

## 고기능 고분자 복합재의 고상계면 현상에 대한 연구( I ) -액정 Polyester와 Poly( $\epsilon$ -caprolactam) Alloy의 제조와 그 특성-

강 두 환 · 강 호 증 · 정 효 성 · 이 용 무\*

단국대학교 고분자공학과, \*국립기술품질원  
(1996년 8월 27일 접수, 1997년 1월 7일 채택)

### Solid State Interfacial Phenomena of High Performance Two Phase Polymer System(I) -Preparation and Characteristics of Liquid Crystalline Polyester and Poly( $\epsilon$ -caprolactam) Alloy-

Doo Whan Kang, Ho Jong Kang, Hyo Sung Jung, and Yong Moo Lee\*

Dept. of Polymer Science and Engineering, College of Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea  
\*National Institute of Technology and Quality, Kwachon 427-010, Korea

(Received August 27, 1996, Accepted January 7, 1997)

**요 약 :** 고탄성, 고강도의 특성을 가지고 있는 열방성 액정고분자인 Vectra(LCP)와 무정형 poly( $\epsilon$ -caprolactam) (PA)의 합금에서 LCP의 함량이 10parts 미만에서는 LCP의 네마틱 상의 유리전이온도가 4~5°C 정도 낮은 쪽으로 이동되나 그 이상의 함량에서는 유리전이온도의 이동을 볼 수 없는 것으로 보아 부분적인 상용성만 나타나게 됨을 확인하였다. PA/LCP 합금에서 LCP의 함량을 증가시켜 주기위해 N-glycinylmaleimide(GMI)를 합성한 다음 이를 methyl-metacrylate(MMA)와 공중합시켜 poly(glycinylmaleimide-co-methylmetacrylate)[poly(GMI-co-MMA)]공중합체를 합성하고 이를 상용화제로 사용하였으며 이를 사용하는 경우 LCP 30parts 이상을 혼합하여도 혼합성이 있음을 알 수 있었고 이들 합금의 상용성은 합금의 각종 혼합비율에 따른 열적 특성과 rheological 특성을 측정하여 확인 하고 고속충격특성과 굴곡강도 및 탄성율을 측정하였다.

**Abstract:** LCP/PA alloy was prepared by blending poly( $\epsilon$ -caprolactam)(PA) with liquid crystal polyester, Vectra (LCP) having high elasticity and strength. The alloy prepared amorphous PA with more than 10 parts of thermotropic LCP had poor compatibility. To increase the compatibility of the alloy, compatibilizing agent, poly(glycinylmaleimide-co-methylmetacrylate)[poly(GMI-co-MMA)] copolymer was prepared by copolymerizing N-glycinylmaleimide(GMI) with methylmetacrylate(MMA). And then, it was blended with LCP and PA to produce LCP/PA alloy having an excellent compatibility. The compatibility characteristics of the alloy prepared from LCP and PA using the poly(GMI-co-MMA) was determined by measuring the thermal characteristics of glass transition temperature of nematic LCP, and rheological properties, and also high rate impact and flexural characteristics of the alloy were determined.

#### 1. 서 론

고분자-고분자 사이의 고상에서 molecular diffu-

sion에 의한 interlocking에 의해 고분자 사슬을 서로 결합시키기 위한 상용화제의 개발에 대한 연구가 많은 관심의 대상이 되고 있다[1-3]. 일반적으로 고분

자 복합재료의 제조시 복합재료의 계면 전단 강도를 향상시키기 위하여 무기재료의 표면을 coupling제로 처리하거나 산화에 의한 etching, 전해 산화, 플라즈마등을 이용한 기상 산화등으로 작용기를 도입하여 결합시키는 방법에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다[4, 5].

Coupling제에는 실란 유도체, 크롬 착화합물, t-tanic acid ester등이 일반적으로 알려진 화합물이며 이밖에도 극성 작용기와 용이하게 반응하는기 또는 고분자 작용기와 공중합, 축합 또는 첨가 중합하는 작용기를 분자 구조중에 갖게 하는 것과 수분 존재하에서 자기축합반응을 하는 것등이 알려져 있다[6-8].

상이한 고분자A와 고분자B의 접합성을 부여하기 위하여 고분자A와 고분자B의 혼화성이 우수한 블럭공중합체를 합성하고 이를 상용화제로 사용하여 고분자A-고분자B의 고상 계면 접촉을 향상시키기 위한 시도가 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 polyamide수지의 일종인 poly( $\epsilon$ -caprolactam)(PA)과 액정 고분자인 Vectra를 효과적으로 접합시키기위해 우선 PA와 호화성이 뛰어난 poly(glycinylnmaleimide)와 또한 액정 고분자인 Vectra와 혼화성이 우수한 polymethylmetacrylate를 선택하여 poly(GMI-co-MMA) 공중합체를 합성하고 이를 PA와 Vectra의 블랜드 시스템에서 상용화제로 사용하여 이들 고분자 화합물의 상용성을 액정고분자 화합물인 Vectra의 첨가량에 따라 열적 특성과 유변학적 특성을 측정하여 고찰하고 또한 이들의 기계적특성을 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

Maleic anhydride(MA)는 Fluka사의 1급시약을, 그리고 글리신은 동경화성사제의 1급시약을 30℃에서 진공 건조 시킨 다음 사용하였다. 톨루엔, 클로로포름, THF는 Merck사의 1급시약을 금속 Na로 처리하여 탈수 건조시킨 후 증류하여 사용하였다. 에틸아세테이트는 동경화성사의 GR급시약을 증류하여 사용하였고 메탄올과 에탄올은 삼진화학사의 1급시약을 그대로 사용하였다. MMA는 Fluka사의 1급시약을 NaOH 10% 수용액으로 금지제를 제거한 다음, 증류수로 5~7회 세정 한 후에  $10^{-2}$  torr에서 감압증류하여 사용하였고 2,2'-Azobisisobutyronitrile(AIBN)은

재결정하여 사용하였다.

액정고분자인 Vectra(LCP)는 Cellenanese사의 Vectra 950, 그리고 poly( $\epsilon$ -caprolactam)(PA)은 옥화성사의 1030 BRE였으며 이들을 110℃에서 48시간 동안 진공 건조시킨 후 사용하였다.

### 2.2. N-Glycinylnmaleamic Acid(GMA)의 합성[9]

가열기, 교반기, 환류냉각기, 온도계, 적가용 깔대기를 장치한 3구 플라스크에 MA 47.1g(1.5몰)과 글리신 112.6g(1.5몰)을 가하고 계속하여 아세트산 1600mL에 넣은후, 30℃에서 4시간에서 24시간 동안 교반 반응시켰다. 합성된 GMA를 유리거르개로 걸러 고체 생성물을 얻고 이를 메탄올로 결정시킨 다음 여과하였다. 얻어진 고체 화합물을 50℃에서 진공 건조시켜 고체 화합물 151.7g을 얻었다(수득율: 95%, 녹는점: 255℃).

### 2.3. N-Glycinylnmaleimide(GMI)의 합성[10]

GMA의 합성장치에 GMA 12.5g과 톨루엔 300mL를 가하고 트리에틸아민 15.3g을 적가하여 80℃에서 반응시켜 축합되어 나오는 수분량이 이론치에 도달할 때까지 반응시켰다. 반응액에서 톨루엔층을 decantation하여 제거하였다. 남은 고체 N-glycinylntriethylammonium salt를 분액여두에서 에틸아세테이트 30mL를 첨가하여 용해시킨 다음 1N HCl을 적가하여 pH 1이 되도록 한 다음 2시간 가량 정치하여 층분리를 시켰다. 용액에서 상층액을 분리하여 클로로포름을 적가하면 결정이 석출되는데 이를 여과한 다음 클로로포름으로 2~3회 세척하여 흰색의 고체생성물을 5.6g을 얻었다(수득율: 45%, 녹는점: 185℃).

### 2.4. Poly(GMI-co-MMA)의 합성

GMA의 합성장치에 GMI 1.6g(0.01몰)과 톨루엔 100mL를 가하여 용해시키고 여기에 AIBN 0.01몰을 첨가하여 70℃에서 4시간 동안 반응시켰다. 이 용액에 적하여두를 통하여 MMA 100mL(1몰)을 적가한 다음 70℃에서 4시간동안 반응시켰다. 반응 생성물을 과량의 에탄올/증류수(90/10) 용액에 가하여 수지상 생성물을 얻었다. 이 침전물을 여과한 다음 THF에 용해시키고 다시 과량의 에탄올의 적가하는 정제과정을 2회 반복 되풀이하였으며 얻어진 생성물을 여과 건조하여 poly(GMI-co-MMA) 공중합체 43g(수득율: 42%)을 얻었다.

Table 1. Preparation of LCP/PA Alloy

Sample No.	LCP	PA	Poly(GMI-co-MMA)
1	100	0	-
2	70	30	-
3	50	50	-
4	30	70	-
5	10	90	-
6	0	100	-
7	70	30	5
8	50	50	5
9	10	90	5

## 2.5. LCP-PA합금 제조

LCP/PA합금의 제조는 Table 1에 주어진 중량비로 Henschel mixer에 취하여 10분간 혼합 한 다음 독일 Brabender사의 twin extruder(Model PL 2000:L/D=25, 스크류 rpm=50)를 사용하여 290℃에서 용융 압출시킨 합금을 물에 급냉시킨후 연속적으로 pelletizer를 이용하여 chip화 하였다. 블랜드된 chip을 110℃에서 48시간이상 진공 건조기로 건조시켰다. 건조된 chip을 시료로 사용하여 Fanuc사의 사출기 (Model 100B, 용량 6oz)로 각종 시험편을 제조하였다. 사출시 각 zone의 온도는 zone 1: 290℃, zone 2:300℃, zone 3:300℃, die:310℃, 금형:90℃로 하였다.

## 2.6. 물성특성

### 2.6.1. 열적 특성 측정

열분석은 DuPont DSC Model R910을 사용하여 시료를 질소 기류하에서 10℃/min로 승온하여 유리전이온도(Tg)와 용융온도(Tm)를 측정하였다.

### 2.6.2. NMR 측정

NMR은 Varian사의 EM 360A를 사용하였고 시료를 TMS가 0.01% 함유된 DMSO-d<sub>6</sub> 용액에 용해시켜 1H-NMR로 측정하였다.

### 2.6.3. IR 측정

IR분석은 합성된 시료를 Perkin-Elmer FT-IR Spectroscopy Model 283B를 사용하여 측정하였다.

### 2.6.4. 유변학적특성 측정

LCP/PA 합금 시험편의 유변학적특성은 Rheometric Dynamic Spectrometer RDS 7700을 사용하

여 측정하였다. 측정시 parallel plate를 사용하였으며 산화를 방지하기 위하여 질소 기류하에서 290℃에서 측정하였으며 측정 주파수 범위는 0.05rad/sec에서 100rad/sec였다.

### 2.6.5. High Rate Impact 강도측정

고속 충격시험은 충격속도를 넓은 범위에서 조절할 수 있는 Rheometrics사제 High Rate Impact Tester RIT-8000을 사용하여 측정하였다. 75×75×3mm 크기의 시험편을 시편 홀더에 고정시킨 후 1/2 inch 직경의 반구형 probe로 고속충격을 주어 시험편속에 완전히 관입시켜 시험편이 파괴 될 때의 하중과 변형 에너지를 측정하였으며, 시험온도 20℃에서 충격속도 5m/sec로 하여 시험하였다.

### 2.6.6. 굴곡시험

굴곡시험에 사용된 시험편은 ASTM D790에 의거하여 1.0mm/min의 변형속도로 측정하였다. 시편은 12×50×3.9mm의 크기로 제조하여 측정하였다. 굴곡탄성을 및 굴곡강도는 다음 식을 이용하여 구하였다.

$$S = 3PL/2ac^2$$

여기서, P=Load at a give point on the load-deflection curve

L=Support span

a=Width of beam tested

c=Depth of beam tested

$$E = L^3m/4ac^3$$

여기서, m=Slope of the tangent to the initial straight-line portion of the load-deflection curve

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Poly(GMI-co-MMA)의 합성

MA 0.15몰과 글리신 0.15몰을 1:1로 반응시켜 분자구조 중에 CH=CH불포화기를 갖는 GMA를 합성하였으며 이의 반응조건을 Table 2에 나타내었다. 반응물들의 반응시간과 온도를 변화시켜 반응시킨 경우 저온에서 장시간 반응시킬 수록 대체적으로 수득율이 증가됨을 알 수 있었다. 또한 GMI는 톨루엔에 GMA

**Table 2.** Preparation of GMA

Exp. No.	Reaction Condition		Yield (%)
	Temp.(°C)	Time(hr)	
1	30	4	73
2	30	8	78
3	30	12	82
4	30	24	95
5	50	4	50

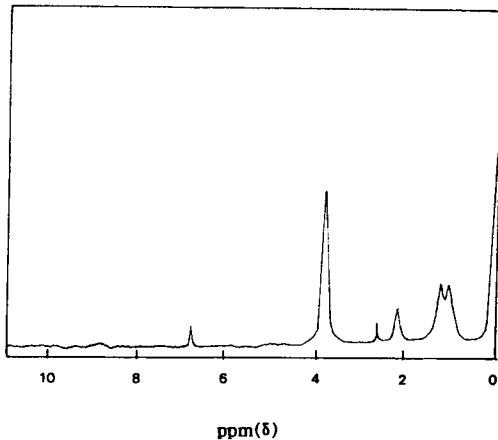
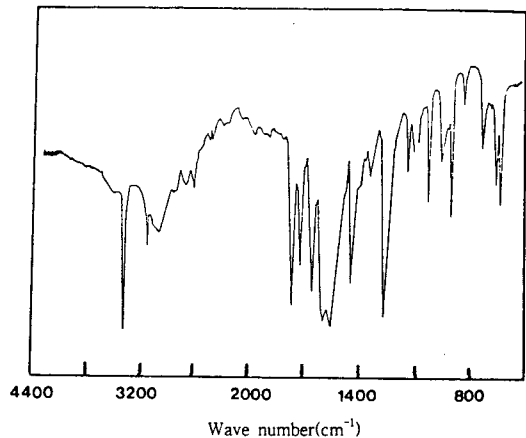
를 용해한 후 트리에틸아민을 촉매로하여 탈수반응시켜 합성하였다. 합성한 GMI를 클로로포름으로 재결정하여 얻은 반응생성물의 수득율은 45%이었다.

Poly(GMI-co-MMA)공중합체의 제조에 있어 GMI와 MMA 및 AIBN을 동시에 첨가하여 중합시킬 경우 GMI의 반응성이 낮아 대부분의 GMI가 반응되지 않고 미반응물로 남게되며 이는 재결정시 침전되어 중합생성물에 남게된다. 또 반응온도를 80°C 이상으로 할 경우 GMI의 maleic기가 열 안정성이 없어 열에 의해 개환 되므로써 반응물이 갈색으로 변화하게 된다. 이와 같이 공중합물의 maleic기가 개환된 경우

폴리아미드계 수지와 수소화 결합을 할 수 없으므로 블렌드시에 in situ reaction polymer로 사용할 수 없기 때문에 본 연구에서는 반응온도를 70°C 이하로 하였다. 따라서, GMI를 톨루엔에 충분히 용해시킨 후 AIBN을 첨가하여 4시간동안 반응시킨 다음에 MMA 단량체를 첨가 하였고 70°C에서 3시간 동안 반응시켜 poly(GMI-co-MMA)을 합성하였다. MMA와 GMI의 몰비와 반응온도 및 시간에 따른 공중합체 분자량과 분자량 분포를 측정하고 그 결과를 Table 3에 나타내었고 이에 대한 반응을 Scheme 1에 나타내었다. 합성한 공중합물내의 미반응물을 제거하기 위해 공중합체를 THF에 용해한 다음 에탄올에 적가하여 침전시키고 건조과정을 통해 순수한 poly(GMI-co-MMA)를 얻었으며 공중합체 내에서 GMI의 함량은 GMI와 MMA의 몰비를 변화시켜 얻은 반응 생성물을 NMR 결과로부터 측정하였다. 이들의 구조확인을 위하여 NMR과 IR을 측정하고 그 결과를 Fig. 1 및 2에 나타내었다. Fig. 1의 NMR spectrum을 보면 1.0ppm에서  $\text{CH}_3\text{-C}$ -에 기인된 메

**Table 3.** Preparation of poly(GMI-co-MMA) Copolymer

Exp. No.	Reactant (mol)		Reaction Condition		AIBN (mol)	Mw ( $10^{-3}$ )	MWD
	GMI	MMA	Temp.(°C)	Time(hr)			
1	0.01	1	70	4	0.01	5.7	1.7
2	0.02	1	70	4	0.01	5.5	1.7
3	0.03	1	70	4	0.01	5.4	1.7
4	0.01	1	70	4	0.005	6.7	1.6
5	0.01	1	70	4	0.001	11.0	1.5

**Fig. 1.** NMR spectrum of poly(GMI-co-MMA) copolymer (Sample No. 7).**Fig. 2.** IR spectrum of poly(GMI-co-MMA) copolymer (Sample No. 7).

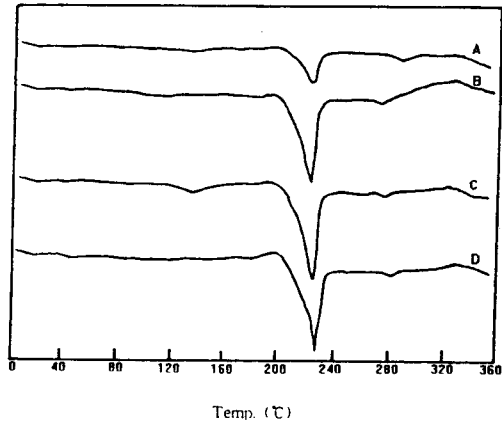


Fig. 3. DSC curve for LCP30PA70 according to GMI mole ratio in poly(GMI-co-MMA) copolymer (A : None, B : 0.01mole, C : 0.02mole, D : 0.03mole).

틸 proton의 특성 흡수대가 나타났고, 1.1 및 3.7ppm에서 메톡시기의 CH<sub>3</sub>에 기인된 proton의 특성 흡수대가, 그리고 2ppm에서 MMA의 -CH<sub>2</sub>-에 기인된 proton의 특성 흡수대가 singlet되며, 2.6ppm에서 GMI의 고리에 결합된 -CH<sub>2</sub>-기에 기인된 proton의 특성 흡수대가 singlet로 나타난다. 또한 6.9ppm에서 GMI고리의 CH에 기인된 proton의 특성 흡수대가 singlet 됨을 볼수 있다. 또한 Fig. 2에서 보면 1750, 1690cm<sup>-1</sup>에서 carboxylic acid기의 C=O기 특성흡수대가 나타나며, 1440cm<sup>-1</sup>에서 CH<sub>2</sub>기 특성흡수대가 나타난것으로 보아 poly(GMI-co-MMA)가 합성되었음을 확인하였다.

### 3. 2. LCP/PA/poly(GMI-co-MMA)의 열적특성

LCP/PA 블렌드시 상용화제를 사용하지 않을 경우 LCP 10parts 이상을 혼합하여 제조한 합금을 열 분석한 결과를 보면 LCP의 네마틱 상전환온도와 PA의 용융온도가 거의 일치되어 나타나고 있어 혼합성이 없다는 것을 알 수 있었으나 상용화제인 poly(GMI-co-MMA)를 첨가해준 경우 LCP를 10parts 이상 30, 50, 70parts를 혼합하여도 혼합성이 있는 합금을 얻었다. 본 연구에서는 사출시 섬유 배향성과 강도 보강성 및 전자현미경 사진결과 등을 고려, 가장 효과적인 비율로 생각되는 LCP30/PA70으로 고정하고 poly(GMI-co-MMA)를 첨가하여 상용성 특

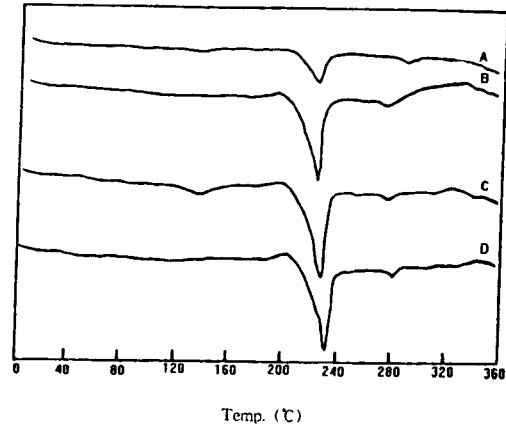


Fig. 4. DSC curve for LCP30/PA70 according to molecular weight of poly(GMI-co-MMA) copolymer (A : None, B : 5,700, C : 6,700, D : 11,000).

성을 고찰하였다. LCP30/PA70에 poly(GMI-co-MMA) 5parts를 첨가하여 제조한 합금에 대해 측정 한 DSC 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보면 283°C 정도에서 LCP의 네마틱스상인 유리전이 온도가 나타나고, 225°C 정도에서 PA의 용융온도가 나타나고 있는데 LCP30/PA70에 첨가되는 poly(GMI-co-MMA)공중합체에서 GMI의 함유비율이 0.01, 0.02, 0.03 몰비로 증가할수록 PA의 용융온도는 거의 변화가 없으나 LCP의 유리전이 온도는 275°C, 277°C, 279°C로 증가되고 있는 것으로 미루어 보아 poly(GMI-co-MMA)내에서 GMI의 몰비가 증가할수록 상용성이 점차적으로 떨어짐을 알 수 있는데 이는 상용화제인 공중합체내에서 GMI와 MMA의 조성비가 상용성에 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 특히 공중합체 내에서 GMI의 함량이 높은 공중합체를 사용하는 경우 GMI의 분해 생성물인 수분이나 carboxylic acid group의 극성이 LCP에 영향을 미쳐 합금내에서 액정이 파괴되어 무정형으로 되므로 액정특유의 자기강화 역할을 못하게 되기 때문인 것으로 사료된다. LCP30/PA70에 분자량이 다른 poly(GMI-co-MMA)를 5parts를 첨가하여 제조한 합금에 대해 측정 한 DSC 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보면 공중합체의 중량 평균 분자량이 각각 5,700, 6,700, 11,000으로 증가된 것을 사용하는 경우 LCP의 유리전이 온도가 276°C, 277°C, 279

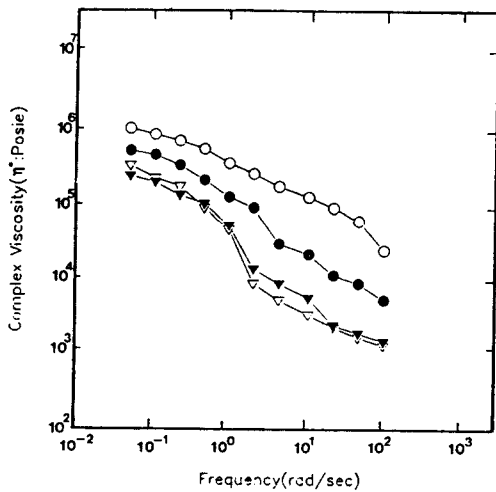


Fig. 5. Complex viscosity as a function of frequency for LCP30/PA70 according to GMI mole ratio in poly(GMI-co-MMA) copolymer ( $\nabla$  : None,  $\blacktriangledown$  : 0.01mol,  $\bullet$  : 0.02mol,  $\circ$  : 0.03mol).

$^{\circ}\text{C}$  증가되고 있는 것으로 보아 역시 poly(GMI-co-MMA)의 분자량이 5,700 보다 크면 클수록 비상용성이 됨을 알 수 있었다.

### 3.3. Poly(GMI-co-MMA)가 첨가된 LCP30/PA70 Alloy의 점탄성특성

LCP30/PA70 합금을 제조하는데 있어서 합성된 상용화제인 poly(GMI-co-MMA)를 5parts첨가시 poly(GMI-co-MMA)공중합체내에서 GMI의 몰비와 중량 평균 분자량에 따른 시료의 각 진동에 대한 복소점성도( $\eta^*$ )를 측정하고 그 결과를 Fig. 5와 6에 나타내었다. Fig. 5에서 보면 GMI 0.03몰이 함유된 공중합물을 첨가하여 제조한 합금의 경우 LCP 섬유상 구조가 PA표면에 첨착되어 LCP 섬유가 재배열 함으로서 미세 변곡이 발생하게 되어 낮은 각진동에서  $\eta^*$ 값이 선형적으로 감소하고 GMI 0.01몰이 함유된 공중합물을 첨가하는 경우 상용화제를 가하지 않고 제조한 합금과 유사한 곡선을 보여 상용화제를 첨가하지 않은 경우와 마찬가지로 2.5rad/sec에서 변곡되고 있는 것으로보아 입자상이 동일 분산상임을 알 수 있다. 따라서 LCP30/PA70에 합성한 poly(GMI-co-MMA) 상용화제를 첨가한 경우 상용화제를 가하지 않고 제조한 합금에 비해  $\eta^*$ 값이 증가함을 볼 수 있는데 GMI의 몰비가 작게 함유된 공중합물일수록

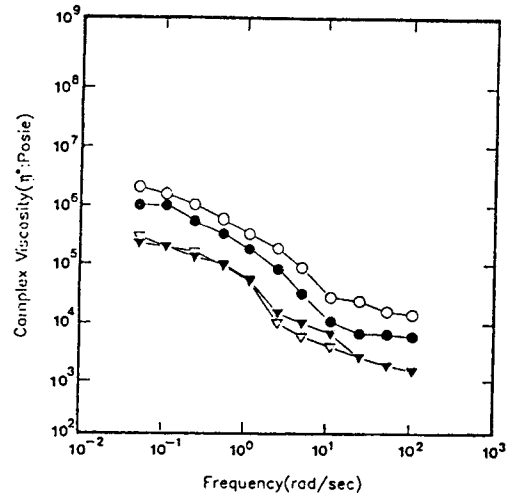


Fig. 6. Complex viscosity as a function of frequency for LCP30/PA70 according to molecular weight of poly(GMI-co-MMA) copolymer ( $\nabla$  : None,  $\blacktriangledown$  : 5,700,  $\bullet$  : 6,700,  $\circ$  : 11,000).

미 첨가된것과 유사한 곡선을 보여주고 있음을 알 수 있다. GMI의 몰비수가 많이 함유된 공중합물의 경우 높은 각진동에서 변곡되는 것으로 보아 합금내에서 LCP의 액정성이 파괴되어 각 frequency에 대한  $\eta^*$ 와  $G'$ 이 LCP30/PA70과 다른 pattern으로 나타나므로서 상용성이 떨어진다는 것을 간접적으로 나타내고 있다. 이것은 Luo[11], Saini[12] 등이 filler를 표면처리 한것과 표면처리 하지 않은 것을 폴리에틸렌에 첨가하여 제조한 시료를 frequency에 대해  $\eta^*$ 와  $G'$ 을 측정하여 상용성을 비교한 결과와 일치하고 있다.

Fig. 6은 poly(GMI-co-MMA)의 중량 평균 분자량에 따른 복소점성도,  $\eta^*$ 를 나타내었다. Fig. 6에서 보면 첨가된 공중합체의 중량 평균 분자량이 클수록  $\eta^*$ 값은 선형적으로 증가됨을 알 수 있다. 첨가된 공중합물의 중량 평균 분자량이 5,700인 경우 변곡점은 2.5rad/sec, 6,700인 경우 6rad/sec, 11,000인 경우 25rad/sec으로 증가하는 것은 poly(GMI-co-MMA)에서 MMA에 크게 의존하는 것으로 생각된다. 따라서 혼화성을 고려할때 첨가된 공중합체의 중량 평균 분자량이 5,700인 경우 가공성이 좋은것으로 생각된다. 또한 LCP30/PA70 및 합성된 poly(GMI-co-MMA)상용화제를 첨가하여 제조한 합금에서 상

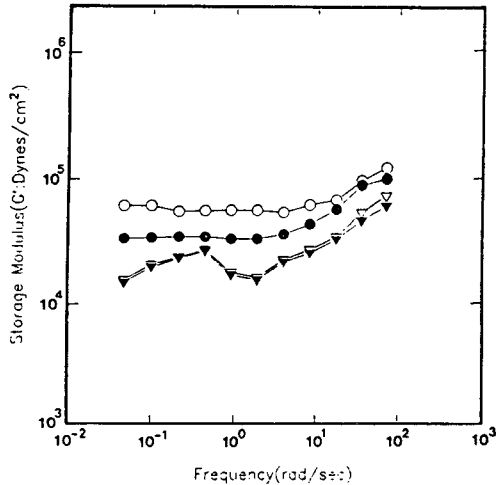


Fig. 7. Storage modulus as a function of frequency for LCP/PA according to GMI mole ratio in poly(GMI-co-MMA) copolymer (▽ : None, ▼ : 0.01mol, ● : 0.02mol, ○ : 0.03mol).

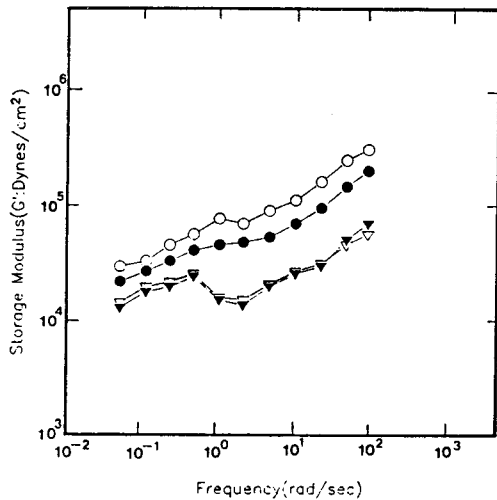


Fig. 8. Storage modulus as a function of frequency for LCP/PA according to molecular weight of poly(GMI-co-MMA) copolymer (▽ : None, ▼ : 5,700, ● : 6,700, ○ : 11,000).

용화제인 공중합체내의 GMI 몰비와 그리고 공중합체의 중량 평균 분자량에 따른 시료에서 각 진동에 대한 Storage Modulus( $G'$ )을 측정하고 그 결과를 Fig. 7과 8에 각각 나타내었다. Fig. 7을 보면 poly(GMI-co-MMA)공중합체내의 GMI함량이 0.01몰인

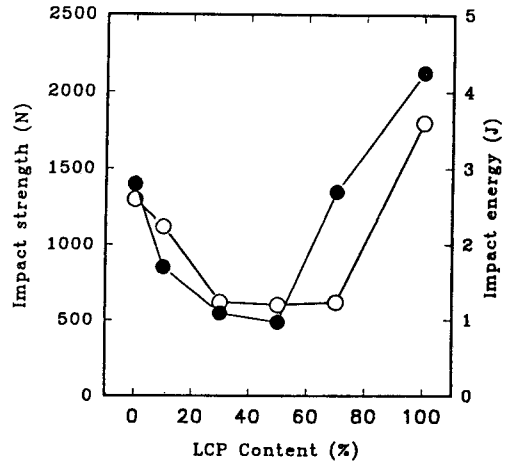


Fig. 9. Impact strength and energy of LCP/PA according to LCP content.

상용화제를 가하여 제조한 시료와 상용화제를 가하지 않고 제조한 시료의  $G'$ 는 동일한 경향을 보여주고 있고 1rad/sec 이하에서는  $G'$ 값이 다소 감소하는데 이는 LCP와 PA가 상용화제에 의해 계면이 보다 우수한 점착력으로 인해 일어나는 것으로 생각되며 1rad/sec 이상에서는  $G'$ 값이 약간 증가하는데 이는 계면 점착력에 의한 pseudo network 때문이라 생각된다. 공중합물에서 GMI의 몰비가 증가할수록 역시  $G'$ 값이 상승함을 볼 수 있다.

Fig. 8은 poly(GMI-co-MMA)공중합체의 중량 평균 분자량이 증가함에 따라  $G'$ 값이 급격히 상승함을 볼 수 있는데 이와같이  $G'$ 의 값이 상승하는 것은 합금에 혼합된 분산입자의 크기가 커지기 때문인 것으로 사료된다. 분산입자의 크기가 커지면 상용성이 떨어지게 되어 물리적 특성등이 나빠지게 된다. 따라서 첨가된 poly(GMI-co-MMA)의 중량 평균 분자량은 5,700의 경우가 가장 좋은 것으로 나타났다.

### 3. 4. LCP30/PA70/Poly(GMI-co-MMA) 합금의 고속충격특성

고속충격시험은 충격시 시험편에 의하여 흡수된 에너지만을 측정하는 Izod 충격시험과는 달리 시험편의 변형이나 파괴력을 파악할 수 있는 하중-변형관계를 측정할 수 있기 때문에 충격에너지 뿐만 아니라 충격을 조절하는 중요인자, 즉 응력상태와 변형등을 알 수 있는 매우 유용한 실험방법이다. 고분자합금에

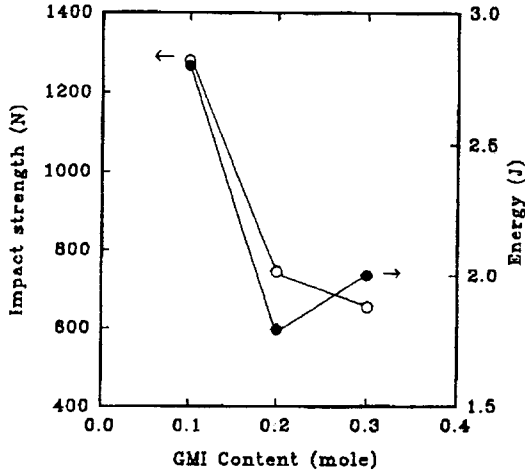


Fig. 10. Impact strength and Energy of LCP/PA according to GMI mole ratio in poly(GMI-co-MMA).

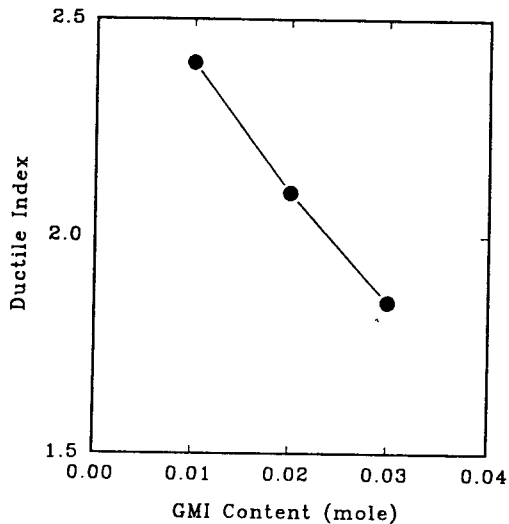


Fig. 11. Ductile index of LCP30/PA70 alloy according to GMI mole ratio in poly(GMI-co-MMA).

서 내충격성을 가지기 위해서는 고분자물 사이의 상호작용력과 용해도 파라미터가 유사하여 고분자물 간의 점착성 및 물리적 가교화가 이루어져야한다. 이와 같은 특성을 고속충격시험기로 측정하였으며 PA에 대한 LCP의 첨가량에 따라 측정된 전체충격에너지 변화와 충격강도를 Fig. 9에 나타내었다. 고분자합금이 내충격특성을 가지기 위해서는 상용화제인 poly

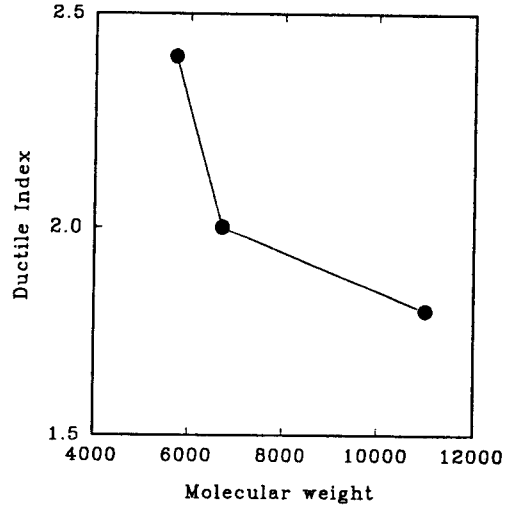


Fig. 12. Ductile index of LCP30/PA70 alloy according to molecular weight of poly(GMI-co-MMA).

(GMI-co-MMA)를 혼합하여 고분자 합금에 연성(Ductility)을 부여해 줌으로써 이루어질 수 있는데 연성지수(Ductility index : DI)는 다음과 같이 정의된다.

$$DI = \frac{E_p}{E_i}$$

여기서  $E_p$  : 충격강도의 최대점 이후의 적분한 에너지

$E_i$  : 충격강도의 최대점까지의 적분한 에너지

Fig. 9에서 보면 LCP만의 충격강도는 1770N를 나타내고 PA 단독의 경우는 1250N, 그리고 LCP의 함량비가 10parts 첨가된 경우 1180N로 감소되는데 비해 30parts 이상으로 혼합된 화합물에서는 600N 정도로 급격히 떨어짐을 알 수 있다. 또한 LCP 단독의 경우 DI 값은 1.87, PA 단독의 DI 값은 1.2로서 LCP가 PA보다 1.5배 정도 높은 연성지수값을 갖는다. Poly(GMI-co-MMA)의 첨가에 따른 전체 에너지의 변화와 충격 강도를 측정하여 그결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 보면 LCP/PA합금에 poly(GMI-co-MMA)를 가하지 않은 경우 합금내에서 고분자물 상호간에 점착작용이 없어 고속 충격시 충격강도와 충격에너지가 낮은 반면, poly(GMI-co-MMA)를 첨가할 경우 LCP 30 parts로 하여 제조한 시료에 대해서도 충격 에너지가 크게 증가됨을 볼 수



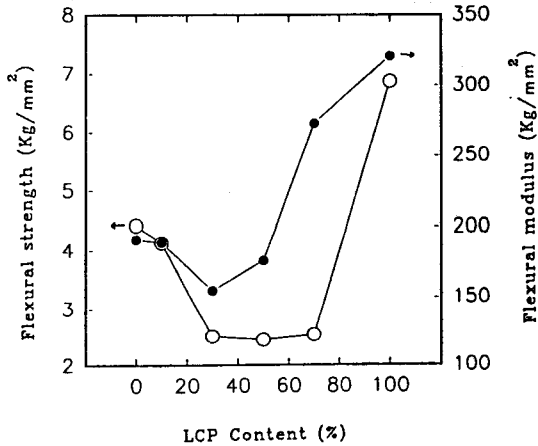


Fig. 13. Flexural strength and modulus of LCP/PA according to LCP content.

있는데 이는 LCP와 PA간의 수소 결합 또는 물리적 가교화로 점착성이 증가되기 때문이라고 사료되며 또한 용융상에서 폴리머 매트릭스상에 poly(GMI-co-MMA)이 화학적으로 가교화 반응을 하고 용해도 파라미터가 유사한 poly(GMI-co-MMA)가 폴리머 매트릭스상에 침투하여 물리적 가교화가 일어나서 충격 에너지 및 변형 특성이 우수하게 된다고 사료된다. 고분자 합금에서 첨가된 LCP의 함량비가 30parts에 poly(GMI-co-MMA)에서 GMI의 몰비가 공중합물의 분자량에 따른 연성지수값을 Fig. 11과 Fig. 12에 나타내었다. Poly(GMI-co-MMA)에서 합금된 GMI의 몰비가 0.01몰인 공중합물이 첨가된 경우 DI값이 2.4이고 poly(GMI-co-MMA)에서 합금된 GMI의 몰비가 0.03몰인 공중합물이 첨가된 경우 DI값이 1.8 정도로 낮게 나오며 또한 poly(GMI-co-MMA)의 중량 평균 분자량이 증가할수록 DI값이 앞에서의 결과와 유사하게 낮아진다. 이와 같은 결과는 poly(GMI-co-MMA)를 첨가하면 E<sub>i</sub>값이 E<sub>p</sub>값보다 작아지기 때문에 DI값이 작아지게 되며 DI값이 높아질수록 내충격성이 우수하다. 따라서 상용화체인 poly(GMI-co-MMA)공중합체에서 GMI의 몰비가 0.01이고 또한 공중합체의 분자량이 5700정도인 화합물을 사용하였을 때 충격강도가 우수하게 나타남을 알수있었다.

### 3.5. 굴곡 강도 및 굴곡 탄성율

굴곡 강도 시험은 지지간의 거리를 13mm로 하였으며 사용한 지그는 three point bending tester의

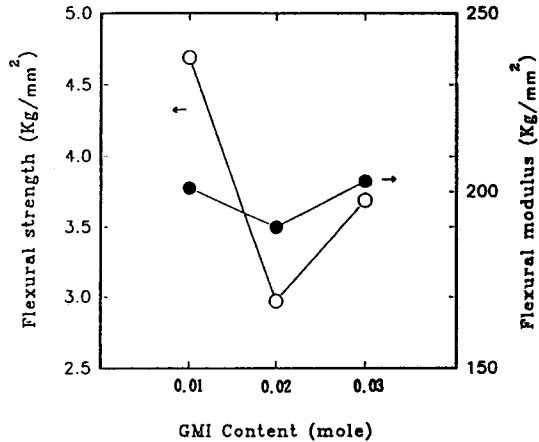


Fig. 14. Flexural strength and modulus of LCP30/PA70 according to GMI mole ratio in poly(GMI-co-MMA).

굴곡 강도 및 굴곡 탄성율을 LCP의 함량변화에 따라 측정하여 그결과를 Fig. 13에 나타내었다. 비상용제 알로이에서는 혼화성 및 상용성이 없기 때문에 두 고분자 계면의 점착력 부족으로 인하여 brittle한 물성을 지니고 있어 강인성을 향상시키기 위해서 반응성 상용제를 첨가하거나 고무 성분등을 개질하여 크랙의 발생을 방지할 수 있다. Fig. 13에서 보면 LCP 자체만의 굴곡 강도는 6.9Kg/mm<sup>2</sup>이며, 굴곡 탄성율이 330Kg/mm<sup>2</sup>임을 나타내고 있다. 그리고 상용성이 있다고 볼 수 있는 LCP가 적은 영역인 10 parts의 경우에는 굴곡 강도가 4.13Kg/mm<sup>2</sup>이고, 굴곡 탄성율은 190.6Kg/mm<sup>2</sup>을 나타 내고있다. LCP/PA브렌드에서 상분리 정도가 심하면 심할수록 굴곡 강도 및 굴곡 탄성율은 저하 되고 있음을 볼 수 있다. 본 실험에서는 상분리 현상이 생기는 LCP30/PA70에서의 경우 굴곡 강도가 2.64 Kg/mm<sup>2</sup>이고, 굴곡 탄성율은 140Kg/mm<sup>2</sup>의 값을 가짐을 확인할 수 있었다. poly(GMI-co-MMA)를 첨가하여 얻은 합금에 대해 굴곡 특성을 측정하고 그 결과를 Fig. 14에 나타내었다. 공중합물내에서 GMI의 몰비가 0.01mole인 경우 굴곡 강도가 4.69Kg/mm<sup>2</sup>이며 굴곡 탄성율은 201Kg/mm<sup>2</sup>를 나타내고 있다. 이 결과는 poly(GMI-co-MMA)내에서 GMI 0.01몰 첨가한 것이 LCP 10 parts보다 굴곡 강도 및 굴곡 탄성율이 다소 우수함을 볼 수 있으며, GMI의 몰이 0.02몰, 0.03몰로 증가할수록 굴곡 강도는 저하되며, 굴곡 탄성율의 변화

가 없음을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

LCP/PA합금 제조시 합성한 poly(GMI-MMA)공중합체를 상용화제로 첨가하여 최적의 상용조건을 규명하고 그 열적 및 유변학적 특성을 측정하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) MA와 글리신을 저온에서 24시간 반응하여 수득율 95%인 GMA을 얻었고, 이 GMI를 트리에틸아민 촉매하에서 탈수반응하여 GMI를 합성하였으며, GMI와 MMA의 몰비와 AIBN의 첨가량에 따라 공중합하여 공중합체내에 GMI의 함량이 조절된 poly(GMI-co-MMA)공중합체를 제조하였다.

2) LCP/PA합금에서 LCP의 네마틱상의 유리전이 온도(283℃)는 LCP함량비에 따라 변화정도가 미소하나, LCP30/PA70에 poly(GMI-co-MMA)를 첨가하여 공중합체내에서 GMI의 함량이 0.01몰, 공중합체의 중량 평균 분자량이 5,700일 때 LCP의 유리전이온도가 275 및 276℃로 감소하는 것으로 보아 분자량 5700 및 GMI 함량이 0.01몰인 poly(GMI-co-MMA)공중합체가 가장 우수한 상용성을 가지고 있음을 확인하였다.

3) LCP/PA합금의 점탄성을 측정한 결과 LCP함량에 따라 연속상을 보여주고 있으며 상용화제인 poly(GMI-co-MMA)공중합체에서 GMI함량비가 0.01 몰, 공중합체의 중량 평균 분자량이 5,700일 때 상용성 효과가 가장 우수함을 확인하였다.

4) LCP/PA합금에서 상용화제인 poly(GMI-co-MMA)를 첨가하여 LCP를 30parts 첨가하여 제조한 합금이 상용화제를 첨가하지 않은것에 비해 충격강도는 600N에서 1280N로 굴곡강도는 2.64Kg/mm<sup>2</sup>에서 4.69Kg/mm<sup>2</sup>으로 향상되었다.

#### 감 사

본 연구는 1994년도 학술진흥재단의 연구지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).
2. S. F. Edward, *Proc. Phys. Soc. London*, **92**, 9 (1967).
3. D. W. Kang, Y. M. Lee, and N. J. Jung, *Preprint of 4th Pacific Polym. Conf.*, 454 (1995).
4. J. Harry, C. Kozlowski, and P. M. A. Sherwood, *J. Mater. Sci.*, **22**, 1585(1987).
5. S. Mujin, H. Baorong, and W. Yi Sheng, *Comps. Sci. Tech.*, **34**, 353(1989).
6. C. A. Kumins, and T. Rotman, *J. Polym. Sci.*, **A(1)**, 527(1963).
7. G. W. Kim, *Polymer(Korea)*, **15**, 678(1991).
8. K. P. Wool, *ACS Polymer Preprint*, **23**, 62 (1982).
9. T. Oishi, A. Kamori, and M. Fujimoto, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A29**, 231 (1992).
10. T. Oishi, K. Kagawa, and M. Fujimoto, *Macromolecules.*, **26**, 24(1993).
11. L. H. Luo, C. D. Han, and S. Mijovic, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3387(1983).
12. D. R. Saini, A. V. Shenoy, and V. M. Nadkarni, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 807(1985).