

PMMA 용액에서 중합된 TLCP *in situ* 복합재료에 관한 연구

김성국·윤두수*·최수경·방문수**·최재곤*†·조병욱

조선대학교 공과대학 화학공학과, *조선대학교 공과대학 고분자공학과, **천안공업대학 공업화학과
(1998년 9월 10일 접수, 1998년 11월 10일 채택)

On the *In situ* Composites Containing TLCP Polymerized in PMMA Solution

Sung-Kug Kim, Doo-Soo Yun*, Soo-Kyung Choi, Moon-Soo Bang**, Jae-Kon Choi*†, and Byung-Wook Jo

Department of Chemical Engineering, Chosun University, Kwang Ju 501-759, Korea

*Department of Polymer Science & Engineering, Chosun University, Kwang Ju 501-759, Korea

**Department of Industrial Chemistry, Chonan National Technology College, Chonan 330-240, Korea

(Received September 10, 1998; accepted November 10, 1998)

요약: 2-bromoterephthaloyl chloride와 1,4-bis(p-hydroxybenzoyloxy)butane을 PMMA 용액내에서 중축합시켜 *in situ* 복합재료를 제조하였다. 이들의 합성확인 및 열적, 기계적 성질은 FT-IR, FT-NMR, DSC와 DMTA에 의해서, 몰폴로지는 광학현미경과 SEM을 사용하여 조사하였다. 합성된 TLCP는 네마틱상을 보였고, 복합재료내 PMMA의 유리전이온도와 기계적 성질은 TLCP의 농도증가와 함께 증가하였다. TLCP domain은 PMMA 매트릭스내에서 미세 분산되었음을 확인하였고 *in situ* 중합에 의해 제조된 20 wt % TLCP/PMMA 복합재료는 같은 조성의 용액 블렌딩에 의해서 제조된 재료보다 더 높은 기계적 강도와 미세 분산도를 보였다.

Abstract: *In situ* composites containing a thermotropic liquid crystalline polymer were prepared by polycondensation of 1,4-bis(p-hydroxybenzoyloxy)butane with 2-bromoterephthaloyl chloride in a poly(methyl methacrylate) solution. Morphology and mechanical, thermal properties of the composites were examined by differential scanning calorimeter(DSC), dynamic mechanical thermal analyser(DMTA), optical microscope and scanning electron microscope(SEM). The TLCP domains showed nematic phase. The glass transition temperature(T_g) and mechanical properties of the PMMA in the composites increased with increasing the content of TLCP. The TLCP domains were finely dispersed in the PMMA matrix. The 20 wt % TLCP/PMMA composite prepared by *in situ* polymerization showed more improved mechanical property with finely well dispersed morphology compared with that prepared by solution blending of the same composition.

Key words: TLCP, *In Situ Composite*, Blend, Polycondensation

1. 서 론

근년에 많은 관심이 집중되고 있는 열방성 액정 중합체 (TLCP)와 범용 고분자 블렌드계의 *in situ* 복합재료가 충분한 기계적 성질을 나타내기 위해서는 TLCP의 fibrillation과 배향정도, 그리고 매트릭스와의 계면 접착력이 커야됨이 알려져 있다[1-3]. 더욱이 TLCP의 매트릭스 고분자에 대한 미세 분산은 높은 강화효과를 얻는데 효과적인 것으로 기대되어 분산성 향상을 위한 많은 노력이 진행되었다[4-6]. Takayanagi 등은 lyotropic 액정 중합체인 poly(p-phenylene terephthalamide) (PPTA)와 nylon을 섞어 상분리없이 분자단위의 분산을 통한 소위 molecular composite를 제조하였다[7,8]. TLCP system에서도 이와 같은 결과를 얻기 위한 연구가 수행되었으나 이들 대부분은 다른 고분자들과의 빈약한 상용성, 매우 높은 녹는점, 그리고 용매에 대한 낮은 용해도로 인하여 용액 혹은 용융블렌딩에 어려움을 겪었으며, 블렌드 가능한 계의 경우에도 구조의 상이함으로 인한 비상용성때문에 생기는 상간접착력 불량 그리고 TLCP 자체의 aggregation으로 인한 분산도 저하 등으

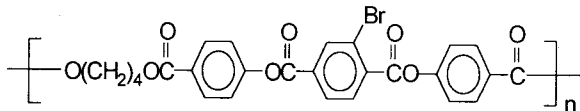
로 인하여 좋은 기계적 성질을 갖는 *in situ* 복합재료를 만드는 것은 쉽지 않다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 많은 연구결과들이 보고되고 있다[9-13]. Malik 등은 polycarbonate와 TLCP를 블렌딩하여 이로부터 제조된 섬유에서 매트릭스와 TLCP 사이의 좋은 접착력과 함께 TLCP의 균일한 분산으로 기계적 성질이 향상되었음을 보고하였으며[14], Chang 등도 매트릭스 고분자와 TLCP 계면에서의 접착력을 높이기 위하여 매트릭스 고분자와 유사한 구조를 갖는 주사슬 TLCP와 비교적 긴 alkoxy 곁가지를 갖는 TLCP를 각각 poly(ethylene terephthalate)와 블렌딩하였다. 이들로부터 압출된 섬유로부터 두 성분계면에서의 우수한 접착력과 함께 기계적 물성이 향상되었음을 발표하였다. 그러나 10 wt % TLCP이상의 경우 분산도가 떨어지며 기계적 성질 또한 더 이상 증가하지 않음을 보였는데, 이는 TLCP 자체의 뭉침현상에 의한 것으로 설명하였다[15].

한편, Ogata 등은 고성능 고분자 복합재료를 얻기 위한 연구의 일환으로 매트릭스 고분자에 대한 reinforcing 고분자의 분산성 향상에 중점을 두고 polyacrylate 용액내에서 p-aminobenzoic acid를 직접 중축합하여 *in situ* 복합재료를 제조하였다. 이 연구에서 이들은 film casting한 결과 중합된 고분자들이 매트릭스상에서 우수한 미세 분산도를 보임을 발표하였다[16]. 이들에 의해서 얻어진

† 주 저자 (e-mail: Jaechoi@mail.chosun.ac.kr)

결과, 즉 *in situ* polycondensation에 의한 composite 제조의 개념은 중축합반응에 의해서 합성될 수 있는 TLCP와 범용 고분자 블렌드계에서도 충분히 수행될 수 있다는 가능성을 보여 주었다.

따라서 본 연구에서는 TLCP가 매트릭스 고분자에 미세 분산된 복합재료를 제조하고 그들의 물폴로지와 기계적 성질과의 상관관계를 밝히고자 용매특성이 다양하며 무정형인 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 매트릭스 고분자로 택하고, 이 고분자 용액속에서 TLCP를 직접 합성하여 *in situ* composite를 제조하고자 한다. 제조된 복합재료는 합성확인, 열적, 기계적 성질 및 물폴로지 조사가 수행된다. 여기에서 합성되는 TLCP는 트라이어드 베소젠기와 tetramethylene 그룹이 들어 있는 다음과 같은 구조식을 갖는다.



2. 실험

2.1. 시약 및 기기

본 연구에서 사용된 ethyl chloroformate, 1,4-butanediol, 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE), 2-bromoterephthalic acid, pyridine 등은 Aldrich사 제품을 정제하여 사용하였다. Thionyl chloride는 triphenyl phosphite와 함께 약 2시간 동안 환류시킨 다음 증류칼럼상의 유분을 취하여 사용하였으며 PMMA는 한양화학 HY-150을 사용하였다.

화합물의 구조분석을 위해서 FT-IR spectrophotometer (Bruker IFS-66)와 ¹H-NMR spectrophotometer (JEOL JNM-AL 300)을 사용하였고, 열적특성을 조사하기 위해서 DSC (Dupont DSC 2910), TGA (PL STA 625)를 사용하였다. 또한 중합체 및 블렌드의 물폴로지를 조사하기 위해서 cross polarizing microscope (Leitz ortholux), hot stage (Linkam TP 92)와 SEM (JEOL JSM-840A)을 사용하였고 블렌드의 열적 기계적 성질을 조사하기 위해서 DMTA (PL MKII)를 사용하였다.

2.2. TLCP 합성

TLCP 합성에 필요한 단위체는 Ober 등의 방법에 의하여 합성하였고, IR 및 NMR 스펙트럼을 통하여 합성을 확인하였다[17]. 단독으로 중합된 TLCP의 합성방법은 2-bromoterephthalic acid 4.78 g (0.0195 mol)을 과량의 SOCl₂에 용해시켜 2시간 동안 환류한 후 잔여 SOCl₂를 감압 제거하였다. 이 산염화물을 질소기류하에서 TCE 17 mL에 용해시켜 1,4-bis(p-hydroxybenzoyloxy)butane 6.51 g (0.0195 mol)을 TCE/pyridine (28 mL/1 mL)에 용해시킨 후 강하게 교반하면서 가하였다. 이 반응물을 80 °C에서 24시간 반응시킨 후 차가운 methanol에 떨어뜨려 침전물을 얻었다. 이를 뜨거운 methanol과 증류수로 수회 세척한 후 80 °C의 진공건조기에서 48시간 동안 건조시켜 생성물을 얻었다. 건조된 중합체는 아세톤 용매하에서 3일간 soxhlet 추출기를 이용하여 정제하였다. IR 및 ¹H-NMR로 합성을 확인하였으며 ¹H-NMR 결과는 다음과 같다.

¹H-NMR 스펙트럼 (CF₃COOD) : δ 2.3~2.0 (m, 4H, -CH₂-), δ 4.6~4.5 (s, 4H, -OCH₂-), δ 7.5~7.3 (m, 4H, p-oxybenzoyl의 2, 6 protons), δ 8.6~8.0 (m, 7H, p-oxybenzoyl의 3, 5 protons, 2-bromoterephthaloyl의 3, 5, 6 protons).

2.3. *In situ* composite 제조

In situ 복합재료를 제조하기 위한 PMMA 용액내에서의 TLCP

중합방법을 TLCP 함량 3 wt %를 예로하여 설명하였다. 먼저 잘 건조된 PMMA 18.7 g을 TCE/pyridine 혼합용액 254 mL에 용해시켰다. 한편 TLCP 합성을 위한 단위체인 2-bromoterephthaloyl chloride 0.3 g (1.06 mmol)을 TCE 5.4 mL에 용해(1)한 후 1,4-bis(p-hydroxybenzoyloxy)butane 0.355 g (1.06 mmol)을 TCE/pyridine 혼합용액 9 mL에 용해하여 이를 (1)에 가하여 혼합하고 곧바로 PMMA 용액에 가하였다. 이후 전체 반응물은 균일한 상태에서 충분한 반응을 위해 80 °C에서 5일 동안 격렬하게 교반시켜 반응시킨 후 methanol에 떨어뜨려 침전물을 얻었다. 이를 methanol과 증류수로 수회 세척한 후 80 °C의 진공오븐에서 48시간 동안 건조시켰다. 나머지 TLCP 함량 5, 10, 15, 20, 25, 30 wt %의 중합방법은 3 wt %에 비례해서 용매와 반응물의 양을 결정하여 *in situ* composite를 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중합체의 일반적인 성질

Table 1에 중합체의 일반적인 성질들을 나타내었다. 단독으로 중합된 TLCP와 PMMA의 고유점성도값은 페놀/p-클로로페놀/1,1,2,2-테트라클로로에탄 (25/40/35 = v/v/v)의 혼합용매로 0.5 g/dL 용액을 만들어 30 °C의 항온조에서 측정되었으며 각각 0.52 dL/g, 0.63 dL/g이었다. 먼저 합성된 TLCP의 가열곡선 (Figure 4)을 보면 210 °C 부근에서 흡열이 시작되어 고체 → 액정 전이가 일어남을 알 수 있으며 280 °C 부근에서 액정 → 등방성 액체전이가 시작된다. 편광현미경에서는 210 °C에서 약한 복굴절 현상이 보이기 시작하여 225 °C에서 flow가 일어나고 240 °C 쯤에서 전형적인 네마틱상인 thread like 네마틱 구조 (Figure 1)를 보였다[18]. 그리고 약 300 °C쯤부터 서서히 등방성화가 됨을 확인하였다. PMMA는 92 °C에서 유리전이온도 (T_g)를 보였고, TGA를 통하여 측정된 PMMA의 초기분해온도는 320 °C로 TLCP의 분해온도 (377 °C)에

Table 1. Thermal Properties of TLCP and PMMA

Polymers	η_{inh}^a	T _g (°C)	T _m (°C)	T _i (°C)	T _d ^b (°C)	L. C. Phase
TLCP	0.52	-	225	300	377	Nematic
PMMA	0.62	92	-	-	320	-

^a Inherent viscosities were measured at a concentration of 0.5 g /100 mL in a phenol/p-chlorophenol/1,1,2,2-tetrachloroethane = 25/40/35(v/v/v) mixture at 30 °C.

^b Initial weight loss temperature.



Figure 1. Polarized micrograph of TLCP taken at 240 °C.

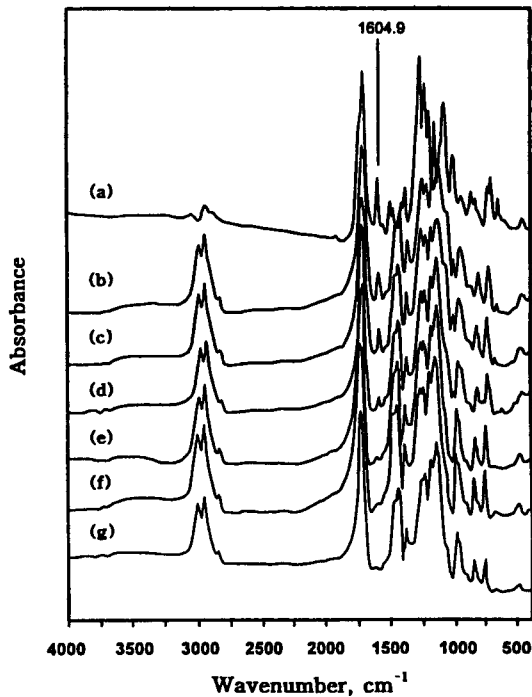


Figure 2. FT-IR spectra of TLCP, PMMA and composites(KBr): (a) TLCP; (b) 30 wt % TLCP; (c) 20 wt % TLCP; (d) 10 wt % TLCP; (e) 5 wt % TLCP; (f) 3 wt % TLCP; (g) PMMA.

비해 약 50 °C 낮은 값을 보였다.

3.2. *In situ* composite의 제조 확인

PMMA 용액내에서 TLCP를 직접 중합시켜 제조된 *in situ* composite의 제조 확인을 위해서 FT-IR 및 FT-NMR을 사용하였다. 우선 Figure 2의 FT-IR을 살펴보면 순수한 TLCP와 PMMA의 IR 스펙트럼들을 복합재료의 합성확인을 보다 쉽게 하기 위해서 함께 나타내었다. 순수한 TLCP의 경우 3080 cm⁻¹ (Ar, C-H stretching), 1700 cm⁻¹ (C=O stretching), 1600 cm⁻¹ (Ar, C=C stretching)을 보이고 순수한 PMMA의 경우 2880~2990 cm⁻¹ (Aliph, C-H stretching), 1700 cm⁻¹ (C=O stretching), 1450 cm⁻¹ (CH₂ stretching)을 보였다. 복합재료중 3 wt % TLCP의 IR 스펙트럼을 보면 디올 단위체에 있는 O-H 신축진동 (3400 cm⁻¹)의 강한 흡수띠가 관찰되지 않았고, PMMA의 IR 스펙트럼에는 없고 TLCP에만 존재하는 aromatic C=C stretching (1600 cm⁻¹)의 흡수띠가 약하게 보이며 TLCP의 함량이 5, 10, 20, 30 wt %로 증가할수록 1600 cm⁻¹의 흡수띠의 크기가 증가됨이 관찰되었다.

또한, PMMA, TLCP와 복합재료들의 ¹H-NMR 스펙트라를 Figure 3에 보였는데 순수한 PMMA의 경우 chemical shift(δ)가 δ 1.1 (d, 3H, -CH₃), δ 2.1 (d, 2H, -CH₂), δ 3.9 (s, 3H, -OCH₃)에 나타나 있음을 보이고 순수한 TLCP의 경우는 전에 TLCP의 합성에서 이미 설명하였듯이 방향족 부분의 프로톤들의 chemical shift가 주로 7~9 ppm에서 나타나 보인다. 복합재료의 경우 10, 20 wt % TLCP/PMMA의 경우만 보였는데 7.5~9 ppm 영역에서 TLCP에 존재하는 벤젠고리의 프로톤들에 해당되는 피이크들이 각 조성별로 뚜렷이 보이며 피이크 위치 및 면적비 확인 결과 합성되었음을 확인하였다. Figure 3에서 보여준 10, 20 wt % TLCP를 제외한 모든 조성에서도 TLCP에 해당되는 피이크를 확인하였다. 이상과 같은 결과에 의해서 FT-IR 및 ¹H NMR에 의해서 TLCP가

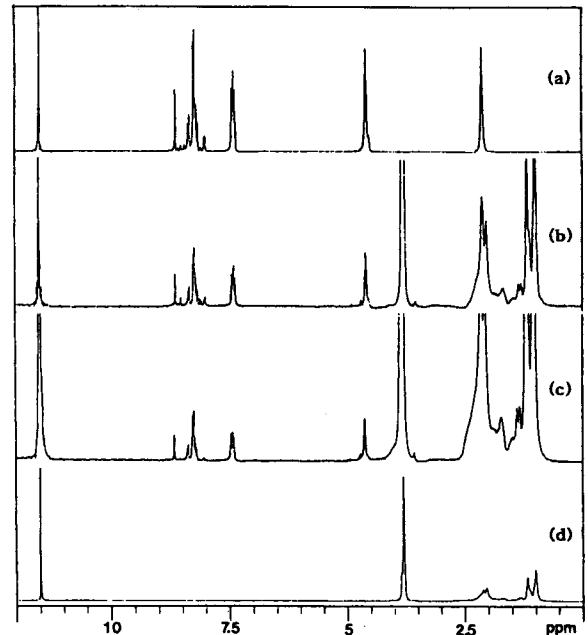


Figure 3. ¹H-NMR spectra of TLCP, PMMA and composites (CF₃COOD): (a) TLCP; (b) 20 wt % TLCP; (c) 10 wt % TLCP; (d) PMMA.

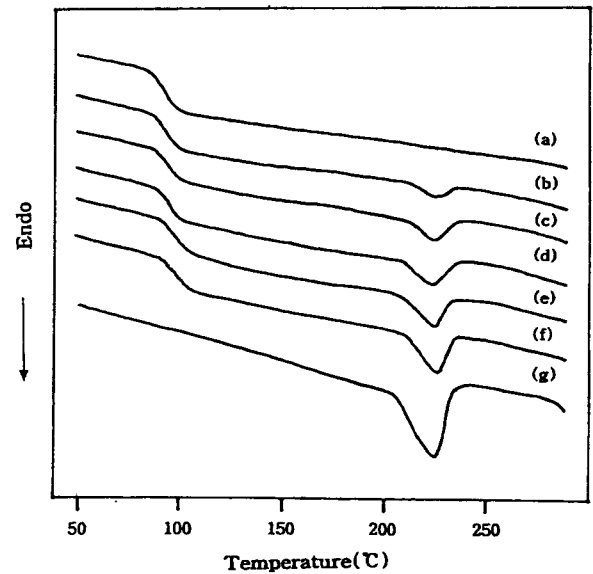


Figure 4. DSC thermograms of TLCP, PMMA and composites at a heating rate of 10 °C/min: (a) PMMA; (b) 10 wt % TLCP; (c) 15 wt % TLCP; (d) 20 wt % TLCP; (e) 25 wt % TLCP; (f) 30 wt % TLCP; (g) TLCP.

PMMA 용액내에서 합성되었음을 확인하였다.

3.3. 복합재료의 열적성질

TLCP, PMMA, 그리고 복합재료들의 열적성질을 측정하기 위해서 DSC를 사용하였으며 질소기류하에서 10 °C/min으로 측정하였다. Figure 4에 TLCP, PMMA, 복합재료들의 DSC 열곡선들을 보였다. 이들은 모두 2차 가열곡선이고, PMMA가 분해되는 관계로

실온에서부터 290 °C까지만 가열곡선을 얻었다. 순수한 TLCP의 경우 T_g 는 DSC 열곡선상에서 확인할 수 없었으며 PMMA의 경우는 92 °C를 보였다. 복합재료중 3 wt % TLCP/PMMA의 경우 PMMA의 T_g 가 92 °C, 10 wt %인 경우 93 °C, 20 wt %인 경우 95 °C로 점차 증가되어 30 wt %인 경우 97 °C를 보여주었는데, 이는 두 성분들 사이에 약간의 *partial miscibility*가 있음을 짐작할 수 있으나 복합재료내의 TLCP의 T_m 피이크들이 뚜렷이 보여 이성분계 블렌드는 비상용성임을 알 수 있었다[19,20]. 복합재료내의 TLCP의 용융온도는 단독중합된 TLCP의 용융온도와 같은 225 °C에서 관찰되었으며 TLCP의 함량에 비례해서 용융 (T_m) 피이크의 크기가 점차 증가함을 보였는데 이 또한 IR 및 1H NMR과 함께 PMMA 용액내에서 TLCP가 합성되었음을 확인해주는 증거라 할 수 있겠다.

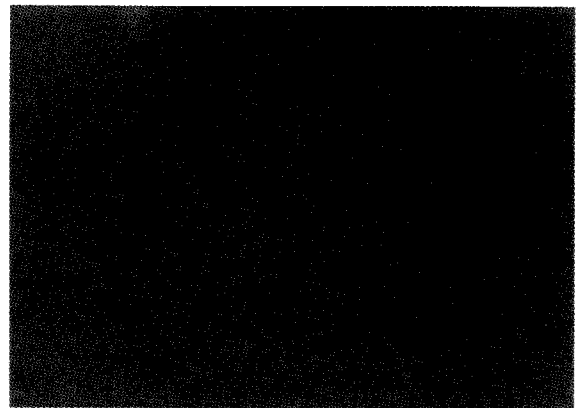
3.4. 복합재료의 morphology

Figure 5 (a), (b), (c)는 240 °C에서 관찰된 PMMA와 5 wt %, 20 wt % TLCP/PMMA 복합재료들의 편광현미경 사진을 보였다. 순수한 PMMA는 완전한 등방성으로서 어떠한 불균질도 보여주지 않았고, 3 wt % TLCP 이상의 복합재료들은 domain 수는 다르지만 잘 분산되고 미세한 TLCP의 domain들을 매트릭스상에서 보여주었다. 각 조성의 복합재료들은 모두 30분 이상 같은 온도 (240 °C)로 유지해도 열분해나 거대상 분리 현상은 나타나지 않아 이 블렌드계는 비상용성이지만 분산이 잘 이루어져 있는 계임을 확인할 수 있었다.

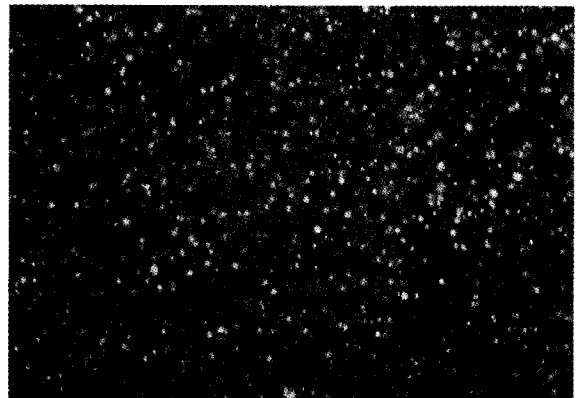
여러 조성의 TLCP를 함유하는 복합재료의 morphology를 관찰하기 위해서 CSI사의 mini-max molder를 이용하여 240 °C에서 제작된 3.5×1.2×0.16 cm 크기의 sheet를 액체질소에 넣어 충분히 열적평형이 일어나도록 방치한 후 snapping하여 얻은 절단면의 표면을 gold sputtering 시킨 후 SEM을 사용하여 조사하였다. 이때 전자 가속전압은 20 KV로 하였다. Figure 6 (a), (b), (c)는 순수한 PMMA, 10, 20 wt % TLCP/PMMA composite의 SEM 사진을 보였다. (a)의 경우는 매트릭스 고분자인 PMMA이며 하얀 띠처럼 보인 부분은 액체질소내에서 절단시 생긴 파단면이며 그외 어떠한 특징도 보이지 않았다. 그리고 사진 (b)와 (c)는 TLCP domain이 흰색의 구형 혹은 타원형의 모양으로 분포되어 있는 두 개의 상을 나타내고 있다. 여기에서의 TLCP domain들은 미세할 뿐 아니라 매트릭스에 분산정도도 매우 잘 되어 있음을 알 수 있다. 이들의 크기는 대략 0.1~0.8 μm 정도의 크기로 분포되어 있으며 절단시 생길수 있는 TLCP가 빠져 나온 빈 홀도 거의 보이지 않아 계면간의 접착력도 좋음을 짐작할 수 있다. 사진 (d)는 본 연구방법으로 제조된 복합재료의 morphology (사진 c)와 PMMA와 TLCP를 용액 블렌딩하여 얻은 복합재료[20 wt % (solution blending)]의 morphology를 상호 비교하기 위함이며, PMMA와 TLCP의 용액 블렌딩 제조는 Bang 등의 방법에 의해 행하였으며 TLCP 함량은 20 wt %로 하였다[21]. 사진 (d)의 경우 TLCP의 입자크기는 1~3 μm 정도의 분포 (사진 c의 경우 0.5~0.8 μm)를 보이고 사진 (c)에 비교하여 분산정도도 균일하지 않고 곳곳에 TLCP가 빠져나온 빈 홀이 있음을 볼 수 있다. 이상의 결과로부터 *in situ* polymerization하여 composite를 제조할 경우 미세분산성 및 계면접착력을 향상시킬 수 있었음을 확인하였다.

3.5. 기계적 성질

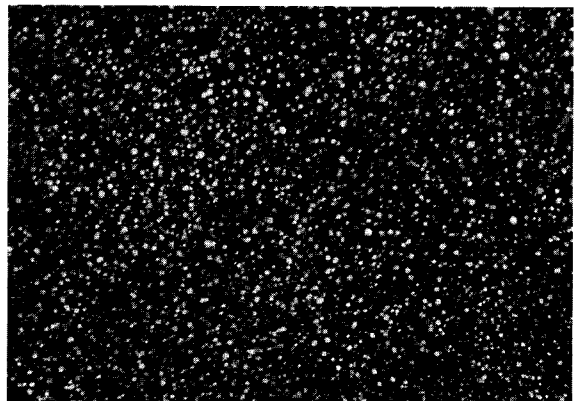
매트릭스 고분자 및 복합재료들의 동역학적 물성을 측정하기 위해서 mini-max molder를 이용하여 240 °C에서 제작된 3.5×1.2×0.16 cm 크기의 sheet를 그대로 사용하여 DMTA 실험을 행하였다. 본 실험에서는 동역학적 벤딩 모듈러스를 0.3 Hz에서 1 °C/min



(a)



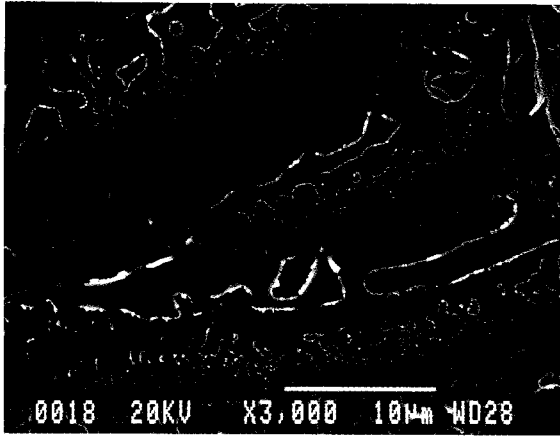
(b)



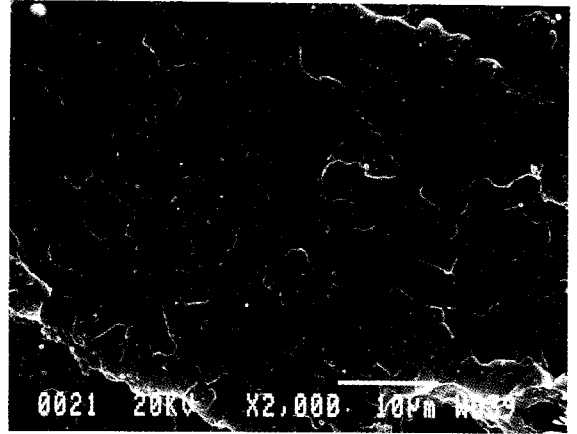
(c)

Figure 5. Polarized micrographs of (a) PMMA, (b) 5 wt % and (c) 20 wt % TLCP/PMMA taken at 240 °C.

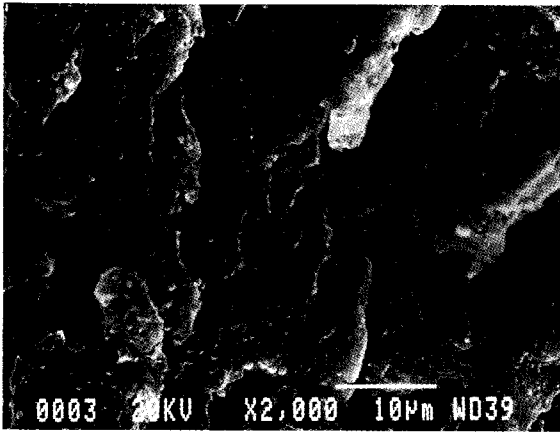
로 70 °C에서 150 °C까지 측정하였다. Figure 7에 순수한 PMMA와 복합재료들의 벤딩 모듈러스(E')를 나타내었다. 그림에서 보여준 바와 같이 PMMA와 복합재료들의 모듈러스를 살펴보면 약 95 °C까지 stiffness가 그대로 유지되다가 그 이상의 온도에서는 유리 전이가 일어나 모듈러스가 급격히 감소됨을 볼 수 있다. 그러나 TLCP의 함량이 증가함에 따라서 rubbery 상태의 E' 값 (105 °C 이상)이 순차적으로 증가함을 보였다. 이는 PMMA 매트릭스에 대하여 TLCP가 보강제로 적절히 잘 작용했음을 의미한다. Figure 8은 morphology 편에서 비교하였던 바와 같이 용액 블렌딩 방법과 본



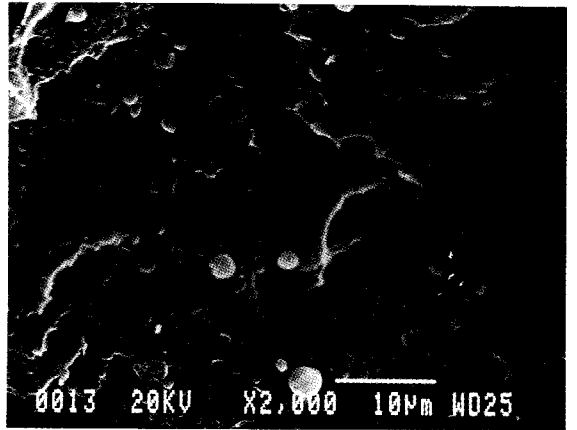
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 6. Scanning electron micrographs of (a) PMMA, (b) 10 wt % TLCP, (c) 20 wt % TLCP, and (d) 20 wt % (solution blend) TLCP/PMMA composite.

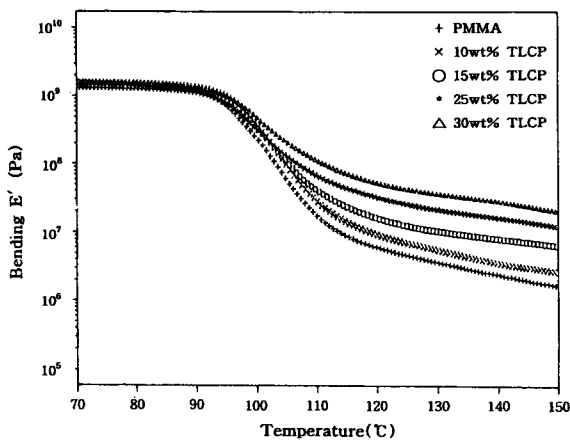


Figure 7. Dynamic mechanical properties of PMMA and composites at 0.3 Hz.

실험 방법으로 제조된 각각의 20 wt % TLCP/PMMA 복합재료들의 벤딩 모듈러스 값을 비교하였다. 여기에서 후자의 벤딩 모듈러스 값이 더 높음을 확인할 수 있었는데 이는 앞에서 언급한 바와

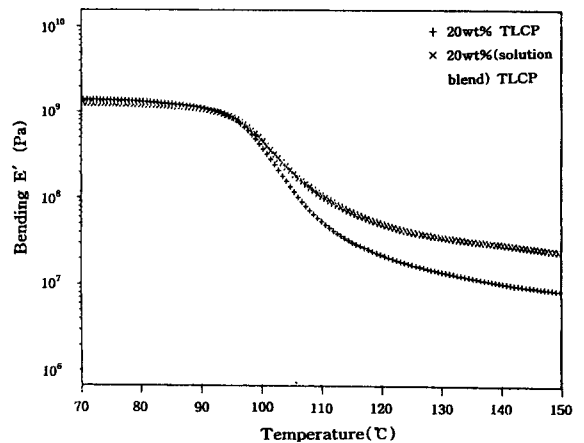


Figure 8. Dynamic mechanical properties of 20 wt % and 20 wt % (solution blend) TLCP/PMMA composite at 0.3 Hz.

같이 후자의 복합재료내의 TLCP가 보다 나은 미세 분산성에 기인한 것으로 생각된다. 즉 분산성이 향상됨에 따라 TLCP와 PMMA의 접촉표면적의 상대적 증가가 예상되고 그 결과로 후자의 모듈

리스 값이 증가하는 것으로 생각된다[5,15]. 이로써 TLCP 강화 복합재료의 기계적 강도는 TLCP의 미세 분산성에 큰 영향을 받을 수 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

PMMA 용액에서 *in situ* polymerization에 의해서 제조된 TLCP/PMMA 복합재료의 물성, 물폴로지 및 기계적 성질을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) Triad mesogen을 가지면서 nematic 액정상을 보이는 새로운 TLCP를 합성하였고, PMMA 용액내에서 TLCP를 직접 중합하여 미세 분산된 *in situ* 복합재료를 제조하였다.

2) 복합재료의 bending modulus 값들은 순수한 PMMA의 값보다 향상되었고, TLCP의 농도 증가와 함께 값이 증가하였다.

3) 복합재료의 PMMA T_g 는 92 °C에서 97 °C로 TLCP의 농도에 따라 증가하였고, TLCP의 T_m 은 225 °C로 일정한 값을 보였으며, 편광현미경 관찰결과 거대상 분리현상은 관찰되지 않았다.

4) *In situ* 중합에 의해 제조된 20 wt % TLCP/PMMA 복합재료는 기존의 용액 블렌딩에 의해서 제조된 재료보다 더 높은 미세 분산도를 보였고, 기계적 물성도 높은 값을 보여 복합재료의 기계적 강도는 TLCP의 분산도에 영향을 받을 수 있었다.

참 고 문 헌

- G. Crevecoeur, and G. Groeninckx, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **99**, 1031(1990).
- P. D. Frayer, *Polym. Compos.*, **8**, 379(1987).
- D. G. Baird, and R. Ramanathan in "Contemporary Topic in Polymer Science", 6, Bill 17. Culbertson ed., 73, Plenum Press, N.Y.(1981).
- B. Y. Shin, and I. J. Chung, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 22(1990).
- J. H. Chang, and B. W. Jo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 939 (1996).
- O. Roetting, and G. Hinrichsen, *Adv. Polym. Tech.*, **13**, 57 (1994).
- M. Takayanagi, T. Ogata, M. Morikawa, and T. Kai, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B17**, 591(1980).
- M. Takayanagi, and T. Katayose, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1133(1981).
- G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410(1987).
- A. K. Mithal, A. Tayebi, and C. H. Lin, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1533(1991).
- K. G. Blizard, and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653 (1987).
- R. A. Weiss, W. Huh, and L. Nicoals, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 684(1987).
- A. Kohli, N. Chung, and R. A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 573(1989).
- T. M. Malik, P. J. Carreau, and N. Chappleau, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 600(1989).
- J. H. Chang, and B. W. Jo, *Polym. Sci. & Tech.*, **5**, 254(1994).
- N. Ogata, K. Sanui, and H. Itaya, *Polym. J.*, **22**, 85(1990).
- C. K. Ober, J-I. Jin, and R. W. Lenz, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 49(1983).
- D. Demus, and L. Richter, "Textures of Liquid Crystals", Verlag Chemie, Weinheim · New York(1978).
- J. K. Choi, M. S. Bang, and C. Han, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **8**, 76(1997).
- J. K. Choi, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **8**, 454 (1997).
- M. S. Bang, Ph. D. Thesis, Chosun University, Kwang Ju, Korea(1993).