인 것으로 사료되며, 열처리한 삼성분계 블렌드 섬유의 인장강도와 탄성률의 증가와도 연관이 있다. Ward 등은 열처리 공정이 분자 사슬 사이의 packing 향상을 통해 결정성을 증가시켜 인장탄성률이 증가하였다고 보고하였다 [7].

4. 결론

본 연구에서는 고성능과 우수한 가공성을 지니는 복합섬유를 개발하기 위해서 PEN, PET, TLCP로 구성되는 삼성분계 블렌드 섬유를 용융혼합법과 용융방사법을 이용하여 다양한 방사속도에서 제조하였다. 그리고 제조된 TLCP/PEN/PET 삼성분계 블렌드 섬유의 기계적 특성은 열처리 공정에 의하여 향상되었는데, 이는 정렬된 결정의 발달과 향상된 완전성을 지닌 결정구조의 형성 때문이며, 분산된 TLCP 도메인의 강화제 역할과 정렬되고 완전한 결정구조 발달로 인한 삼성분계 블렌드 섬유의 인장강도와 탄성률을 증가와도 연관이 있다.

5. 참고문헌

1. R. E. Bretas and D. G. Baird, *Polymer*, **24**, 5233 (1992)
2. M. Amano and K. Nakagawa, *Polymer*, **28**, 263 (1987)
3. L. C. Sawyer and M. Jaffe, *J. Mater. Sci.*, **21**, 1897 (1986)
4. E. L. Bedia, S. Murakami, T. Kitade, and S. Kohjiya, *Polymer*, **42**, 7299 (2001)
5. S. H. Kim, S. W. Kang, J. K. Park, and Y. H. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1065 (1998)
6. J. Y. Kim, E. S. Seo, S. H. Kim, T. Kikutani, *Macromol. Res.*, **11**, 62 (2003)
7. W. Whang, T. M. Nicholson, G. R. Dabies, and I. M. Ward, *Polymer*, **37**, 2653 (1996)

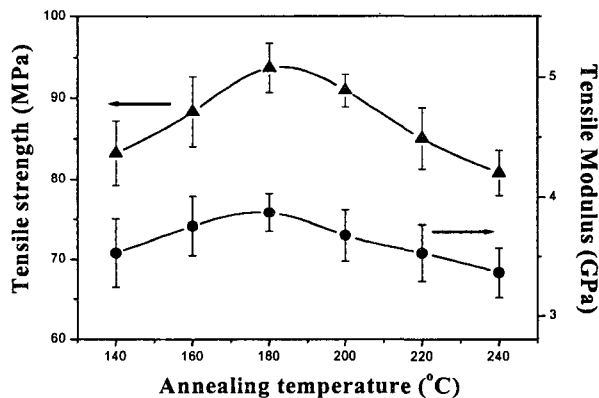


Figure 1. Effect of annealing temperature on mechanical properties of annealed ternary blend fiber for 0.5 hr.

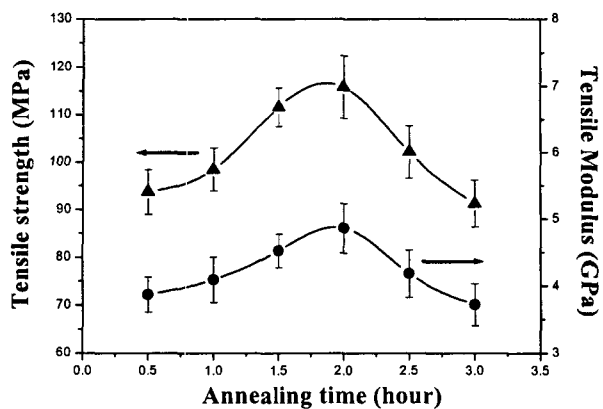


Figure 2. Effect of annealing time on mechanical properties of annealed ternary blend fiber at 180°C.

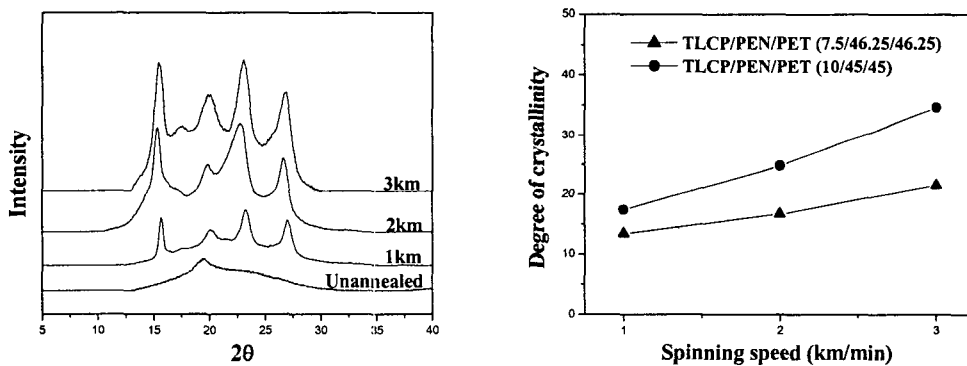


Figure 3. The WAXD pattern, and the degree of crystallinity increased with spinning speed and annealing at 180°C for 2hr.