

변형 Halpin-Tsai식에 의한 PHB/PEN/PET 섬유의 탄성률 예측

정봉재 · 김성훈[†] · 이승구* · 전한용**

기능성 고분자 신소재 연구센터, 한양대학교 공과대학 섬유고분자공학과,
*충남대학교 공과대학 섬유공학과, **전남대학교 공과대학 섬유공학과
(2000년 6월 20일 접수)

Determination of Tensile Modulus of PHB/PEN/PET Fiber Using Modified Halpin-Tsai Equation

Bong Jae Jeong, Seong Hun Kim[†], Seung-Goo Lee*, and Han Yong Jeon**

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

*Department of Textile Engineering, College of Engineering,
Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

**Department of Textile Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
[†]e-mail : kimsh@email.hanyang.ac.kr

(Received June 20, 2000)

요약: Poly(p-hydroxybenzoate)(PHB)/poly(ethylene terephthalate) (PET) 8/2 공중합 폴리에스터 액정고분자와 poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN), PET를 용융방사하여 인장탄성률을 측정하고, 55 °C *o*-chlorophenol에서 2시간 동안 모재인 PEN/PET부분을 용출시킨 후, 용출되지 않은 PHB 피브릴을 전자현미경으로 조사하였다. 모재고분자 속에 존재하는 피브릴이 단섬유일 때 적용하는 Halpin-Tsai식과 피브릴이 연속상일 경우 적용하는 혼합의 법칙을 사용하여 이론적인 탄성률을 계산하고, 측정된 탄성률과 비교하였다. 이론적 탄성률과 측정된 탄성률의 차이를 보정하기 위하여 무차원 점도비 상수 (*K*)를 정의하고, *K*를 적용하여 기존의 식을 변형하였다. 변형된 Halpin-Tsai식과 혼합의 법칙을 통해 계산된 이론적인 탄성률은 용융방사를 통해 제조된 복합재료의 탄성률 계산에 더 적합함을 확인하였다.

ABSTRACT: Poly(p-hydroxybenzoate) (PHB)/poly(ethylene terephthalate) (PET) 8/2 thermotropic liquid crystalline copolyester, poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN), and PET ternary blend was spun to fiber by melt spinning process, and tensile properties of the fibers were measured. The matrix of the fibers, PET and PEN, were dissolved in *o*-chlorophenol at 55 °C for 2 hours, and the liquid crystalline polymer fibrils were observed using a scanning electron microscope. Halpin-Tsai equation for modulus calculation of short fiber reinforced composite and the rule of mixture for continuous reinforcement composite were modified, and the tensile modulus were calculated and compared with experimental modulus. To minimize difference between the theoretical and the experimental moduli, dimensionless viscosity constant (*K*) was given and used to modify two equations. The theoretical tensile modulus using the newly modified equations presented a similar to the experimental tensile modulus of composite, and the modified equations presented a unique way to determine the tensile modulus of the liquid crystalline polymer reinforced thermoplastic composites.

Keywords: liquid crystal polymer, PEN, PET, Halpin-Tsai equation, rule of mixture.

서 론

열방성 액정고분자 (thermotropic liquid crystal-line polymer, TLCP)는 온도변화에 따라 액정상을 발현하고, 고강도, 고탄성, 낮은 용융점도, 낮은 열팽창계수 등의 장점을 갖고 있다. 최근 이러한 액정고분자의 장점을 이용하여 poly(ethylene terephthalate) (PET), poly(butylene terephthalate) (PBT), poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN) 등과 같은 범용성 고분자와의 용융혼합을 통해 기계적 물성과 가공성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다.¹⁻¹⁰

액정고분자와 범용고분자의 용융혼합은 액정고분자가 모재고분자 속에서 균일한 droplets을 형성하고, 액정고분자 함량이 비교적 적은 경우에도 용융방사시 용융체가 흐름방향으로 전단응력을 받아 피브릴을 형성하여 기계적 물성을 향상시킨다. 특히 액정고분자와 범용성고분자의 용융방사는 액정고분자의 자기 강화효과에 의해 모재고분자 속에서 가공조건에 따라 피브릴을 형성하여 흐름방향으로 기계적 강도를 증가시키고, 가공 중에 용융혼합물의 점도를 낮추어 가공성을 향상시킬 수 있다.^{1,11-17} 이러한 액정고분자의 피브릴 형성은 액정고분자의 함량, 용융점도비, 가공온도, 전단응력 등에 따라 영향을 받고, 모재고분자 속에 형성된 액정고분자 피브릴의 형태는 액정고분자 강화 *in situ* 복합재료의 기계적 물성에 밀접한 상관관계를 갖는다.

복합재료의 탄성률을 계산하는 대표적인 식은 Halpin-Tsai식으로, 이는 모재고분자 속에 배향되어 있는 피브릴이 단섬유일 때 적용할 수 있고, 피브릴과 모재고분자 사이에 미끄러짐이 없다고 가정하였으며, 피브릴의 종횡비가 클수록 또한, 피브릴을 형성하는 물질의 함량이 증가할수록 높은 이론적 탄성률을 나타낸다. 이러한 Halpin-Tsai식은 다음 식 (1), (2)에 나타내었다.¹⁸⁻²⁰

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

$$\text{where, } \eta_L = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right) - 1}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right) + 2\left(\frac{L}{D}\right)} \quad (2)$$

여기서 E_L 은 흐름방향의 복합재료의 탄성률, E_m 과 V_f 는 피브릴의 부피분율, 그리고 L/D 는 피브릴의 종횡비를 나타낸다.

한편 모재고분자 속에 피브릴이 연속상을 이루는 경우, 피브릴의 종횡비 측정이 불가능하여, Halpin-Tsai식을 적용한 탄성률 계산은 불가능하였다. 따라서 이러한 경우에는 모재고분자와 피브릴의 길이를 같다고 가정하여 탄성률을 계산하는, 혼합의 법칙 (rule of mixture)을 사용하여야 하며 이는 다음 식 (3)에 나타내었다.

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m \quad (3)$$

혼합의 법칙에 따르면 탄성률은 피브릴과 모재고분자간의 단면에 의존하는데 모재고분자와 피브릴의 길이가 같다고 가정하였으므로 부피분율로 대신할 수 있으며, 따라서 복합재료의 탄성률은 피브릴의 함량에 의존하게 된다. 그러나, 기존의 Halpin-Tsai식과 혼합의 법칙은 강화제가 피브릴형태로 방사된 *in situ* 복합섬유의 탄성률 계산에는 적합하지 않으며 그 이유는 다음과 같다. Halpin-Tsai식은 모재고분자 속에 배향되어 있는 피브릴의 종횡비가 일정한 필러를 사용하여 일정한 종횡비에 대한 탄성률을 계산한 값인데 비해, 용융방사된 섬유의 경우는 모재고분자 속에 배향되어 있는 액정고분자 종횡비의 분포가 넓기 때문에 이론적인 탄성률과 차이를 나타낸다. 그리고 혼합의 법칙에 사용되어지는 피브릴은 단면이 일정하고, 모재고분자와의 길이가 같은 이상적인 구조인데 비해 용융방사를 통해 얻어진 액정고분자 피브릴의 연속상은 그 직경이 일정하지 않아 단면이 작은 부분에서 응력이 집중되어 연속상을 이론 분율로 계산된 이론적 탄성률보다 작은 값을 가지게 된다.

따라서, 본 연구에서는 PHB/PEN/PET 삼상계 블렌드를 용융방사 하여 탄성률을 측정하고, SEM를 이용해 모재고분자 내에 존재하는 액정고분자 피브릴의 종횡비를 조사하였으며, 측정된 종횡비를 기존의 Halpin-Tsai식에 대입하여 이론적인 탄성률을 계산하였다. 그리고, 액정고분자의 함량이 증가하게 되면 액정고분자 피브릴이 연속상을 이루게 되고, 연속상을 이루는 경우 피브릴의 종횡비가 무한대 값이 되며, 따라서 피브릴이 연속상을 이룬 경우 적용하는

혼합의 법칙을 이용하여 그 탄성률을 계산하였다. 이론적 탄성률과 측정된 탄성률 사이에 발생하는 차이에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 모재고분자 속에 존재하는 액정고분자 피브릴의 종횡비 분포이며 액정고분자의 종횡비 분포는 모재고분자와 액정고분자의 점도비에 큰 영향을 받는다.³ 따라서 용융방사된 섬유의 용융점도를 측정하고, 측정된 용융점도를 이용하여 보정상수를 정의하고, 기존의 Halpin-Tsai식을 변형하였으며, 측정된 탄성률과 이론적 탄성률 사이의 차이를 보정하여 종횡비 분포가 넓은 복합재료의 탄성률을 계산하는데 용이하도록 하였다.

실 험

재 료. 본 연구에 사용된 액정고분자는 일본 Unitika 사의 Rodrun 5000 (PHB-PET; 80/20 mol%)을 사용하였고, 모재고분자로는 고유점도가 0.51 dL/g인 Kolon사의 PEN과 고유점도가 0.64 dL/g인 SKI 사의 PET를 사용하였다.

PHB/PEN/PET 삼상계 블렌드 및 용융방사. PHB/PEN/PET 삼상계 블렌드의 조성은 각각 10/45/45, 20/40/40, 30/35/35, 40/30/30 mol%로 Brabender 이축압출기로 용융혼합하여 칩으로 제조하였고, 제조된 칩은 방사중에 수분의 영향을 최소화하기 위하여 24시간 동안 120 °C로 오븐에서 건조하였으며, PHB/PEN/PET (mol%) 조성을 LCP/PEN/PET (wt%)로 환산하여 Table 1에 나타내었다.

용융방사는 Haake 일축압출기의 온도를 260, 280, 290, 295 °C로 하고, 직경이 1.0 mm, 종횡비가 30인 노즐을 사용하였다. 또한 권취속도는 각각의 조성에서 500과 1000 m/min으로 하였고, 용융방사된 섬유의 선밀도를 조절하기 위해 screw의 회전속도를 방사속도가 500, 1000 m/min일 때 각각 20, 30 rpm으로 하였다.

복합재료의 용융점도는 각각의 조성에서 방사시 압출기의 토출량, 압력, 노즐의 직경과 종횡비를 이용하여 ASTM D1823으로 계산하였고, Dynisco Melt Indexer를 사용하여 모재고분자의 초기 용융점도를 계산하였다.

물성측정. 용융방사된 섬유의 기계적 성질 측정은

Table 1. Composition Comparison Table of PHB/PEN/PET with mol% and LCP/PEN/PET with wt%

	mol%			wt%		
	PHB	PEN	PET	LCP	PEN	PET
	10	45	45	8.1	52.5	39.4
	20	40	40	17.0	49.0	34.0
	30	35	35	26.8	45.1	28.1
	40	30	30	37.7	40.7	21.6

만능 인장시험기 (Instron 4465)를 사용하였고, gauge length는 20 mm, load cell은 10 N으로 하였으며, 시편은 20 mm/min의 속도로 인장실험을 하였다.

용융방사된 섬유의 morphology를 측정하기 위하여 55 °C OCP (*o*-chlorophenol) 용매에서 2시간 동안 침지시켜 모재고분자를 용출시킨 후 남아있는 액정고분자 부분을 채취하여 주사전자현미경을 사용하여 2000배의 배율로 관찰하였다. 그리고, 용매에 용출시킨 후 섬유의 구조를 유지하고 있는 액정고분자를 채취하여 용매를 충분히 증발시킨 후 무게를 측정하여 모재고분자 속에서 연속상을 형성하고 있는 액정고분자의 함량을 계산하였다.

결과 및 고찰

PHB/PEN/PET 섬유의 기계적 성질. PHB/PEN/PET 섬유의 인장 탄성률은 PHB의 함량과 권취속도가 증가함에 따라 증가하였으며, 이 결과를 Figure 1에 나타내었다. 권취속도가 500 m/min인 경우, PHB의 함량이 30 mol%에서 탄성률이 급격히 증가하였고, 1000 m/min인 경우, PHB의 함량이 40 mol%에서 급격하게 탄성률이 증가하였다. 탄성률이 급격히 증가하는 이유는 PHB의 함량이 증가함에 따라 액정고분자 피브릴이 이 조성에서 연속상을 나타내기 때문이고, 이는 뒤에 morphology에 대한 고찰에서 다시 설명하였다.

PHB/PEN/PET 섬유의 Morphology. PHB/PEN/PET 섬유의 morphology를 확인하기 위하여 모재고분자를 용매에 용출시킨 후 남아있는 액정고분자 피브릴의 SEM 결과를 Figure 2에 나타내었다. SEM 사진결과 권취속도가 500 m/min일 때, PHB의 함량이 10 mol%인 경우, 섬유의 구조는 붕괴되고, 불

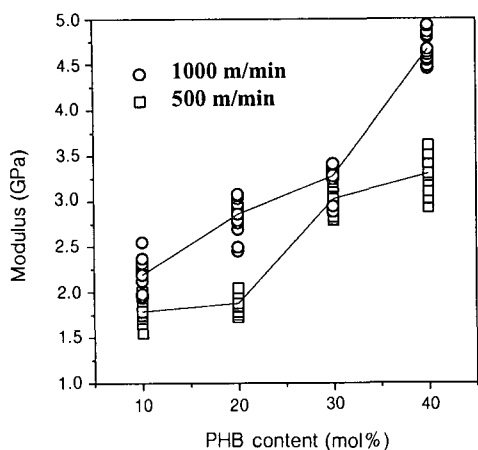
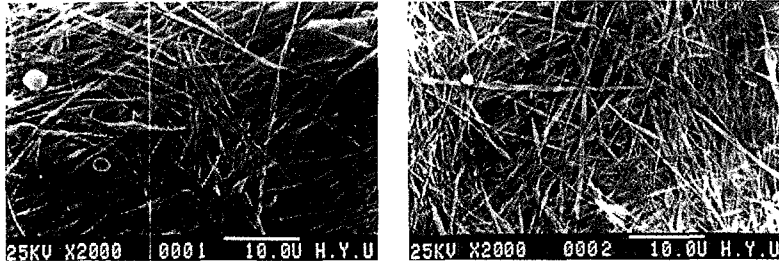


Figure 1. Tensile modulus of PHB/PEN/PET monofilament with PHB content and winding speed.

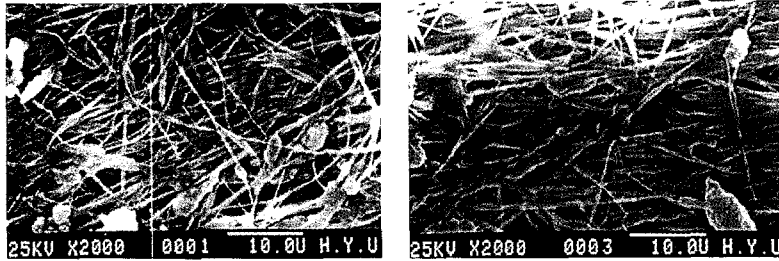
연속상의 액정고분자 피브릴들을 보였고, PHB의 함량이 20 mol%일 경우, 부분적으로 섬유의 구조가 붕괴되고, 연속상과 불연속상이 공존하는 액정고분자 피브릴을 관찰할 수 있었으며, 30 mol% 이상에서는 섬유의 구조가 완전히 유지되고, 대부분의 액정고분자 피브릴들이 연속상을 이루고 있음을 확인할 수 있었다. 권취속도가 1000 m/min일 때, PHB의 함량이 20 mol% 이하에서는 섬유의 구조가 완전히 붕괴되고, 불연속상을 가지는 액정고분자 피브릴들을 보였으며, PHB의 함량이 30 mol%에서는 부분적으로 섬유의 구조가 붕괴되고, 연속상과 불연속상이 공존하는 액정고분자 피브릴을 관찰할 수 있었으며, 40 mol%에서는 섬유의 구조가 완전히 유지되고, 대부분의 액정고분자 피브릴이 연속상을 이루고 있음을 관찰할 수 있었다. 이 결과는 선행연구에서 PHB/PEN/PET 삼상계 블렌드 필름의 편광현미경 사진과 일치하는 결과를 보였고,⁵ 기계적 물성이 연속상을 보이는 조성에서 급격히 증가하는 결과와도 일치하였다. PHB가 낮은 함량에서 연속상을 이루지 못한 액정고분자의 종횡비는 대략 10~50 정도의 값을 보였다. Table 2에서는 모재고분자를 용출시킨 후 연속상을 이루는 액정고분자 피브릴의 무게 분율을 계산하여 그 결과를 나타내었다. 권취속도가 500 m/min에서는 PHB의 함량이 10 mol%에서, 권취속도가 1000 m/min에서는 PHB의 함량이 10, 20 mol%에

서 용융방사된 섬유의 구조가 붕괴되어 연속상을 이룬 액정고분자 피브릴의 무게 분율을 계산할 수 없었으며, 그 외의 조성에서는 액정고분자 피브릴이 연속상을 이루어 용융방사된 섬유의 구조가 유지됨을 확인할 수 있었고, PHB의 함량이 증가함에 따라 연속상을 이루는 액정고분자 피브릴의 무게분율이 증가함을 확인할 수 있었다.

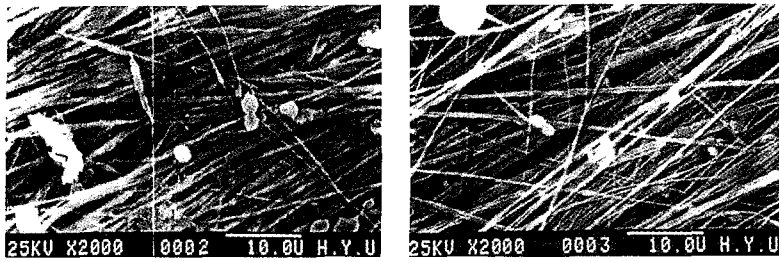
Halpin-Tsai식의 변형. 기존의 Halpin-Tsai식과 실험결과가 어느정도 차이가 있는지 확인하기 위해서 PHB/PEN/PET 섬유의 측정된 탄성률과 Halpin-Tsai식에 피브릴의 L/D 를 10으로 계산하여 얻어진 이론적 탄성률을 비교하여 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 측정된 탄성률과 이론적 탄성률이 많은 차이를 보임을 알 수 있는데, 이러한 차이가 발생하는 이유는 이론적 탄성률이 종횡비가 일정하다는 가정하에 계산된 값이지만, 측정된 탄성률은 액정고분자 피브릴의 종횡비가 일정하지 않고 넓게 분포되어 기계적 물성에 영향을 주었기 때문이다. 그리고 Halpin-Tsai식에 의하면 흐름방향으로의 탄성률은 액정고분자의 종횡비와 비례하는 관계를 가지므로 SEM에서 확인된 종횡비 범위에서는 실험적으로 얻어진 탄성률과 이론적인 탄성률이 더 큰 차이가 있음을 예상할 수 있었다. 이러한 차이를 보정하기 위해서 용융방사시 액정고분자 피브릴 형성에 큰 영향을 미치는 인자를 사용하여 보정상수를 정의하였다. 용융방사시 액정고분자의 피브릴 형성에 영향을 미치는 인자들은 액정고분자의 함량, 방사노즐의 종횡비, 구동모터의 회전수, 가공온도, 권취속도 그리고 모재고분자와 액정고분자 피브릴의 용융점도비 등이 있으나 액정고분자의 함량과 가공조건은 각각의 용융방사중에 같다고 가정할 수 있으므로 모재고분자와 액정고분자 피브릴의 용융점도비가 피브릴 형성에 가장 큰 인자라고 할 수 있다. 또한 Han 등은²¹ 점탄성 droplets가 뉴토니언 droplets보다 더 안정적이며 droplets 분열을 위한 임계 전단속도는 점도비에 의존한다고 보고하였으며, Denys²² 및 Blizzard에²³ 따르면, 압출기를 사용하는 고분자 블렌드에서 용융고분자의 흐름은 전단흐름과 연신흐름의 복합적 거동을 하고, 특히 다이의 노즐에서 일어나는 연신흐름일 경우 *in situ* 복합재료의 형성은 점도비에 따라 두 단계로 일어난다고 보고하였다. 즉 모재고분자와 액정고분자의



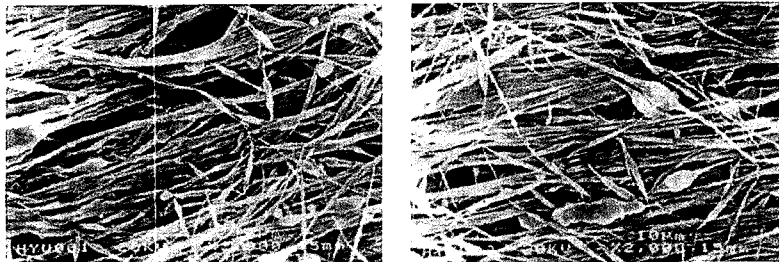
(a) PHB/PEN/PET (10/45/45) 500 m/min



(b) PHB/PEN/PET (20/40/40) 500 m/min



(c) PHB/PEN/PET (30/35/35) 500 m/min



(d) PHB/PEN/PET (40/30/30) 500 m/min

Figure 2. SEM microphotographs of PHB/PEN/PET monofilament to the flow direction after dissolving matrix in OCP at 55 °C ; ×2000.

점도비가 $0.1 < \eta_d / \eta_m < 1.0$ 의 범위에 있을 때, 모재 고분자 속에서 액정고분자가 높은 중횡비를 가진 피브릴을 형성할 수 있으며 점도비가 1보다 크거나 0.1보

다 작을 경우 분산된 액정고분자 droplets은 다시 재 융합됨으로 피브릴을 형성하지 못한다고 보고하였다. 그러나 액정고분자 피브릴과 모재고분자의 점도는 용

변형 Halpin-Tsai식에 의한 PHB/PEN/PET 섬유유 의 탄성률 예측

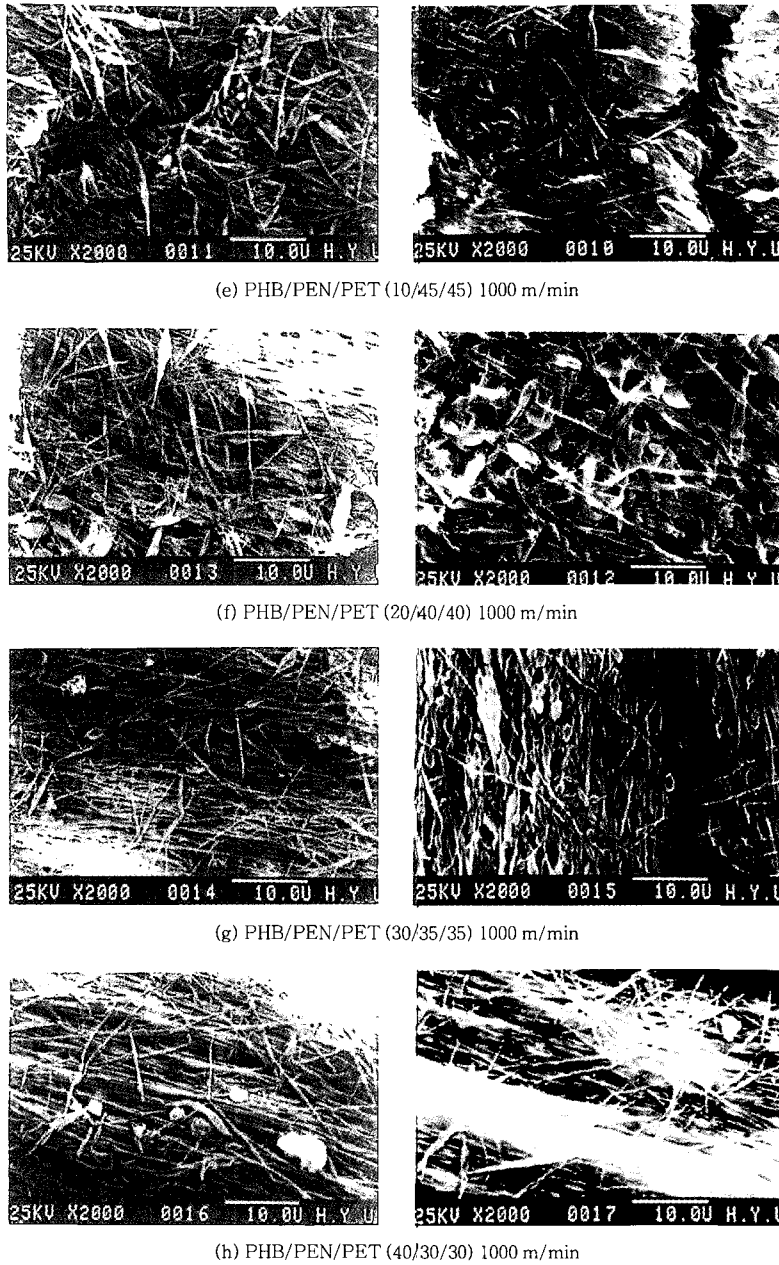


Figure 2. SEM microphotographs of PHB/PEN/PET monofilament to the flow direction after dissolving matrix in OCP at 55 °C ; ×2000.

용방사 조건에 따라 가공 중에 그 값이 변하므로 각각의 가공조건에서 용융점도를 구하기 어렵다. 따라서 가공 중에 용이하게 측정 가능한 복합재료의 점도

(η_c)를 ASTM D1823에 의해 측정하고, 모재고분자만의 용융점도를 용융방사시 다이의 온도인 295 °C에서 melt indexer를 통해 계산한 후 이 값들을 사용

Table 2. Measurement of Weight Fraction for Continuous LCP Fibrils after Dissolving PEN/PET Matrix in OCP at 55 °C for 2 Hours

sample code	before dissolved (g)	LCP (wt%)	weight of LCP (g)	before dissolved (g)	percent of dissolved out (%)	percent of fibril formed LCP (wt%)
10500				fibrous structure collapsed		8.68
20500	0.0945	17.0	0.0161	0.0082	51.0	18.43
30500	0.0331	26.8	0.0089	0.0061	68.8	29.27
40500	0.0762	37.7	0.0287	0.0223	77.6	
101000				fibrous structure collapsed		
201000				fibrous structure collapsed		
301000	0.041	26.8	0.0110	0.0077	70.1	17.78
401000	0.0368	37.7	0.0139	0.0123	88.7	33.42

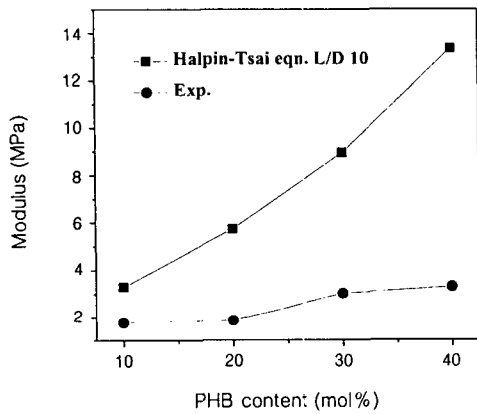


Figure 3. Experimental modulus of PHB/PEN/PET monofilament as a function of PHB contents and calculated modulus using Halpin-Tsai equation at LCP fibril L/D 10.

하여 무차원 점도비 상수 (K)를 다음 식 (4)과 같이 정의하였으며, 각각의 조성과 권취속도에서 K 의 계산값을 Table 3에 나타내었다.

$$K = \log \left(1 + \frac{\eta_c}{\eta_m} \right) \quad (4)$$

여기서 η_c 는 복합재료의 겔보기 점도이고, η_m 은 모재고분자의 초기 용융점도이다. K 는 실험값으로부터 정의되었으며, 기존의 Halpin-Tsai식으로 계산된 이론치와 실험치를 보정할 수 있도록 하였다. 식 (4)에서 정의한 K 를 기존의 Halpin-Tsai식에 적용하여 변형된 탄성률 식을 다음과 같이 실험적으로 얻었다.

Table 3. Dimensionless Viscosity Constants of PHB/PEN/PET Monofilament

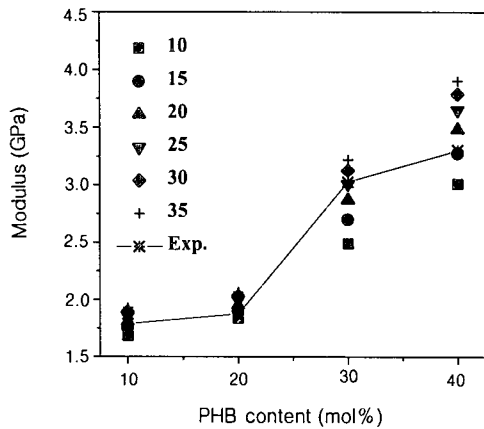
composition in mole%	K	
	500 m/min	1000 m/min
PHB/PEN/PET (10/45/45)	0.117	0.214
PHB/PEN/PET (20/40/40)	0.059	0.224
PHB/PEN/PET (30/35/35)	0.104	0.093
PHB/PEN/PET (40/30/30)	0.093	0.111

$$\frac{E_L}{E_m} = \frac{1 + \frac{2L}{D} K \eta_L V_f}{1 - \eta_L V_f} \quad (5)$$

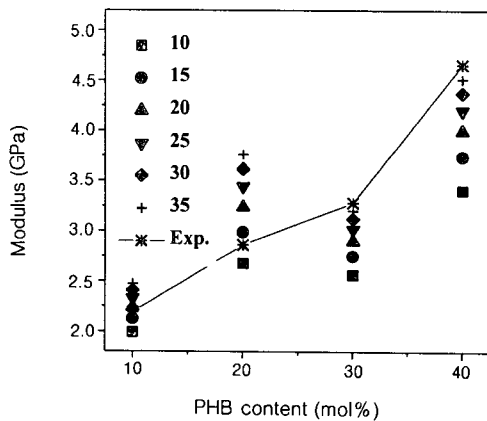
$$\text{where, } \eta_L = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m} \right) - 1}{\left(\frac{E_f}{E_m} \right) + 2 \left(\frac{L}{D} \right)} \quad (6)$$

K 를 적용하여 변형된 Halpin-Tsai식에 L/D 의 값을 10에서 35까지 대입하여 얻어진 이론적인 탄성률과 측정된 탄성률을 Figure 4에 나타내었다. 변형된 Halpin-Tsai식에 의해 계산되어진 이론적인 탄성률은 SEM에서 얻어진 종횡비 범위 내에서 측정된 탄성률과 더 근접함을 확인할 수 있었다.

연속상에서의 탄성률 계산. Figure 2의 SEM 사진에서 권취속도가 500 m/min인 경우, PHB의 함량이 20 mol%에서 부분적인 연속상을, 30 mol%에서는 대부분의 액정고분자 피브릴이 연속상을 나타내고, 권취속도가 1000 m/min인 경우, PHB의 함량이 30 mol%에서 부분적인 연속상을 40 mol%에서는



(a)



(b)

Figure 4. Modulus of PHB/PEN/PET monofilament as a function of PHB content using modified Halpin-Tsai equation with the L/D ratio of (a) 500 and (b) 1000 m/min.

대부분의 액정고분자 피브릴이 연속상을 나타내었다. 연속상으로 나타나는 시편은 Halpin-Tsai식이 짧은 피브릴에 대한 탄성률을 나타낸 것이므로 Halpin-Tsai식으로 적용될 수 없다. 그러므로 피브릴의 길이가 무한으로 길게 나타나는 경우 적용하는 혼합의 법칙 식 (3)을 이용하여 계산하여야 한다. 그러나 액정고분자 피브릴이 100% 연속상을 형성하는 것이 아니므로 기존의 식을 그대로 적용할 수 없으며, 따라서 Table 2에 측정된 연속상을 이루는 액정고분자 피브릴의 무게분율을 부피분율로 환산한 후 기존의

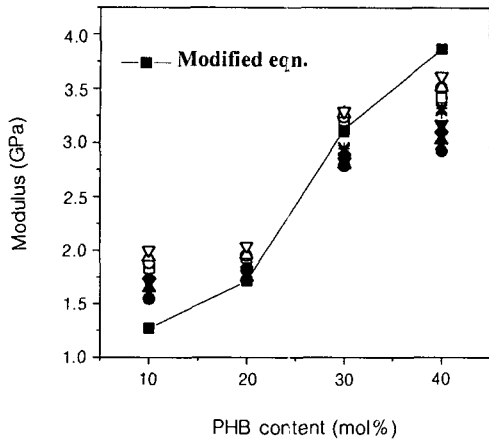
Table 4. Tensile Modulus of PHB/PEN/PET Monofilament Experimental Data and Theoretical Data Using Equation (7)

composition in mole%	theoretical value (GPa)		experimental value (GPa)	
	500 m/min	1000 m/min	500 m/min	1000 m/min
PHB/PEN/PET (10/45/45)	-	-	-	-
PHB/PEN/PET (20/40/40)	10.64	-	1.88	-
PHB/PEN/PET (30/35/35)	21.23	21.69	3.03	3.28
PHB/PEN/PET (40/30/30)	33.09	37.74	3.30	4.66

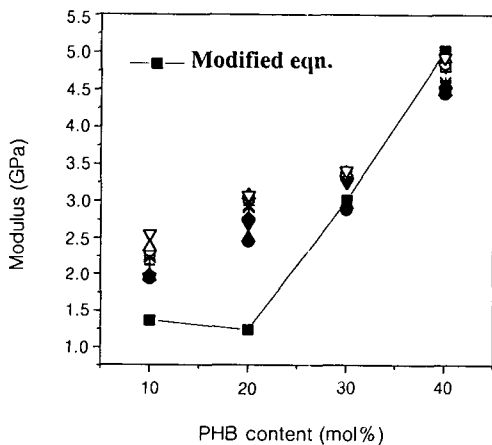
식 (3)에 대입하여 식 (7)과 같이 나타내었으며, 식 (7)에 의해 계산된 이론적인 탄성률과 측정된 탄성률을 비교하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m \quad (7)$$

Table 4에서 선형화된 액정고분자의 분율만으로 계산된 탄성률은 실험에 의해 측정된 탄성률과 비교하여 큰 차이를 보이는데, 이러한 이유는 다음과 같다. 첫째 용출후 남아 있는 액정고분자의 분율이 실제보다 많이 측정될 수 있다. 연속상을 이룬 피브릴 사이에 용출과 함께 떨어져 나가지 못한 액정고분자 도메인들이 존재할 수 있고, 잔류 PEN과 PET가 응결되어 남아 있어 실제 연속상을 이룬 액정고분자 피브릴의 양보다 더 많은 양이 측정될 수 있다. 둘째 연속상을 이룬 액정고분자 피브릴의 섬유축 방향에 대한 직경이 일정하지 않아 직경이 작은 부분에서 응력이 집중되고 그로 인해 분율로 계산된 탄성률보다 낮은 값을 가지게 된다. 특히 연속상을 이루는 피브릴의 단면이 불균일한 이유는 중횡비의 크기가 다양한 액정고분자 피브릴이 연속상이 되면서 발생한 것으로 사료되고 이는 직경의 불균일 정도에 영향을 미치는 것 역시 모재고분자와 액정고분자간의 접도비라 할 수 있다. 따라서 이러한 차이를 보정하기 위하여 앞서 정의한 K (식 (4))를 식 (7)에 적용하였고, K 의 첨가로 변형된 식을 식 (8)에 나타내었으며, 변형된 식 (8)에 의해 얻어진 이론적인 탄성률을 실험적으로 측정된 탄성률과 비교하여 Figure 5에 나타내었다.



(a)



(b)

Figure 5. Experimental modulus of PHB/PEN/PET monofilament as a function of PHB contents and calculated modulus using modified equation (a) 500 m/min and (b) 1000 m/min.

$$E_c = KV_{fl} E_f + V_m E_m \quad (8)$$

여기서 V_{fl} 은 연속상을 이룬 피브릴의 부피분율이고, $K = \log\left(1 + \frac{\eta_c}{\eta_m}\right)$ 이다. Figure 5에서 권취속도가 500 m/min인 경우, 피브릴의 연속상을 나타내는 PHB의 함량이 20 mol% 이상에서, 권취속도가 1000 m/min인 경우, PHB의 함량이 30 mol% 이상

에서 실험적으로 측정된 탄성률과 근접한 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 그리고 낮은 조성에서 이론치와 실험치가 일치하지 않는 이유는 낮은 조성에서는 액정고분자의 연속상이 나타나지 않았고 따라서 연속상을 이루는 액정고분자의 부피분율(V_{fl})이 0이 되어 모재고분자의 탄성률만으로 계산되었기 때문이며, 이 식으로 계산된 탄성률은 연속상을 이루지 않는 낮은 조성에서는 의미가 없었다. 따라서 Table 4에서 낮은 PHB조성에서 이론치를 나타내지 않았다.

결론

모재고분자와 액정고분자 피브릴이 *in situ* 구조를 이루는 복합재료의 탄성률은 모재고분자 내에 존재하는 피브릴의 중형비에 따라 Halpin-Tsai식과 혼합의 법칙을 사용하여 계산할 수 있다. 그러나 액정고분자와 모재고분자의 용융방사를 통한 복합재료의 탄성률은 모재고분자 속에 존재하는 액정고분자 피브릴의 중형비의 분포가 넓기 때문에 기존의 식을 적용할 수 없다. 따라서 용융방사시 피브릴의 중형비 분포에 영향을 미치는 용융점도를 이용하여 무차원 점도비 상수(K)를 정의하고 Halpin-Tsai식과 혼합의 법칙에 적용하여 용융방사를 통한 복합재료의 탄성률 계산에 적합하도록 식을 변형하였다. K 가 삽입되어 변형된 Halpin-Tsai식은 SEM을 통해 측정된 피브릴의 중형비 범위내에서 측정된 탄성률과 근접함을 보였다. 액정고분자 피브릴이 모재고분자 속에서 연속상으로 존재할 경우, 연속상으로 존재하는 피브릴의 부피분율과 K 에 의해 변형된 혼합의 법칙은 액정고분자가 연속상을 이루는 조성에서 측정된 탄성률과 근접함을 확인하였다. K 는 Halpin-Tsai식과 혼합의 법칙에 적용되어 액정고분자 피브릴이 단섬유일 경우와 액정고분자 피브릴이 연속상을 이루는 경우 모두를 보정할 수 있는 인자로 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 한양대학교 2000년도 교내 일반연구비 지원에 의해 수행되었음.

참고문헌

1. K. G. Blizard and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653

- (1987).
2. G. Crevecoeur and G. Groeninckx, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 839 (1993).
 3. M. F. Champagne, M. M. Dumoulin, L. A. Utraki, and J. P. Szabo, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1636 (1996).
 4. J. G. Lee and S. H. Kim, *J. Korean Fiber Society*, **34**, 877 (1997).
 5. S. T. Lim, H. S. Kim, and S. H. Kim, *J. Korean Fiber Society*, **34**, 543 (1997).
 6. S. H. Kim, S. W. Park, and E. S. Gil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**(8), 1383 (1998).
 7. S. H. Kim, S. W. Kang, J. K. Park, and Y. H. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1065 (1998).
 8. S. H. Kim and S. W. Kang, Korea Patent, Application No. 18653 (1998).
 9. S. H. Kim, H. O. Yoo, and S. M. Hong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2448 (1999).
 10. J. K. Park, Y. H. Park, D. J. Kim, and S. H. Kim, *J. Korean Fiber Society*, **37**, 69 (2000).
 11. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410 (1987).
 12. R. A. Weiss, W. Huh, and L. Nicolais, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 684 (1987).
 13. D. Dutta, H. Fruitwala, A. Kohli, and R. A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1005 (1990).
 14. A. Sigmann, A. Dagan, and S. Kenig, *Polymer*, **26**, 1325 (1985).
 15. A. I. Isayev and M. J. Modic, *Polym. Compos.*, **8**, 158 (1987).
 16. R. Ramanathan, K. G. Blizard, and D. G. Baird, *SPE 45th ANTEC Tech. Paper*, **33**, 1399 (1987).
 17. E. G. Joseph, G. L. Wilkes, and D. G. Baird, *Am. Chem. Sci., Div. Polym. Prepr.*, **25**, 94 (1984).
 18. J. D. Halpin and S. W. Tsai, "Environmental Factors Estimation in Composite Materials Design", *AFML TR 67-423* (1967).
 19. J. D. Halpin and J. L. Kardos, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 344 (1976).
 20. J. L. Kardos, *CRC Crit. Rev. Solid State Sci.*, **3**, 419 (1971).
 21. C. D. Han and K. Funatsu, *J. Rheol.*, **22**, 113 (1978).
 22. F. J. Denys, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 19 (1996).
 23. K. G. Blizard and D. G. Baird, *Polym. News*, **12**, 44 (1986).