

초임계 메탄올을 이용한 가교 폴리에틸렌의 탈가교화

홍순만 · 조항규 · 구종민 · 이장훈* · 박원웅* · 이홍식** · 이윤우***†

한국과학기술연구원
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1
*영보화학(주)
305-305 대전시 유성구 복용동 236
**서울대학교 공과대학 화학생물공학부
151-742 서울시 관악구 신림동 산56-1
(2007년 11월 18일 접수, 2007년 12월 26일 채택)

Decrosslinking of Cross-linked Polyethylene using Supercritical Methanol

Soon Man Hong, Hang-kyu Cho, Chong Min Koo, Jang Hoon Lee*, Wan Yong Park*, Hong-Shik Lee** and Youn-Woo Lee***†

Polymer Hybrids Research Center, Korea Institute of Science and Technology 39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

*Youngbo Chemical Co. Ltd., 236 Pokyong-dong, Yoosung-gu, Daejeon 305-305, Korea

**School of Chemical and Biological Engineering & Institute of Chemical Processes, Seoul National University,

San 56-1, Shilim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea

(Received 18 November 2007; accepted 26 December 2007)

요 약

초임계 유체 공정을 이용하여 가교 폴리에틸렌 수지를 탈가교화하여 재활용하는 방법을 조사하였다. 가교 폴리에틸렌 수지는 메탄올을 이용한 초임계 반응 시 탈가교화가 이루어져 재활용 될 수 있다. 초임계를 이용한 탈가교화 반응은 반응온도에 의해 크게 영향을 받으며 360 °C부터 400 °C 구간에서 온도의 증가에 따라 탈가교화가 급격히 촉진되었다. 반응온도의 증가에 따라 생성물인 탈가교 폴리에틸렌의 가교도, 분자량, 기계적 물성은 감소했지만, 360 °C에서 탈가교된 폴리에틸렌은 가교전의 원료로 사용된 폴리에틸렌과 비교할만한 연신강도와 내충격강도를 보였다. 본 연구의 모든 반응조건에서 폴리에틸렌의 주쇄의 화학구조는 반응조건에 거의 영향을 받지 않았다.

Abstracts – We investigated the recycling method to re-plasticize cross-linked polyethylene by using supercritical methanol. The cross-linked polyethylene is successfully fragmented to thermoplasticized polyethylene with little degradation reactions in supercritical fluids. The thermo-plasticization reaction was accelerated with increase in temperature in the range from 360 °C to 400 °C, resulting in decrease in crosslinking density, molecular weight and mechanical properties. However, the thermoplasticized polyethylene at 360 °C showed comparable tensile strength and impact strength with a raw resin of crosslinked polyethylene. Chemical structure of main chain of polyethylene was not affected by reaction condition.

Key words: Crosslinked Polyethylene, Recycling, Supercritical Fluids

1. 서 론

자원 보호, 환경오염 방지 차원에서 최근 혼합 페플라스틱의 재활용 기술이 중요한 사회적 문제로 대두되고 있다. 일반 가정에서 사용되고 있는 포장 필름류 등에 대해서는 생산자 책임 재활용 제도의 시행으로 재활용 효율이 점차 증진되고 있으나 에폭시 수지, 페놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 가교 폴리에틸렌 수지 등의 폐 열경화성 수지 재활용에 대해서는 일

본 스미토모 베이크라이트사 등 일부 선진국에서만 연구 개발 및 상용화가 진행되고 있을 뿐 국내에서는 대부분 소각 또는 매립되고 있는 실정이다[1]. 열경화성 수지는 스포츠 용품, 전기·전자 기기, 소형 선박 소재, 건축재, 가구, 사무기기, 자동차 등으로 우리 생활 여러 분야에서 큰 비중을 차지하고 있지만 가교 구조화(network)된 고분자 사슬의 불용(unsoluble), 불용(infusible) 특성 때문에 아직까지 적절한 처리나 재생 방법이 제대로 개발되지 않아 단순 파쇄 및 분쇄되어 일부 사용될 뿐 대부분 재활용 되지 못하고, 환경적으로 많은 문제점들을 발생시키고 있다. 폐 열경화성 수지 발생량은 연간 약 55만 ton 이상으로 향후 5년 후 연간 약 80만 ton 이상으로 예상되며, 폐 가교 폴리에틸렌 수지는 연간 10만 ton 이상으로 예상되고 있다.

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ywlee@snu.ac.kr

‡이 논문은 KAIST 정인재 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

이러한 관점에서 폐 열경화성 수지에 대한 재활용 요구의 증가로 환경오염을 방지할 수 있는 새로운 재활용 기술 개발이 매우 필요하며, 대부분 매립 또는 소각 되어지는 열경화성수지를 재활용하기 위하여 열경화성 수지의 가교구조를 탈가교화하는 반응, 반응 생성물의 유/무기화에 의한 복합 시스템 개발 등 폐 열경화성 수지의 재활용은 폐기물 자원 재활용 측면과 자원 효율화 측면에서 매우 절실한 상황이지만 국내에서는 연구개발이 기초적인 연구단계에 머물러 있을 뿐 일본, 미국 등 선진국에서 일부 연구가 진행되고 있을 뿐이다[2-9].

본 논문은 이러한 폐 열경화성 수지를 재활용(recycling)하는 방법으로 환경 친화적인 초임계 유체 공정 기술을 도입하였다. 초임계 유체는 온도, 압력의 증기압 곡선에서 고온 고압의 임계점(critical point)을 넘어서는 기체와 액체의 경계가 없는 초임계 영역의 물질로서 기체의 낮은 표면 장력, 저점도, 높은 확산속도와 액체의 뛰어난 용해력 등의 장점을 모두 갖는 반응매체이다. 특히 초임계 유체로서 물과 메탄을 등은 임계점(물; 374.22 °C 22 MPa, 메탄올; 240 °C 7.93 MPa) 이상의 고온·고압 상태에서 화학물질을 분해하는 경향이 있기 때문에, 유해 화학물질의 무해화 처리나 플라스틱 폐기물 처리에 이용되고 있다.

본 논문에서는 초임계 유체공정(반응매체; 메탄올)을 이용하여 가교 폴리에틸렌 발포체의 가교구조(network structure)를 탈가교화하고 탈가교화된 가교 고분자의 구조적, 열적특성 및 물성 등에 관하여 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시약

가교 폴리에틸렌은 전자선 가교방식으로 제조된 발포 가교 폴리에틸렌으로 가교도는 65%였으며, 사용전의 시료를 영보화학에서 제공받았다. 반응 용매로는 메탄올(99.5%, Sanchun Chemical)이 사용되었으며, 겔함량 측정을 위해 크실렌(ACS 등급, Sigma-Aldrich, Inc.)이 사용되었다. 분자량 측정을 위해 Waters사의 고온 GPC(gel permeation chromatography) 150을 사용하였고 용매는 TCB(trichlorobenzene) + 0.01% BHT(butylated hydroxytoluene)를 사용하였다. Calibration을 위한 표준시료로 Shodex사의 polystyrene을 사용하였다.

2-2. 실험 장치 및 실험 과정

가교 폴리에틸렌의 탈가교 반응 실험을 위해 스테인리스 스틸(SUS316)을 이용하여 회분식 반응기를 제작 하였으며, Fig. 1에 초임계 유체 공정 장치를 나타내었다. 기존의 폐가교 폴리에틸렌 발포체를 0.6 mm~1 mm 정도의 크기로 분쇄한 후, 분쇄물과 일정 양의 메탄올을 반응기에 넣고 일정 온도, 일정 압력에서 반응하였다. 반응 시간은 반응기 내부의 온도가 목표 온도에 도달한 후부터 냉각이 시작될 때까지로 정의되었다. 반응기 내부의 온도와 압력은 반응기에 연결된 온도계와 압력계를 이용해 직접 측정하였다.

2-3. 분석 방법

반응 생성물인 탈가교 폴리에틸렌 수지의 특성을 조사하기 위해 겔 함량, 분자량, 적외선 분광, 열분석 등의 분석을 행하였다.

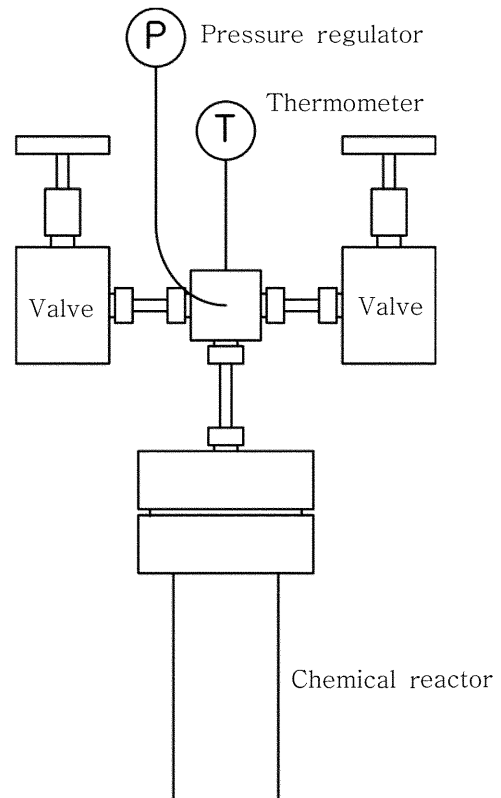


Fig. 1. Batch reactor for supercritical treatment.

2-3-1. 시편 제조

인장강도 및 충격강도용 시편 제조는 탈가교화된 폴리에틸렌 수지를 Bautech사의 Minimax Molder를 사용하여 ASTM D638과 ASTM D254 방법에 따라 제조하였다.

2-3-2. 가교도 측정

겔 함량 측정은 ASTM D2765를 따라 수행하였다. 30 mesh 이상 60 mesh 이하의 분쇄된 시료를 120 mesh 철망 주머니에 약 300 mg 씩 넣고 응축기와 연결된 둥근플라스크에 담긴 xylene을 이용하여 1기압, 110 °C에서 12시간 동안 끓여 추출하였다. 추출 후 철망 주머니에 남은 양을 측정하고 아래 식을 이용하여 겔 함량을 계산하였다.

$$C_g(\%) = \frac{w}{w_0} \times 100$$

C_g : 겔 함량 (%)

w : 추출 후 남은 시료의 양 (mg)

w_0 : 추출 전 시료의 양 (mg)

2-3-3. 분자량 측정

분자량 및 분자량 분포는 Waters사의 GPC(gel permeation chromatography) 150을 이용하여 탈가교 폴리에틸렌 시편을 TCB+0.01% BHT 용매에 160 °C에서 4시간 동안 용해시킨 뒤, 금속필터로 필터 후 Mixed-B 컬럼을 이용하여 1.0 mL/min 유속으로 3 mg/mL를 300 mL 주입하여 측정하였다.

2-3-4. 적외선 분광분석

적외선 분광분석은 Perkin Elmer사의 Spectrum GX를 사용하여 측정하였다. 폴리에틸렌을 필름형태로 주사범위 $500\sim4,500\text{ cm}^{-1}$, scan 횟수는 15회 하였다.

2-3-5. 시차 주사 열분석

열적인 성질은 Du Pont사의 DSC(differential scanning calorimeter) 2910을 사용하여 측정하였다. 폴리에틸렌 약 5 mg을 알루미늄 pan에 넣고 질소 기류하에서 열이력(thermal history)을 없애기 위해 200°C 까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 2차 승온하여 열적인 특성을 측정하였다.

2-3-6. 열중량 분석

TGA는 Du Pont사의 TGA(thermogravimetric analysis) 2950을 사용하였다. 폴리에틸렌은 약 10 mg을 질소 기류하에서 700°C 까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하여 측정하였다.

2-3-7. 열팽창 측정

열팽창 거동은 Du Pont사의 TMA(thermomechanical analysis) 2940을 사용하여 질소 기류하에서 -60°C 에서 160°C 까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 측정하였다. 시편의 두께는 2 mm로 가로 6 mm 세로 6 mm이었다.

2-3-8. 인장강도

탈가교화된 폴리에틸렌 시편의 인장강도용 시편은 minimax molder를 이용하여 제조하였으며 ASTM D638에 따라 수행하였다. 사용기기는 Instron사의 만능 재료 시험기 5560을 이용하여 상온에서 측정하였다. Crosshead speed는 $10\text{ mm}/\text{min}$ 으로 7개의 시편을 측정한 평균값을 사용하였다.

2-3-9. 충격강도

탈가교화된 폴리에틸렌의 충격강도용 시편은 minimax molder를 이용하여 제조하였으며 ASTM D254에 따라 수행하였다. 사용기기는 Radmana사의 충격강도 시험기(ITR-2000)를 이용하여 상온에서 측정하였으며, 7개의 시편을 측정한 평균값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 초임계 메탄올처리를 한 후 얻어진 가교폴리에틸렌 발포체의 반응온도의 차이에 따른 외관 형상을 보인다. 반응 온도는 $250^{\circ}\text{C}\sim400^{\circ}\text{C}$ 였으며 반응시간은 5분이었다. 저온에서 반응 후 얻

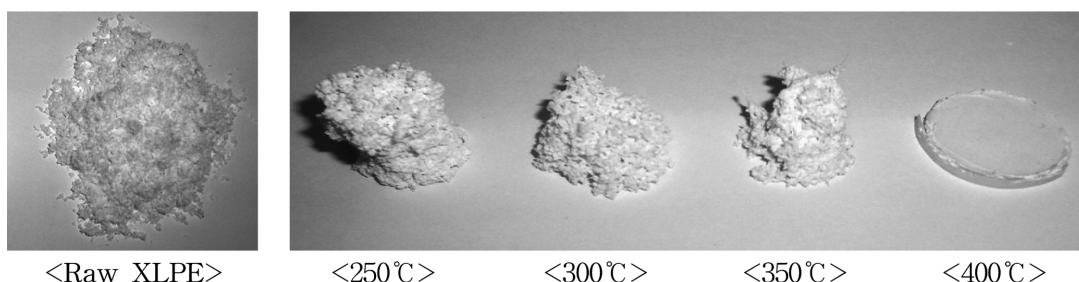


Fig. 2. Photographs of XLPE after supercritical MeOH treatment at various temperatures.

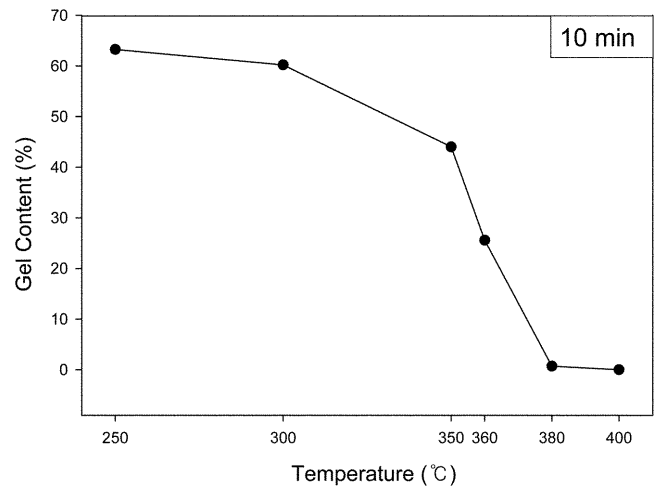


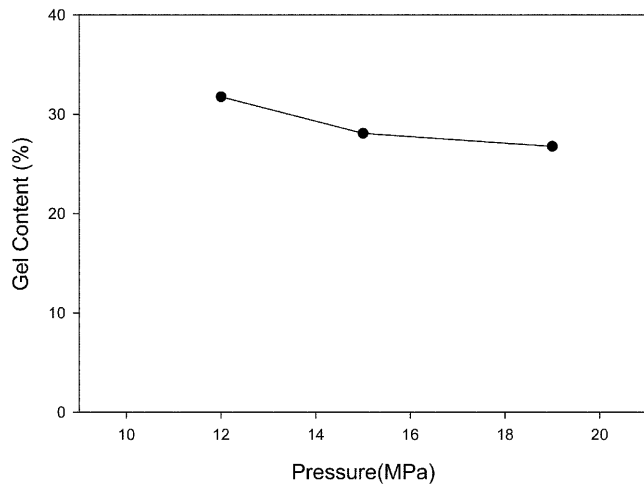
Fig. 3. Gel content of XLPE after supercritical MeOH treatment at various reaction temperatures.

어진 가교 폴리에틸렌은 분말상태를 유지하면서 분말들이 서로 성글게 엉겨져 있는 형상을 보이는 반면에 400°C 고온에서 반응한 가교 폴리에틸렌은 더 이상 분말상태를 보이지 않고 부피가 줄어들어 완전히 용융되어 달라붙어있는 원형의 펠렛 형상을 하고 있음을 알 수 있다. 즉 이는 반응온도가 높을수록 탈가교화 정도가 높아져 고온의 반응온도에서 탈가교화된 폴리에틸렌 사슬이 용융상태에서 서로 응집되어 일어나는 현상 때문이다.

Fig. 3은 초임계 메탄올로 처리된 가교폴리에틸렌의 탈가교 반응이 진행된 정도를 정량적으로 파악하기 위해 반응 온도의 변화에 따른 겔 함량의 변화를 나타낸 것이다. 본 연구에서 측정한 겔 함량 값의 오차범위는 $\pm 3\%$ 이었다. 온도의 증가에 따라 겔 함량이 감소함을 알 수 있으며 특히 300°C 까지는 탈가교반응이 거의 진행되지 않은 겔 함량이 60% 이상을 유지하다가 360°C 전후에서 가파르게 겔 함량이 감소하며 380°C 이상에서는 겔함량이 거의 없어짐을 알 수 있다. Table 1은 Fig. 3에서 겔 함량의 변화가 심한 온도구간에서의 초임계 메탄올로 처리된 가교 폴리에틸렌의 분자량과 분자량 분포를 나타낸다. 또한 비교를 위해 가교폴리에틸렌의 원료인 전자선 가교 처리를 하지 않은 폴리에틸렌의 분자량을 표시하였다. 고온의 xylene에 용해된 탈가교된 부분의 폴리에틸렌의 분자량은 반응 온도가 증가함에 따라 분자량이 감소함을 알 수 있다. 360°C 에서 초임계 반응된 폴리에틸렌은 탈가교되지 않은 26%가 겔상태로 존재하고 탈가교된 수지의 중량평균분자량(Mw)은 277,000이었다. 380°C 이상의 온도에서는 탈가교 되지 않은 겔상태가 거의 없이 대부분 탈가교된 상태이고 분자량은 380°C 에서 201,000, 400°C 에서

Table 1. Characterizations of raw PE and XLPEs after supercritical MeOH treatment

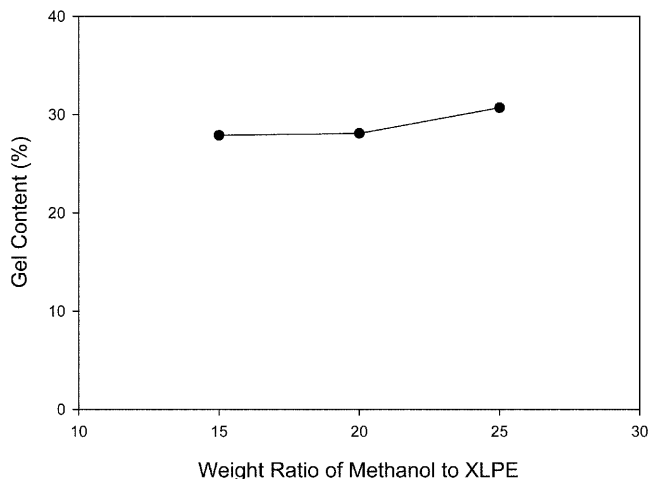
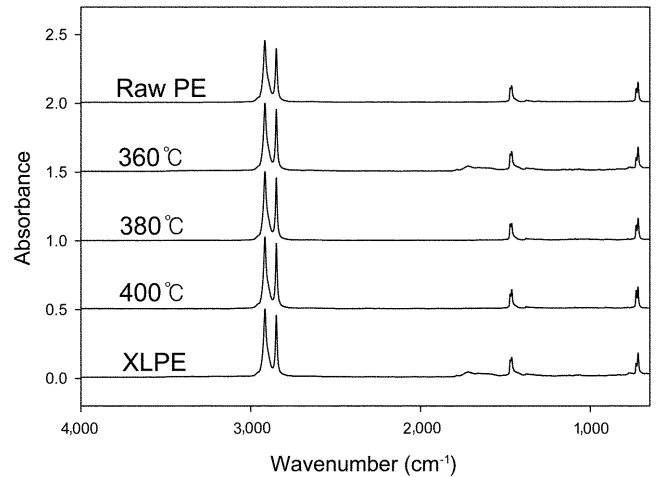
Temperature (°C)	Gel Content (%)	Molecular weight		
		Mn	Mw	PDI
360	25.6	22,000	277,000	12.6
380	0.7	15,000	201,000	13.0
400	0	11,000	74,000	6.9
Raw	0	40,000	343,000	8.5

**Fig. 4. Gel content of XLPE after supercritical MeOH treatment at various reaction pressure.**

약 74,000까지 감소하였다. 가교 전 폴리에틸렌의 분자량은 약 343,000이었다. 또한 탈가교된 폴리에틸렌은 가교전의 비가교 폴리에틸렌에 비해 매우 넓은 분자량분포를 가짐을 알 수 있다 [7, 8, 10].

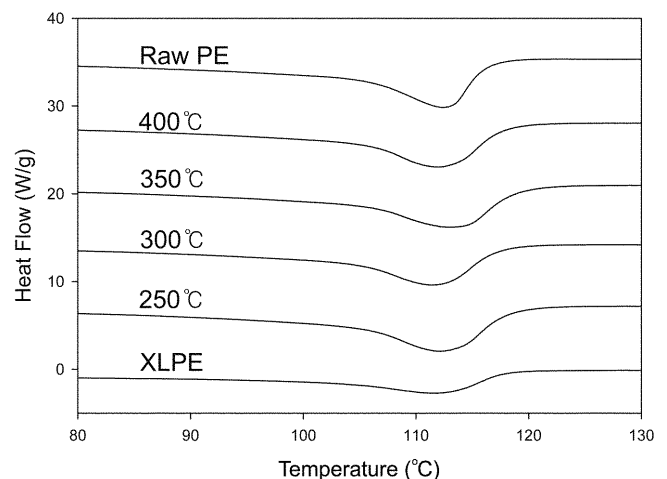
Fig. 4는 초임계반응 압력 변화에 따른 겔 함량의 변화를 보인다. 반응 압력이 증가함에 따라 겔 함량은 오차 범위 내에서 소폭 감소하는 경향을 보인다. 이는 압력이 높아지면서 메탄올 분자와 폴리에틸렌 분자의 충돌 빈도가 증가함으로써 반응 속도가 증가하였기 때문이다. 그러나 그 변화폭이 매우 작아 압력에 의한 영향은 크지 않은 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 메탄올과 가교 폴리에틸렌 시료의 무게 비에 따른 겔 함

**Fig. 5. Gel content of XLPE after supercritical MeOH treatment with different methanol feeding ratio relative to XLPE.****Fig. 6. FT-IR spectra of (a) raw PE, (b) XLPE and (c) thermoplasticized XLPE.**

량의 변화를 보인다. 메탄올의 비율이 증가할수록 겔 함량이 오차 범위 내에서 소폭 증가하였으나, 그 증가폭이 매우 작은 것을 알 수 있었다. 이것은 투입된 메탄올의 양이 폴리에틸렌 시료의 양에 비해 과량이어서 메탄올의 비율이 늘어나도 반응 속도에 큰 영향을 미치지 못함을 의미한다.

Fig. 6은 초임계 반응 전후의 가교폴리에틸렌 수지의 FT-IR 그래프이다. 비교를 위하여 비가교 폴리에틸렌도 함께 도시하였다. 모든 시료는 초임계 탈가교 반응 여부와 관계없이 sp^3 C-H stretching을 나타내는 2,800~3,000 cm^{-1} 영역의 peak와 CH_2 bending이 나타내는 1,450 cm^{-1} 피크가 동일하게 나타난다. 이것은 탈가교 반응에 의해 폴리에틸렌의 기본 구조가 변화하지 않는다는 것을 의미한다. 특히 sp^2 C-H(3,000~3,300 cm^{-1})나 sp C-H(> 3,300 cm^{-1}), C=C (1,600~1,650 cm^{-1}) peak가 나타나지 않는 결과는 초임계반응 과정 중에 이중 결합이나 삼중 결합이 형성되지 않음을 나타낸다. 또한 C-O(900~1,300 cm^{-1}), C=O(1,600~1,800 cm^{-1}) 결합도 발견되지 않아 탈가교반응 중 어떤 산화 반응도 일어나지 않음을 확인할 수 있다. 즉 메탄올 초임계 조건에 의한 가교 폴리에틸렌 탈가교반응은 탈가교 효과와 일부 주쇄가 끊어지는 반응 외에 화학적으로 어떤 다른 부반응도 일어나지 않음을 의미한다[7, 8].

**Fig. 7. DSC curves of raw PE and XLPE before and after supercritical MeOH treatment at various temperatures.**

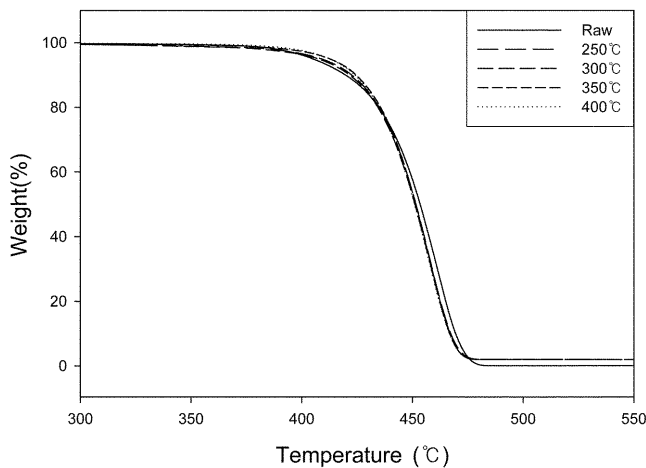


Fig. 8. TGA curves of raw PE and XLPE before and after supercritical MeOH treatment at various temperatures.

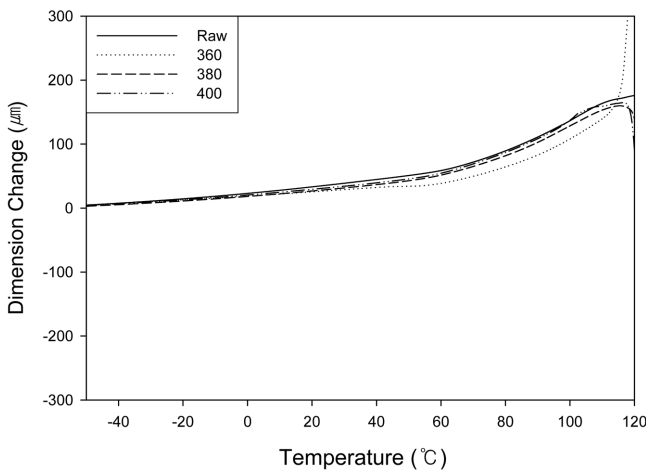


Fig. 9. TMA curves of samples treated at various temperatures.

Fig. 7은 여러 온도조건에서 가교 폴리에틸렌 수지의 탈가교 반응 후 생성된 수지의 DSC 그래프이다. 모든 결과들은 열이력이 없는 용융온도(T_m)를 얻기 위해 2차 승온과정중에 얻은 결과들이며 가교전 원료인 폴리에틸렌과 비교하였다. 모든 시료들은 가교도와 관계없이 약 112 °C의 동일한 용융점을 가진다.

Fig. 8은 여러 온도조건에서 가교 폴리에틸렌 수지의 탈가교 반응 후 생성된 수지의 TGA 그래프이다. 반응 온도에 관계없이 모든 시료들은 약 400 °C부터 열분해가 시작되고 약 470 °C 부근에서 완전히 분해된다. 열분석 결과 탈가교 반응을 거친 시료들은 비가교 폴리에틸렌과 유사한 열적 안정성을 보임을 알 수 있다.

Fig. 9는 TMA를 이용하여 반응온도별 조건(360 °C, 380 °C, 400 °C)에 의한 탈가교 폴리에틸렌의 열팽창 결과를 나타내었다. 반응온도 조건에 따른 열팽창 측정 결과 원시료의 열팽창과 유사한 거동을 나타냄을 알 수 있었다.

Fig. 10과 11은 탈가교후의 폴리에틸렌과 비가교 폴리에틸렌의 인장강도와 충격강도를 각각 보인다. 가교 폴리에틸렌 발포체는 기계적 물성 측정용 시편 제작이 불가능하여 측정하지 못하였다. 인장강도와 충격강도는 반응온도의 증가에 따라 감소하였으며 이는 반응온도의 증가로 분자량이 감소하기 때문으로 이해된다. 하지만 360 °C에서는 원시료인 비가교 폴리에틸렌과 비슷한 인장강도 특성

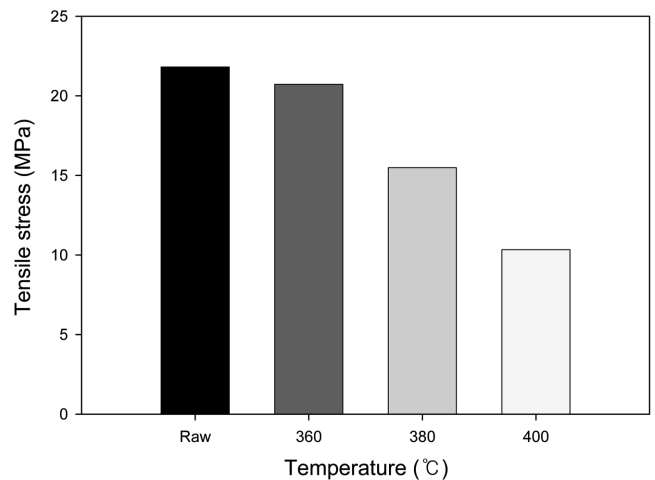


Fig. 10. Tensile strength of XLPE after supercritical MeOH treatment.

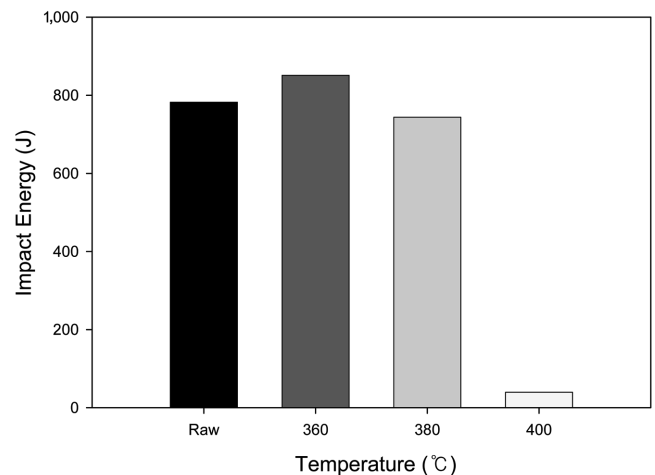


Fig. 11. Impact Energy of XLPE after supercritical MeOH treatment.

과 원재료보다 뛰어난 충격강도를 보인다. 이는 탈가교되지 않은 겔이 약 25% 함유되어있으며 또한 탈가교화 반응에 의한 분자량분포 증가로 외부 충격에 대응할 수 있는 내충격강도를 향상시킨 것으로 보인다[11, 12].

4. 결 론

가교 폴리에틸렌 수지의 초임계 메탄올 처리 공정을 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 가교 폴리에틸렌 수지는 초임계 메탄올 반응을 이용하여 탈가교화시킬 수 있음을 확인하였다.
- (2) 초임계 메탄올에서의 탈가교화 반응은 반응압력, 반응매체의 양보다 반응온도에 의한 영향이 더 컸으며 반응온도가 증가함에 따라 탈가교화 반응이 촉진된다.
- (3) 초임계 메탄올에서의 탈가교화 반응은 일부의 주쇄가 잘라지는 것 외에는 부반응이 없는 반응이었으며 탈가교화된 폴리에틸렌 수지는 원시료인 비가교 폴리에틸렌 수지와 같은 화학 구조를 가지며 유사한 열적 안정성을 보였다.

(4) 탈가교된 폴리에틸렌의 기계적 거동은 탈가교 정도의 증가에 따라 감소하지만 적절한 반응온도(약 360 °C)에서는 비가교 폴리에틸렌과 동등수준의 인장강도와 충격강도를 가진다.

감 사

본 연구는 과학기술부와 환경부가 공동 주관하는 21세기 프론티어 연구개발 사업단(자원 재활용 기술 개발 사업단)이 지원하는 연구비에 의하여 연구되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. "Act on the Peomotion of Saving and Recycling of Resources," Law Nr. 8611, Korea.
2. Arai, Y., Sako, T. and Takebayashi, Y.(Eds.), *Supercritical Fluids-Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications*, Springer, Heidelberg(2002).
3. Nagase, Y., Yamagata, M. and Fukuzato, R., "Chemical Recycling Process for Waste Plastics Using Supercritical Water," *R&D Kobe Steel Engine. Reports*, **47**(3), 43-46(1997).
4. Genta, M., Iwaya, T., Sasaki, M., Goto, M. and Hirose, T., "Depolymerization Mechanism of Poly(ethylene terephthalate) in Supercritical Methanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3894-3900 (2005).
5. Tagaya, H., Shibasaki, Y., Kato, C., Kadokawa, J. and Hatano, B., "Decomposition Reactions of Epoxy Resin and Polyetheretherketone Resin in Sub- and Supercritical Water," *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **6**, 1-5(2004).
6. Goto, M., Sasaki, M. and Hirose, T., "Reactions of Polymers in Supercritical Fluids for Chemical Recycling of Waste Plastics," *J. Mater. Sci.*, **41**, 1509-1515(2006).
7. Goto, T. and Yamazaki, T., "Recycling of Silane Cross-linked Polyethylene for Insulation of Cables using Supercritical Alcohols," *Hitachi Cable Review*, **23**, 24-27(2004).
8. Watanabe, S., Komura, K., Nagaya, S., Morita, H., Nakamoto, T., Hirai, S. and Aida, F., "Development of Cross-linked Polymer Material Recycling Technology by Supercritical Water," *Properties and Applications of Dielectric Materials*, **2**, 595-598 (2003).
9. Kamimura, A., Yamada, K., Kuratani, T., Taguchi, Y. and Tomonaga, F., "Effective Depolymerization Waste FRPs by Treatment with DMAP and Supercritical Alcohol," *Chemistry Letters*, **35**(6), 586-587(2006).
10. Lee, J. R., Lee, D. G., Hong, S. M. and Kang, H. J., "Enhancement of Physical Properties in Partially Crosslinked Waste High Density Polyethylene," *Polymer (Korea)*, **31**(1), 25-30(2007).
11. Jeon, B. H., Yoon, H., Hwang, S. S., Kim, J. and Hong, S. M., "Enhancement of Compatibility and Toughening of Commingled Packing Film Wates," *Polymer (Korea)*, **29**, 1-8(2005).
12. Hong, S. M. and Economy, J., "Effect of Annealing on the Physical Properties of Biaxially Oriented Liquid Crystalline Copolyester Films," *Macromolecules*, **28**, 6481(1995).