

# 서모트로픽 액정폴리머와 폴리아미드6으로 성형된 얇은 복합재료의 미세구조형태

최낙삼\* · 최기영\*\* · 하성규\* · Kiyoshi Takahashi\*\*\*  
(1999년 8월 27일 접수)

## Microstructural Morphology of Molded Thin Composites of Thermotropic Liquid Crystalline Polymer and Polyamide 6

Nak-Sam Choi, Keeyoung Choi, Sunggyu Ha and Kiyoshi Takahashi

**Key Words:** Thermotropic Liquid Crystalline Polymers(서모트로픽 액정폴리머), Polyamide 6(폴리아미드6), Injection Moulding(사출성형), Multi-layered Structure(다층구조), Thermal Stress Analysis(열응력해석)

### Abstract

Microstructural morphology of molded composites of thermotropic liquid crystalline polymer(LCP) and polyamide 6 (PA6) has been studied as a function of epoxy fraction. Injection-moulding of a thin composite plaque at a temperature below the melting point of the LCP fibrils by using the extruded LCP/PA6 pellets produced multi-layered structures: 1) the surface, skin layer with thickness of 65~120  $\mu\text{m}$  exhibiting a transverse orientation, 2) the sub-skin layer with an orientation perpendicular to the surface skin, i.e. in the flow direction, 3) the core layer with arc-curved flow patterns. Similar microstructural orientations were observed in the respective layers for the composite plaques with different fractions of epoxy.

### 1. 서론

절단된 유리섬유(chopped glass fiber)나 탄소섬유로 열가소성수지를 복합재료화하면 강도와 탄성계수가 개선된다는 것은 잘 알려진 사실이다. 그렇지만 이 경우는, 제조공정시에 용융점도를 증대시켜 높은 성형압력을 필요로 하며 단단한 고체섬유가 금형 내벽에 마모손상을 주고 수명을 단축시키는 어려움이 있다.<sup>(1-2)</sup>

이와 관련하여 최근에는, 등방성 열가소성수지에 서모트로픽 액정폴리머(thermotropic liquid

crystalline polymer, LCP)를 배합(blending)하여 수지의 기계적 성질을 개선하고 있다.<sup>(3-10)</sup> 서모트로픽 LCP는 고상(solid phase)에서 제위치 강화상(in situ reinforcing phases)을 보이며, 용점을 낮게 해주는 유연제(flexibilities)가 폴리머 주사슬에 붙어 있는 강체봉(rigid-rod) 형태의 긴 사슬형 고분자로 구성되어 있다. 이를 열가소성 수지와 용융 배합(melt blending)하여 성형하면 LCP 영역이 성형중에 액체 중간상(liquid mesophase)의 상태로 유지되어 금형(mold)내의 신장형 유동(elongational flow)이나 전단형유동(shear flow)의 영향을 받게 됨으로써 섬유상이 되고, 고화(solidification)후엔 우수한 강성과 강도를 갖는 제위치 보강제(in situ reinforcement)로서 역할을 하게 되는 것이다. 또한 제조공정중에 LCP가 낮은 점도의 액체 중간상으로 있기 때문에 위의 폴리머 배합체는 기존의 열가소성수지에 비해서 쉽게 성형이 가능하고 금형에의 마모손상이 훨씬 줄어들게 된다.

\* 회원, 한양대학교 기계공학과  
E-mail : nschoi@email.hanyang.ac.kr  
TEL : (0345)400-5283 FAX : (0345)406-5550  
\*\* 한양대학교 기계공학과  
\*\*\* Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816, Japan

LCP/열가소성수지 배합체(blend)의 내부구조와 기계적 성질은 성형방법과 조건,<sup>(3~8)</sup> 모지재의 종류,<sup>(9,10)</sup> LCP의 함유량<sup>(5,7,10)</sup>에 따라 크게 달라지게 된다. 이 배합체가 압출과 인발(extruded & drawn)을 받으면 제위치 형성 LCP 원섬유(fibril)가 배합체 내에 배향됨으로써 그 기계적성질이 개선되는 것이다. 또한 성형온도가 LCP의 용점보다 높으면 배합체를 사출성형할 때 LCP의 제위치 원섬유화(in situ fibrillation)를 수반하면서 매우 복잡한 유동형태가 형성될 수 있으며, 이는 결과적으로 표피층(skin layer)과 내부층(core layer)이 서로 다른 형태를 갖는 복합구조(composite structure)로 나타난다. 따라서 성형된 기계부품은 유동방향(flow direction 또는 longitudinal direction)과 유동의 가로지름 방향(across-the-flow direction 또는 transverse direction) 사이에 기계적 성질이 높은 이방성을 보이게 된다.

성형온도가 LCP의 용점보다 낮을 경우에 대해서도 Basset과 Yee<sup>(7)</sup>는 압출섬유로 만든 직물(cloths)과 일방향 섬유다발(unidirectional tows)를 이용하여 열가소성수지 부분을 압밀(consolidation)하는 압축성형을 시행한 바 있다. 또한 Kurokawa와 Nagai<sup>(8)</sup>는 고강도 내피로성 기어재료(gear material)를 개발하기 위해 LCP/폴리아미드6 제위치 강화 복합재료(in situ composite)를 사출성형하였다. 이 재료는 복잡한 형상의 금형내에서도 원섬유강화(fibril reinforcement) 효과가 유지될 수 있는 장점을 가지고 있는 것이다.

본 연구에서는 제위치형성된 LCP 원섬유(fibril)와 폴리아미드6 (PA6) 수지로 복합된 압출 펠릿(extruded pellets)을 이용하여 LCP의 용점 이하의 온도에서 사출성형하고 성형박판(molded thin plaques)의 표피층과 내부층의 형태론적 특징을 검토하고자 한다. 또한 이 복합재료에 혼합된 에폭시 수지의 효과도 구하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 원재료

본 연구에서는 3종류의 수지가 원재료로서 사용되었다. 압출펠릿 형태로 구입된 LCP(Vectra A950, Hoechst Celanese Co.), 분자량  $M_w=30,000$ 으로 펠릿형태의 PA6 열가소성수지(Ube Industries Ltd), 박편(flake)형태의 2-기능성 에폭시

수지(Epiclon7050, Dainippon Ink Co.).

### 2.2 LCP/PA6/epoxy 배합체의 압출공정

구입한 LCP펠릿, PA6펠릿, 에폭시박편을 우선 진공건조기에서 80°C, 24시간동안 건조시켰다. 그 후 펠릿과 박편의 무게를 달아 4종류의 혼합체를 다음과 같은 LCP/PA6/에폭시의 체적분율(vol.%)로 만들었다: 30/70/0, 30/67.6/2.4, 30/65.2/4.8, 30/60.9/9.1. 각 혼합체는 혼합상태가 균일하도록 굴림통에 넣어 뒹굴려 완전혼합한 후, 쌍 스쿠루(스쿠루 직경30mm, 스쿠루 종횡비 17)와 직선형 다이머리(die-head, 홀직경3mm, 홀구멍 종횡비10)가 달린 압출기(Ikegai PCM30 extruder)로 압출했다. 압출기의 실린더 온도는 LCP의 용융점도와 PA6의 용융점도가 거의 일치하는 270°C로 하였다. 왜냐하면 용융점도가 일치하면 LCP방울들(droplets)이 PA6 모지에 미세하게 잘 분산될 수 있기 때문이다.<sup>(8)</sup> 다이부위에서 유동의 전단속도는 약 200/s로 하였다. 압출된 LCP/PA6 집속체가 다이를 통과한 후 수조(water bath)에서 급랭시킨 다음 인발속도 55m/min으로 인발하였다. 이렇게 만든 LCP/PA6 연속섬유를 냉각한 후 입자절단기(pelletizer)로 절단하여 펠릿화 하였다.

### 2.3 사출성형

펠릿상의 배합체는 진공건조기에서 90°C, 24시간동안 건조되었다. 성형은 선가소화(preplasticizing) 사출성형기(Nissei PS60E)를 이용하여 행하였다. 펠릿은 LCP원섬유가 사출성형중에 완전히 용융되지 않는 온도인 220°C의 가열실린더에서 PA6모지만이 용융되도록 한 다음 70°C

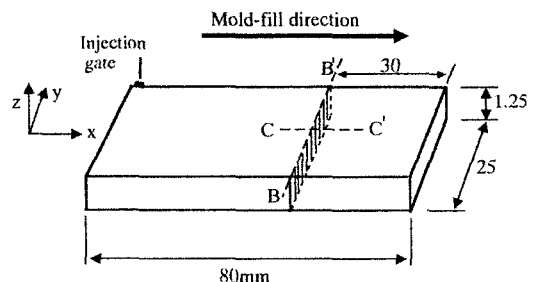


Fig. 1 Plaque geometry and mold fill direction

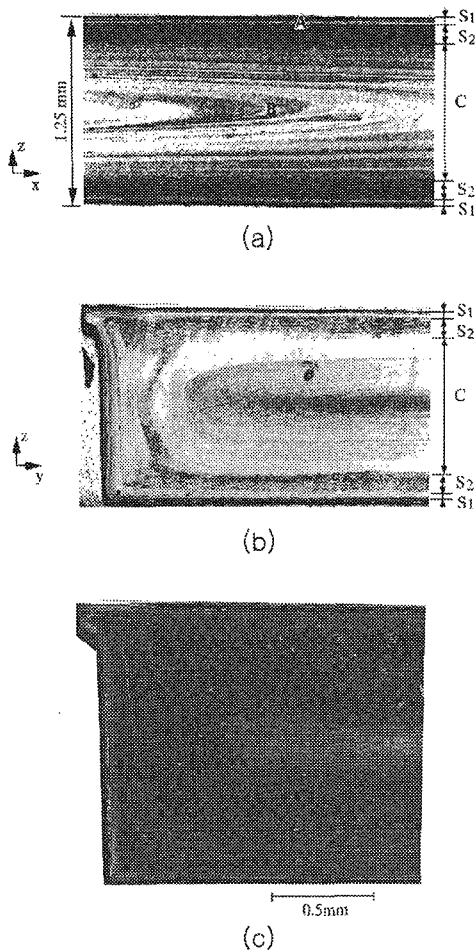


Fig. 2 Microscopic observation of the crosssections revealing the skin-core structure and injection-flow pattern : optically-observed (a) x-z and (b) y-z sections of Fig. 1

의 판상주형을 가진 금형에 주입되었다. 성형체의 판상 형태와 주입방향(mold fill direction)을 Fig. 1에 나타낸다.

2.4 미세구조의 현미경관찰

성형된 판재(molded plaques)는 Fig. 1에 보인 바와 같이 선 B-B' (y 방향)와 선C-C' (x 방향)을 따라 절단하여 그 단면을 관찰하였다. 이를 위해 절단시편을 에폭시로 마운팅하고 크기 0.05 μm의 연마용 알루미나 가루로 폴리싱하였다. 또한 폴리싱된 단면에 대해 PA6의 비정질부위를 우선적으로 용해하는 12vol% 황산수용액으로 상온

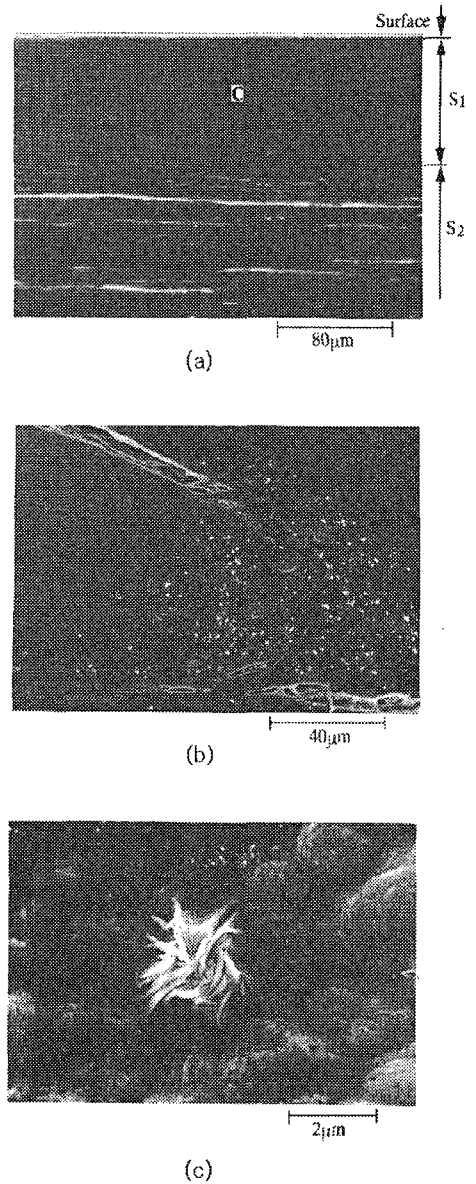
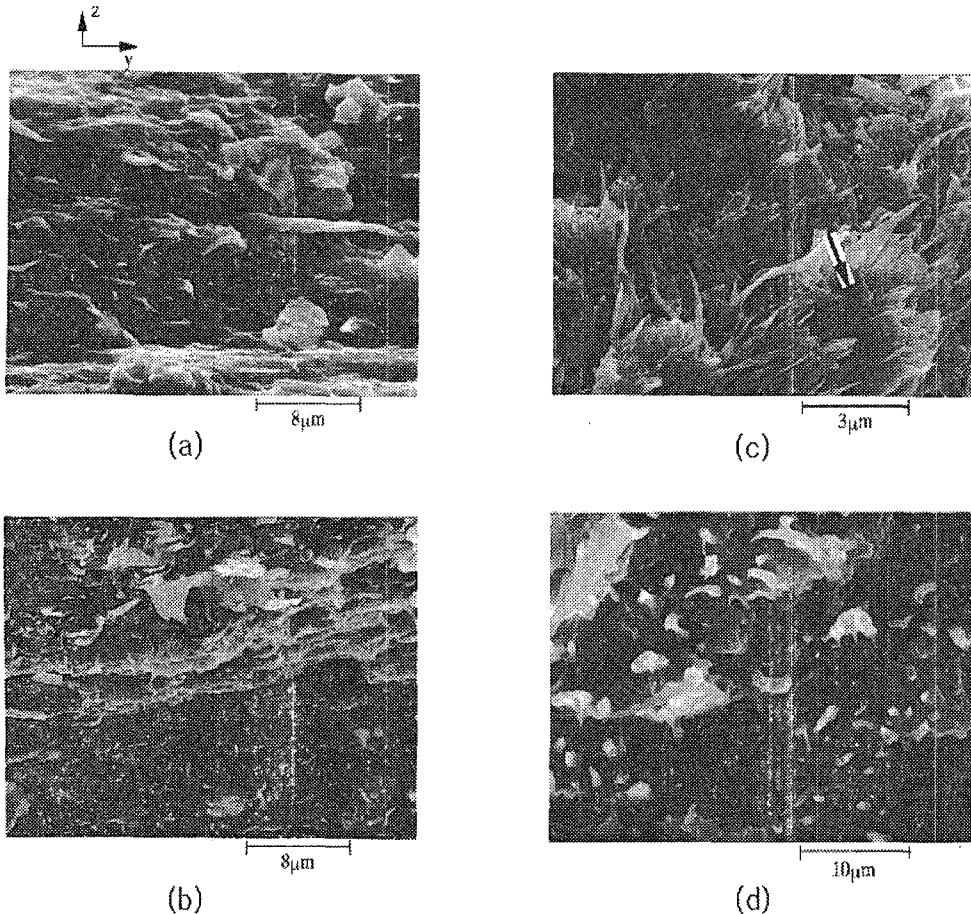


Fig. 3 Scanning electron micrographs of (a) and (b) taken from areas A and B in Fig. 2(a), respectively. Enlarged picture of area C in (a) is shown in (c)

에서 1시간 동안 에칭처리하고 증류수로 잘 씻은 다음 진공건조기에서 건조하였다. 이렇게 만든 시편의 표면을 반사식 광학현미경과 장방출 전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)으로 정밀 관찰하였다. 또한 이와 같은



**Fig. 4** Scanning electron micrographs of fracture surfaces (y-z plane) formed from different layers in a moulded LCP30vol %/(PA6+4.8vol%/epoxy) specimen which was initially notched in the transverse direction and then broken in liquid nitrogen by an impact: (a) surface skin layer, (b) sub-skin layer, (c) LCP-rich core layer and (d) PA6-rich core layer. Fracture direction was from left to right.

미세구조관찰을 보완하여 연구하기 위해 성형판재를 y방향으로 깊이 10mm만큼 날카로운 초기노치를 내고 액체질소로 충분히 냉각시켜 충격하중으로 직각 파단시켰다. 이렇게 생성된 파단면을 금으로 스퍼터증착하여 SEM관찰을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 성형박판의 표피층과 내부층의 미세구조

광학현미경과 주사형 전자현미경을 이용한 관찰은 성형 박판의 미세구조를 파악하는데 유용한 정보를 제공해 주는데, Fig. 2(a)와 2(b)는 각각 LCP30vol%/(PA6+epoxy4.8vol%) 판재의 x-z 및 y-z

단면에 대한 광학현미경 사진으로 주형 내에서의 유동특징을 잘 들어내고 있다. 유동형태는 사출용 게이트로부터 50mm 떨어져 있는 현재의 단면에서 판재 가장자리부 약 1.5mm 깊이를 제외하고 일관성 있고 안정하게 나타났다. 이 그림에서 주목해야 할 것은 본 성형박판에서 조직형태적 이방성이 뚜렷이 나타난 것이다: 칫재, 유동방향(x방향)으로 형성된 거시적 내부구조 형태(Fig. 2(a))는 횡방향(y방향)의 구조 형태(Fig. 2(b))와 판이하게 달랐다. 둘째, 세 종류의 특성층이 판재 표면으로부터 내부에 걸쳐 관찰되었다. 즉, 밝은 색의 표피층(surface skin layer, S<sub>1</sub>), 어두운 색의 표피 아래층(sub-skin layer, S<sub>2</sub>), 아크 모양의 유동

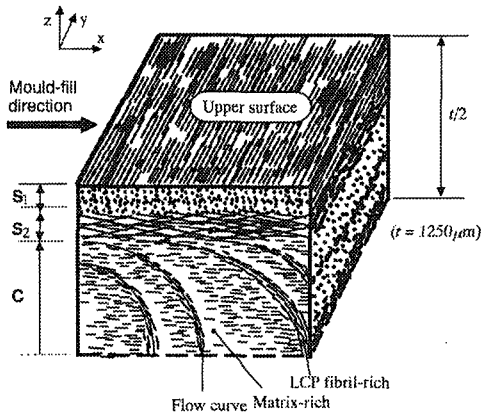


Fig. 5 Schematic orientation and distribution of LCP fibrils or lamellae in the molded specimen of Fig. 1. A surface skin layer (S1), a sub-skin layer (S2) and a core layer (C) were formed revealing different fibril orientation. In the core layer, fibril-concentrated local region was made exhibiting a flow curve

흔적이 관찰되는 내부층(core layer, C)으로 나타났다. S<sub>1</sub>층과 S<sub>2</sub>층의 두께는 각각 약 65 μm, 120 μm였다. Fig. 2(a)의 영역A와 B를 SEM을 이용하여 확대관찰한 결과가 각각 Fig. 3(a)와 3(b)이다. 직경 0.2 μm의 많은 미세입자가 S<sub>1</sub>층과 C층에서 보이는데 이를 전자탐침미량분석법(electron probe microanalysis)으로 분석한 결과 PA6의 조성을 가지고 있었다. 따라서 이는 PA6의 비정질부분을 우선적으로 용해하는 황산수용액 에칭처리<sup>(9)</sup> 후에 남은 PA6 미세결정들이라고 볼 수 있다. 이들의 양은 각 층에 따라 달랐으며 Fig. 2와 같이 각 층간에 선명한 대비색(contrast)이 나타나 전체 조직을 관찰하기 쉽게 했다. 그런데 Fig. 3(a)에서 S<sub>1</sub>층 내부만을 볼 때 별다른 특징이 없으므로 다시 정밀 폴리싱을 하여 표면의 미세입자를 제거한 다음 고배율의 SEM 관찰을 행한 결과(Fig. 3(c)) 미소 원섬유(microfibril)가 LCP 영역에 팽차 있음을 알 수 있었다.

표피층과 내부층에서 LCP 영역의 형태와 방향성을 세부적으로 연구하기 위해 초기노치를 도입한 LCP30vol%/(PA6+epoxy4.8vol%)판재를 액체질소에 함침시킨 후 횡방향(y방향)으로 충격을 가하

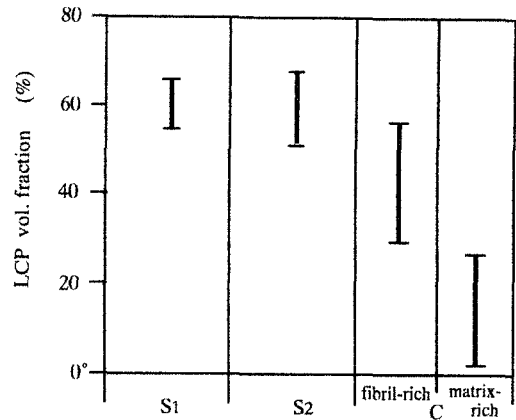


Fig. 6 Observed LCP fibril volume fraction in the surface skin, sub-skin and core layers of a LCP30vol.%(PA6+epoxy 4.8 vol%)composites

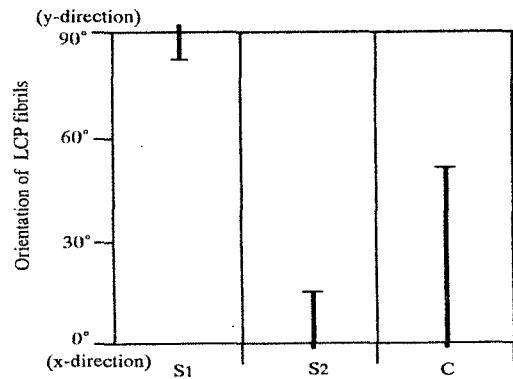


Fig. 7 Observed orientation of LCP fibrils in the surface skin, the sub-skin and the core layers of a LCP30vol.% (PA6+ epoxy4.8vol %) composites

여 파단시켰다. Fig. 4(a) (y-z면)에 보인 S<sub>1</sub>층의 파면을 Fig. 3(c) (x-z면)와 조합하여 관찰하면 고밀도로 충전된 LCP 영역이 원섬유의 형태(fibrillar shape)임을 알 수 있다. 이들 원섬유는 직경 0.3 - 2 μm이고 유동방향에 수직(y방향)으로 배향되어 있었다. 한편 Fig. 4(b)와 Fig. 3(a)를 조합하여 보면 S<sub>2</sub>층의 LCP 영역은 층상(lamellar shape)과 원섬유상(fibrillar shape)이 혼합된 구조로 관찰되었다. 여기서 층상구조는 고밀도로 충전된 LCP상이 신장형 유동중에 용점이하의 연화된 중간상(mesophase)이 서로 부분적으로 합체하여 발생하였던 것으로 추정된다. 이들 층은 두께가 0.5

-  $8\mu\text{m}$ 이고 유동방향(x방향)으로 배향하였다. Fig. 4(c)는 C층의 중앙위치 근처에서 LCP 원섬유가 고밀도로 충전된 영역(fibril-rich region)의 파면을 나타낸다. 이 영역에서 층상구조의 합체된 원섬유( $\rightarrow$ 표시)가 다소 관찰되었다. 또한 원섬유의 방향이 거시적 유동방향(x방향)이 아니라 상당히 편차가 있었으며 어떤 경우에는 횡방향으로 배향했다. 이렇게 횡방향으로 배향된 것은 주형시에 내부층에서 전단형 유동의 영향을 받았기 때문이었다고 생각된다.<sup>(6)</sup> 이와는 달리 C층에는 Fig. 4(d)와 같이 원섬유간 간격이 큰 모지과다 영역(matrix-rich region)도 존재하였다. 이 경우 원섬유의 배향은 유동방향(x방향)과 거의 일치하였다. 원섬유과다 영역과 모지과다 영역이 어둡고 밝은 점암 정도를 대비시켜 Fig. 2와 같이 유동방향을 따라 무작위하게 반복되었던 것이다. 원섬유는 이웃하는 유동층 사이의 경계영역에 집중적으로 분포한 듯 했다.

위의 관찰결과를 토대로, 성형된 판재내의 LCP 원섬유와 LCP층상의 배향성 및 분포를 Fig. 5에 도식적으로 나타냈다. LCP 영역의 배향성이 각 층별로 달랐던 것이다. 표피층 $S_1$ 에서는 원섬유 배향이 유동방향과 수직하였으며, 표피 아래층  $S_2$ 에서는 층상구조와 원섬유가 유동방향으로 배향하였다. 내부 심층 C에서는 원섬유과다 영역과 모지과다 영역이 교대로 형성된 아크 곡선형상의 유동형태를 드러냈다. 그렇게 하여 측정된 LCP 원섬유의 배향성과 체적함유율은 각 층별로 서로 달랐으며 이들 측정결과는 Fig. 6과 Fig. 7에 나타낸 바와 같다.

또한 각 층별 LCP의 배향성은 에폭시 수지의 함유율이 0 - 9.1vol%의 범위에서 유사하게 관찰되었지만 각 층의 두께가 에폭시함유량에 따라

상당히 변화했다. Table 1에 보인 바와 같이 에폭시 4.8%에서  $S_1$ 층의 두께가 최소화 되었고  $S_2$ 의 두께는 2.4%에서 최대화되었다. 이들 표피층  $S_1$ 과  $S_2$ 의 미세구조 형태와 두께는 이 복합재료의 기계적성질과 밀접한 관련을 가지고 있을 것이다.<sup>(12)</sup>

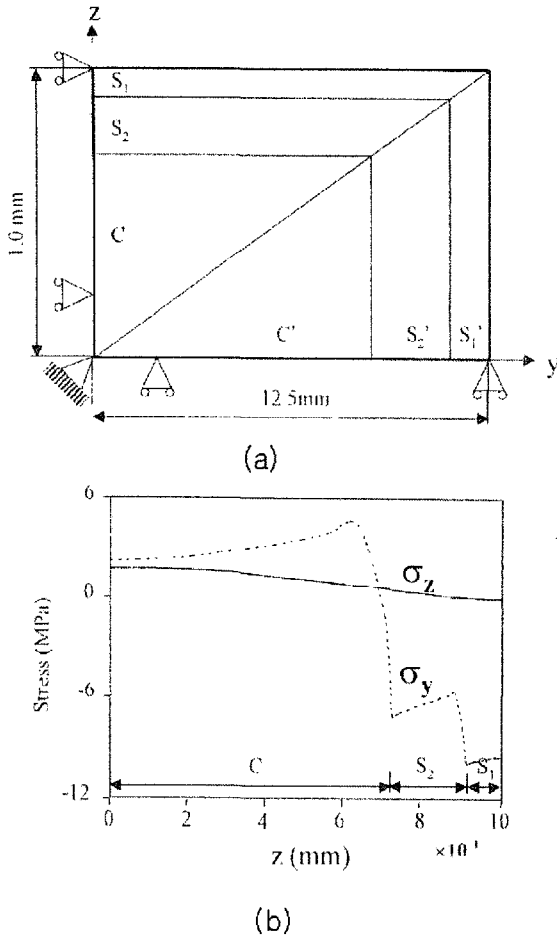
### 3.2 표피층의 배향성에 대한 고찰

Ophir와 Ide<sup>(6)</sup>는,  $340^\circ\text{C}$ 의 용탕실린더온도와  $100^\circ\text{C}$ 의 금형온도로 사출된 두께3.18mm의 LCP 보에서 7개의 층구조를 관찰하였음을 보고하였다. 즉, 표피층(surface skin layer)은 유동방향의 배향성을 띠었으며 이는 용탕전면(melt front)에 생기는 분수형 유동(fountain flow) 혹은 신장형 유동(elongational flow)의 결과이며, 표면 아래층(sub-skin layer)은 거의 방향성이 보이지 않았는데 이는 방사상의 퍼짐형 유동(spreading radial flow)에 의한 것으로 추정했다. 또한 내부층(core layer)은 횡방향 배향성을 보여주는데 이는 전단유동(shearing flow)에 의해 생긴 것이며, 가운데층(center layer)은 수렴형 플러그 유동(plug flow)의 결과라고 했다. Kenig 등<sup>(11)</sup>은 두께3.2mm의 판재에 대한 실험관찰과 해석을 통해 표피층 두께는 주형에 주입되는 동안 형성되는 열전달과정에 의해 결정되는 것으로 설명했다. 즉, 주입속도가 느릴수록 표피층은 더 두꺼워진다는 것이다. 내부층에서 횡방향 배향성이 나타나는 것은 비항온적 전단유동(non-isothermal shear flow)의 때문인 것으로 생각되었다.

본 연구에서 관찰된  $S_2$ 와 C층은 위의 연구자들의 관찰결과와 기본적으로 유사했으나, 두께 약  $65\mu\text{m}$ 의 표피층  $S_1$ 은 위 연구자들의 관찰결과에는 소개되어 있지 않으며  $S_2$ 층과 완전히 다른 배향성을 보이고 있음에 주목해야 한다. 단지, 주형 조건면에서 위에 인용된 연구조건과 다른 점은 본 연구에서 이용한 판재가 LCP 용융온도보다 낮은 온도에서 두께 1.2mm로 얇게 사출성형되었다는 점이나, 이는  $S_1$ 층에서 LCP 원섬유가 대부분 횡방향으로 배향했던 직접적인 원인은 아닐 것이다. 일반적으로 횡방향 배향이란 회전적 전단유동장(rotational and shearing flow)에서 발생하는 것이다. 뉴턴의 점성 유체역학<sup>(13)</sup>에서 보면 이 유동장은 주형벽의 고정 표면에 가까운 인접영역에서 형성된다.

**Table 1** Thicknesses of surface skin ( $S_1$ ), subskin ( $S_2$ ) and core (C) layers( $2t_C=t_1(tS_1+tS_2)$ )

Composites	$t_{s1}(\mu\text{m})$	$t_{s2}(\mu\text{m})$	$2t_c(\mu\text{m})$
LCP fibril 30vol% / PA6	90	120	830
LCP fibril 30vol% / (Epoxy2.4vol%+PA6)	90	250	570
LCP fibril 30vol% / (Epoxy4.8vol%+PA6)	65	120	880
LCP fibril 30vol% / (Epoxy9.1vol%+PA6)	120	120	770



**Fig. 8** Analysis of stresses induced by different thermal contraction and different elastic modulus in the respective layers: (a) a schematic finite element model mesh and (b) normal stress ( $\sigma_z, \sigma_x$ ) distribution along the thickness direction

3.3 쪼개짐균열과 내부응력해석결과

Fig. 3(a)의 S<sub>2</sub>층은 LCP층이 주입방향으로 배향되어 있음을 보여주며 층간분리 모양의 쪼개짐균열(cleavages)이 LCP 영역과 PA6 모지 사이에 발생했음을 나타낸다. 이 쪼개짐균열은 Fig. 2(c)에 보인 바와 같이 S<sub>2</sub>의 전체층을 따라 형성되었으며 이는, 첫째, 성형과정시의 냉각 고화과정 동안 S<sub>2</sub>층에 횡방향 수직인장응력이 발생하였고, 둘째, LCP/PA6 계면의 접합강도가 매우 약했음을 말해준다. 또한 이러한 쪼개짐균열은 C층의 가운데 영역에서도 아크곡선형의 유동선(flow

line)을 따라 관찰되었는데, 이는 강도면에서 취약한 부위가 곡선형 유동층을 따라 분포하여 C층을 지배했던 이축인장 내부응력(biaxial tensile stresses)이 곡선형의 쪼개짐균열을 유발하였던 것으로 생각된다.

계면분리현상은 계면의 접합강도와 이에 작용하는 인장응력의 정도에 따라 나타나므로 강도와 응력을 각 층별로 함께 해석해야 하나 본 연구에서는 계면접착강도가 각 층에서 동일하다고 가정할 때, 위와 같이 추론되는 각 층간 및 층내의 인장형 내부응력을 해석하기 위해 유한요소 프로그램(Ansys version 5.3)<sup>(14)</sup>을 이용했다. 각층은 서로 다른 원점유방향을 보이므로 서로 다른 열팽창계수와 탄성계수를 가지게 되며, 이로 인해 성형시의 냉각 고화과정 동안 내부응력 분포가 발생될 것이다. Fig. 8(a)에 도식적으로 간략히 소개한 2차원 유한요소모델은 사출성형으로 제작된 시험편의 y-z단면 (Fig. 2(b)의 단면 참조)의 기하학적 형상의 대칭성을 고려하여 이의 1/4단면만을 나타낸다. 여기서는 4절점 사각형요소(plane 42)를 이용하였으며 요소의 총수는 441개였다. 또한 원점유와 모지의 물성을 개별적으로 고려하지 않고 각층 물성의 이방성만을 고려하여 영계수(Young's modulus) E와 열팽창계수 α는 각 층(S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, C, C', S<sub>1</sub>', S<sub>2</sub>')에서 다음과 같이 가정하였다: S<sub>1</sub>; E<sub>y</sub>=10GPa, E<sub>z</sub>=4GPa, α<sub>y</sub>=2×10<sup>-6</sup>/°C, α<sub>z</sub>=4×10<sup>-6</sup>/°C; S<sub>2</sub>; E<sub>y</sub>=7GPa, E<sub>z</sub>=4GPa, α<sub>y</sub>=3×10<sup>-6</sup>/°C, α<sub>z</sub>=4×10<sup>-6</sup>/°C; C, C'; E<sub>y</sub>=E<sub>z</sub>=2GPa, α<sub>y</sub>=α<sub>z</sub>=20×10<sup>-6</sup>/°C; S<sub>1</sub>'와 S<sub>2</sub>'의 y, z방향의 기계적성질 값은 S<sub>1</sub>과 S<sub>2</sub>층의 값에 각각 대응하게 하였다. 각층에서 프아송비는 0.34로서 일정하고 층간 계면결합은 완전하다고 가정하였다. 이런 상태에서 모델 재료에 -200°C의 온도강하를 주었다.

응력해석 결과로서 Fig. 8(b)는 Fig. 8(a)의 z축을 따라 발생하는 수직응력 σ<sub>y</sub>와 σ<sub>z</sub>의 분포를 나타낸다. 표면층S<sub>1</sub>에서는 σ<sub>z</sub>가 극히 미약하고 σ<sub>y</sub>가 큰 압축응력으로 나타났는데, 이는 S<sub>1</sub>층에서 쪼개짐 균열이 전혀 나타나지 않았음과 일치했다. S<sub>2</sub>층에서는 어느정도 이상의 인장응력 σ<sub>z</sub>와 압축응력 σ<sub>y</sub>가 발생하였다. 여기서 나타난 σ<sub>z</sub>의 값은 1.0MPa로서 그다지 높지 않지만 LCP/PA6의 계면이 약하게 접합되어 있을 경우 계면분리 (interfacial delamination)를 충분히 야기할 수 있는 양이다. 또한 C층에는 σ<sub>y</sub>와 σ<sub>z</sub>의

이축응력이 인장형으로 발생하였는데, 이것이 이웃하는 곡면 유동장 사이의 접합상태가 약한 부위를 따라 곡선형 쪼개짐 균열을 일으켰던 것으로 추정된다.

이들 쪼개짐 균열(cleavages)의 발생은 계면에서의 접합강도를 개선함으로써 방지될 수 있는 것으로 보고되고 있다. LCP와 PA6의 비상용성(incompatibility)이 이들 사이의 계면접합을 약하게 하는 원인이므로 상용성을 개선하고자 하는 시도가 있어 왔다. 예를 들어 LCP 주사슬에 긴 유연공간,<sup>(10)</sup> 불릭 코폴리머,<sup>(15)</sup> 기능성 그룹<sup>(16)</sup>을 도입하거나 기능그룹을 갖는 제3의 성분을 LCP/PA6계료에 혼합<sup>(17)</sup>하는 것이다. 본 연구에서 이용된 재료에는 LCP영역과 PA6모지 사이의 계면접합을 개선하기 위해 2-기능성(2-functional) 에폭시수지가 함유되어 있다. 그렇지만 위의 관찰 결과를 보면 계면에서의 접합상태가 아직 좋지 않음을 알 수 있다.

#### 4. 결론

제위치형성된 LCP 원섬유(in situ formed LCP fibril)와 폴리아미드6 (PA6)수지로 복합된 압출펠릿(extruded pellets)을 이용하여 LCP의 용점이하의 온도에서 사출성형하고 이 성형박판(molded thin plaques)의 표피층과 내부층의 형태론적 특징을 검토하였으며 에폭시수지 함유량의 효과를 살펴 보았다.

(1) 다층구조로 관찰된 판재는 횡방향 배향을 보이는 두께 65 - 120  $\mu\text{m}$ 의 표피층(surface skin layer), 유동방향과 거의 일치하는 배향을 보이는 표피 아래층(sub-skin layer), 아크형 곡선유동형태를 보이는 내부층(core layer)으로 이루어졌으며 표피층의 배향상태는 본 연구에서 새롭게 발견한 것이다.

(2) 에폭시함유율이 달라짐에 따라 각 층의 미세구조방향은 유사한 배향을 보였으나 각 층의 두께는 상당히 달라졌다.

(3) 표피 아래층에서는 쪼개짐 균열이 형성되어 있었는데 유한요소 열응력 해석결과 이는 성형과정동안에 두께방향으로 발생한 인장응력  $\sigma_z$ 이 LCP와 PA6 사이의 약한 계면부를 분리시킨 것으로 해석되었다.

(4) 에폭시함유율이 증가해도 계면강도는 그다

지 개선되지 않았다.

#### 참고문헌

- (1) Wu, J. S., Friedrich, K. and Grosso, M., 1989 "Impact Behaviour of Short Fiber/Liquid Crystal Polymer Composites," *Composites*, Vol. 20, pp. 223~233.
- (2) Choi, N. S., Takahashi, K., 1996, "Toughness and Microscopic Fracture Mechanisms of Unfilled and Short-Glass-Fiber-Filled Poly (Crsno Srylether)," *Journal of Materials Science*, Vol. 31, pp. 731~740.
- (3) Isayev, A. I. and Modic, M., 1987, "Self-Reinforced Melt Processible Polymer Composites: Extrusion, Compression, and Injection Molding," *Polymer Composites*, Vol. 8, pp. 158~175.
- (4) Gonzalez-Nunez, R., Favis, B. D. and Carreau, P.J., 1993 "Factors Influencing the Formation of Elongated Morphologies in Immiscible Polymer Blends During melt Processing," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 33 pp. 851~859.
- (5) Beery, D., Kenig, S. and Siegmann, A., 1991 "Structure Development During Flow of Polyblends Containing Liquid Crystalline Polymers," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 31, pp. 451~458.
- (6) Ophir, Z. and Ide, Y., 1983 "Injection Molding of Thermotropic Liquid Crystal Polymers," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 23, pp. 792~796.
- (7) Bassett, B. R. and Yee, A. F., 1990 "A Method of Forming Composite Structures Using in Situ-Formed Liquid Crystal Polymer Fibers in a Thermoplastic Matrix," *Polymer Composites*, Vol. 11, pp. 10~18.
- (8) Kurokawa, M. and Nagai, S., 1999, "Reinforcement of Polyamide 6 With Thermotropic Liquid Crystalline Polymer," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 39, pp. 872~880.
- (9) Siegmann, A., Dagan, A. and Kenig, S., 1985 "Polyblends Containing a Liquid Crystalline Polymer," *Polymer*, Vol. 26, pp. 1325~1330.
- (10) Shin, B. Y. and Chung, I. J., 1990,



- "Speculation on Interfacial Adhesion and Mechanical Properties of Blends of PET and Thermotropic Polyester With Flexible Spacer Groups," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 30, pp. 13~29.
- (11) Kenig, S., Trattner, B. and Anderman, H., 1988 "Orientation Development in Molding of Short-Fiber Liquid Crystalline Polymer Composites," *Polymer Composites*, Vol. 9, pp. 20~26.
- (12) 최낙삼, Takahashi, K. 1999, "액정폴리머/폴리아미드6 미시복합재료의 내부구조 및 기계적 굽힘성능 평가," 한국복합재료학회지, 투고중.
- (13) Fung, Y. C., 1994, *A First Course in Continuum Mechanics*, (Prentice Hall, Inc., NJ) p. 183.
- (14) Ansys version5.3, User's manual.
- (15) Joslin, S., Jackson, W. and Farris, R., 1994, "The Thermal and Mechanical Behavior of Poly (Ethylene Terephthalate) Fibers Incorporating Novel Thermotropic Liquid-Crystalline Copolymers," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 54, pp. 439~455.
- (16) Kim, B. C., Hong, S. M., Hwang, S. S. and Kim, K. U., 1996 "A Study on the Ternary Blends of Polyphenylenesulfide, Polysulphone and Liquid Crystalline Polyesteramide," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, pp. 574~582.
- (17) Datta, A., Chen, H. H. and Baird, D. G., 1993, "The Effect of Compatibilization on Blends of Polypropylene with a Liquid-Crystalline Polymer," *Polymer*, Vol. 34, pp. 759~766.