

論文

액정폴리머/폴리아미드6 미시복합재료의 내부구조 및 기계적 굽힘성능 평가

최낙삼* · Kiyoshi Takahashi**

Microstructural Morphology and Bending Performance Evaluation of Molded Microcomposites of Thermotropic LCP and PA6

N. S. Choi* and Kiyoshi Takahashi**

ABSTRACT

Microstructural morphology and bending strengths of moulded composites of thermotropic liquid crystalline polymer(LCP) and polyamide 6 (PA6) have been studied as a function of epoxy fraction. Injection-moulding of a composite plaque at a temperature below the melting point of the LCP fibrils generated a multi-layered structure: the surface skin layer with thickness of 65 - 120 μ m exhibiting a transverse orientation; the sub-skin layer with an orientation in the flow direction; the core layer with arc-curved flow patterns. The plaques containing epoxy 4.8vol% exhibited superior bending strength and large fracture strain. With an increase of epoxy fraction equal to and beyond 4.8vol%, geometry of LCP domains was changed from fibrillar shape to lamella-like one, which caused a shear-mode fracture. An analysis of the bending strength of the composite plaques by using a symmetric layered model beam suggested that addition of epoxy component altered not only the microstructural geometry but also the elastic moduli and strengths of the respective layers.

초 록

LCP원섬유(fibril)와 폴리아미드6 (PA6)수지로 사출성형된 복합재료 박판(molded thin composite plaques)의 미세구조와 굽힘강도에 대한 에폭시수지 함유율의 효과를 살펴보았다. 성형은 LCP원섬유의 용융점 이하에서 하였으며 이렇게 만들어진 판재는 횡방향 배향을 보이는 두께65-120 μ m의 표피층(surface skin layer), 유동방향과 거의 일치하는 배향을 보이는 표피아래층(sub-skin layer), 아크형 곡선유동형태를 보이는 심층(core layer)으로 구성되어 있었다. 에폭시함유율이 달라도 각 층의 미세구조방향은 유사하였으나 에폭시함유율이 증가함에 따라 LCP영역(domain)이 원섬유상에서 층상구조로 변했고 거시적 파괴진로(fracture path)는 인장형에서 전단형으로 바뀌었다. 또한 에폭시 4.8vol%에서 가장 우수한 굽힘강도와 파단변형율을 보였다. 굽힘강도를 수치해석한 결과, 에폭시성분을 복합재에 부가하면 각 층의 두께와 미세구조 같은 기하학적인 형태가 변하면서 각 층 자체의 탄성계수와 강도가 열등화 되었음을 알았다.

* 한양대학교 기계공학과

** Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

1. 서 론

공업재료의 관점에서 엔지니어링 플라스틱은 내충격성, 내열성, 성형가공성 및 외관의 향상을 개선하기 위해 그 내부조직을 복합구조화하여 공중합체, 블렌딩 등의 폴리머 알로이 (polymer alloys)나 섬유강화 복합재료(fiber reinforced composites)로서 활발히 개발되고 있다.

축 유리섬유(chopped glass fiber)나 탄소섬유로 열가소성수지를 복합재료화하면 강도와 탄성계수는 개선되나 성형시에 용융점도를 증대시켜 높은 성형압력을 필요로 하며 단단한 고체섬유가 금형 내벽에 마모손상을 주고 수명을 단축시키는 약점이 있다.[1-4] 최근에는 열가소성수지에 서모트로픽 액정폴리머(thermotropic liquid crystalline polymer, LCP)를 배합(blending)하여 수지의 기계적성질을 개선하고 있다. 이 경우, 제조공정중에 LCP가 낮은 점도의 액체 중간상으로 있기 때문에 위의 폴리머 배합체는 기존의 열가소성수지에 비해서 쉽게 성형이 가능하고 금형에의 마모손상이 훨씬 줄어든다. 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. LCP 영역은 성형중에 액체 중간상(liquid mesophase)의 상태로 유지되어 금형(mold)내의 신장형 유동(elongational flow)이나 전단형 유동(shear flow)의 영향을 받아 섬유상이 되고, 고화(solidification)후엔 우수한 강성과 강도를 갖는 제위치 보강제(in situ reinforcement)로서의 역할을 하게 되는 것이다. 또한, LCP/열가소성수지 배합체(blend)의 내부구조와 기계적성질은 성형방법과 조건[5-21], 모지재의 종류[3, 13-21], LCP의 함유량에 따라 크게 달라지게 된다. 이 배합체가 압출과 인발(extruded & drawn)을 받으면 제위치형성 LCP 원섬유(fibril)가 배향됨으로써 그 기계적성질이 개선되는 것이다. 또한 성형온도가 LCP의 용점보다 높으면 LCP의 제위치 원섬유화(in situ fibrillation)를 수반하면서 사출성형에 따른 매우 복잡한 유동형태가 형성되어 결과적으로 표피층(skin layer)과 내부층(core layer)이 서로 다른 형태를 갖는 복합구조(composite structure)가 만들어진다. 결국, 성형부품은 유동방향(flow direction 또는 longitudinal direction)과 유동의 가로지름 방향(across-the-flow

direction 또는 transverse direction) 사이에 기계적 성질의 이방성을 보이게 된다.

성형온도가 LCP의 용점보다 낮은 경우 Basset과 Yee[9]는 압출섬유로 만든 직물(cloths)과 일방향 섬유다발(unidirectional tows)를 이용하여 열가소성수지부분을 압밀(consolidation)하는 압축성형을 연구했다. Kurokawa와 Nagai[10]는 LCP/폴리아미드6(PA6) 제위치 강화 복합재료(in situ composite)를 사출성형하여 고강도 내피로성 기어재료(gear material)의 개발을 연구하였다. 이들 재료는 이미 형성된 원섬유를 용융시키지 않으므로 복잡한 형상의 금형내에서도 원섬유강화(fibril reinforcement)효과가 유지될 수 있는 장점을 가진다. 본 저자들은 LCP 원섬유와 PA6의 사출성형 제위치강화 복합재료에 대한 미세구조와 성형시에 발생하는 균열을 각종 현미경으로 관찰하고 이와 관련한 유한요소 열응력해석결과를 보고한 바 있다.[22]

본 연구에서는 LCP 원섬유(fibril)와 PA6 수지의 압출배합체를 LCP의 용점이하의 온도에서 사출성형한 박판(molded thin plaques)의 표피층과 내부 심층의 형태론적 특징을 검토하고 굽힘강도와와의 관련성을 해명하고자 한다. 또한 이 복합재료에 혼합된 에폭시수지의 효과도 연구한다.

2. 실험

2.1. 원재료 및 LCP/PA6/epoxy 배합체의 압출

본 연구의 원재료로는 3종류의 수지를 사용하였다: (1) 압출펠릿 형태로 구입된 LCP(Vectra A950, Hoechst Celanese Co.), (2) 분자량 $M_w = 30,000$ 으로 펠릿형태의 PA6 열가소성수지(Ube Industries Ltd), (3) 박편(flake)형태의 2-기능성 에폭시수지(Epiclon7050, Dainippon Ink Co.).

이들 구입한 LCP펠릿, PA6펠릿, 에폭시박편을 우선 진공건조기에서 80℃, 24시간동안 건조시키고 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 굴림통에서 완전혼합한 후, 쌍 스크루(스크루 직경30mm, 스크루 종횡비 17)와 직선형 다이헤드(die-head, 홀직경3mm, 홀구멍 종횡비10)가 달린 압출기(Ikegai PCM30 extruder)

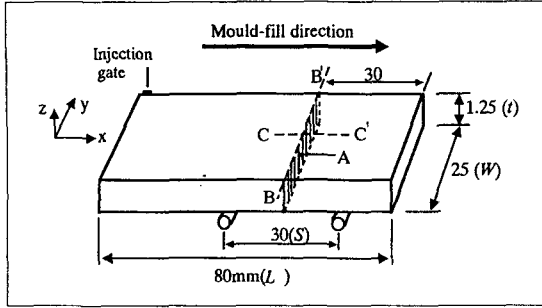


Fig. 1. Plaque geometry and mold fill direction

로 압출했다. 압출기의 열탕실린더온도는 LCP의 용융점도와 PA6의 용융점도가 거의 일치하는 270℃로 하였다. 이는 용융점도가 일치하면 LCP방울들(droplets)이 PA6 모지에 미세하게 잘 분산될 수 있기 때문이다.[10] 다이부위에서 유동의 전단속도는 약 200/s로 했다. 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 압출펠릿을 만들었다.

2.2. 사출성형

위와 같이 만든 배합체 압출펠릿을 진공건조기에서 90℃, 24시간동안 건조했다. 성형은 선가소화(preplasticizing) 사출성형기(Nissei PS60E)를 이용하여 행하였다. 펠릿은 LCP원섬유가 사출성형중에 완전히 용융되지 않는 온도인 220℃의 열탕실린더에서 PA6 모지만이 용융되도록 한 다음 70℃의 판상주형을 가진 금형에 주입하였다. 성형된 판재의 기하학적 형상과 주입 방향(mold fill direction)은 Fig.1과 같다.

2.3. 미세구조 관찰

Fig.1에 보인바와 같이 선 B-B' (y 방향)와 선C-C' (x 방향)를 따라 성형된 판재(molded plaques)를 절단하여 그 단면을 관찰하였다. 먼저, 절단시편을 에폭시로 마운팅하고 크기 0.05μm의 연마용 알루미늄 가루로 폴리싱하였다. PA6의 비정질부위를 우선적으로 용해하는 12vol%황산수용액으로 상온에서 1시간동안 폴리싱된 단면을 에칭처리하고 증류수로 잘 씻은 다음 진공건조기에서 건조하였다. 이렇게 만든 시편의 표면을 반사식 광학현미경과 필드 에미션 전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FE-

SEM)으로 정밀 관찰하였다. 또한 이와 같은 미세구조 관찰을 보완하여 연구하기 위해 성형판재에 날카로운 초기노치를 y방향으로 깊이 10mm만큼 내고 액체질소로 충분히 냉각시켜 충격하중으로 직각 파단시켰다. 이 파단면을 금으로 스퍼터증착하여 SEM 관찰을 했다.

2.4. 굽힘시험과 파면관찰

성형된 판재를 굽힘시험편으로 하여 Fig.1과 같이 30mm의 간격만큼 떨어져 있는 2개의 고정 로울러에 시험편을 놓고 3점 굽힘하중을 선B-B'에 가했다. 시험 조건은 변위속도 50mm/min, 온도 23℃, 상대습도 40%였다. 각 시험조건에 대해 3개의 시험편을 시험하였다.

시험 후에 구해진 하중(P)-변위(δ)으로부터 굽힘계수 E_{flex}가 순수굽힘시험을 전제로 한 다음 식[23, 24]으로 평가될 수 있다.

$$E_{flex} = \frac{PS^3}{4Wt^3\delta} \tag{1}$$

여기서 t는 시험편두께, W는 시험편 폭이다.

굽힘강도에 해당하는 최대굽힘응력 σ_{max}는 식(2)[23,24]로 결정될 수 있다.

$$\sigma_{max} = \frac{3P_{max}S}{2Wt^2} \tag{2}$$

여기서 P_{max}는 P-δ곡선상의 최대하중이다.

초기하중에서 파단하중까지 시험편의 단면적당 흡수 에너지 U_{total}는 식(3)으로 측정된다.

$$U_{total} = \frac{A_{total}}{Wt} \tag{3}$$

여기서 A_{total}는 P-δ곡선과 δ축으로 둘러싸인 면적이 다.

굽힘시험중의 파괴해석을 위해서 시험편의 측면을 깊이 4mm만큼 연마하고 연마포와 알루미늄가루로 폴리싱을 했다. 이 시험편에 일정하중만큼 부하/loading)하고 제하/unloading)하여 SEM을 이용하여 폴리싱 처리된 단면을 관찰했다. 이에 더하여 파면관찰도 행해졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성형박판의 표피층과 내부층의 미세구조

Fig. 2a와 2b는 각각 LCP30vol%/(PA6 + epoxy4.8vol%)판재의 x-z 및 y-z단면에 대한 광학현미경 사진으로 주형 내에서의 유동특징과 거시적 내부구조를 잘 들어내고 있다. 유동형태는 사출용 게이트로부터 50mm 떨어져 있는 현재의 단면에서 판재 가장자리부 약 1.5mm 깊이를 제외하고 일관성 있고 안정하게 나타났다. 이 그림에서 주목 할 것은 본 성형 박판에서 구조적 이방성(structural anisotropy)이 뚜렷이 나타난 것이다. 첫째, 유동방향(x방향)으로 형성된 거시적 내부구조형태(Fig. 2a)는 횡방향(y방향)의 구조형태(Fig. 2b)와 판이하게 달랐다. 둘째, 세 종류의 특성층이 판재 표면으로부터 내부에 걸쳐 관찰되었다. 즉, 밝은 색의 표피층(surface skin layer, S₁), 어두운 색의 표피 아래층(sub-skin layer, S₂), 아크 모양의 유동혼잡이 보이는 내부층(core layer, C)으로 나타났다. S₁층과 S₂층의 두께는 SEM관찰로 확대(Fig. 3)하여 각각 약 65 μ m, 120 μ m로 측정되었다.

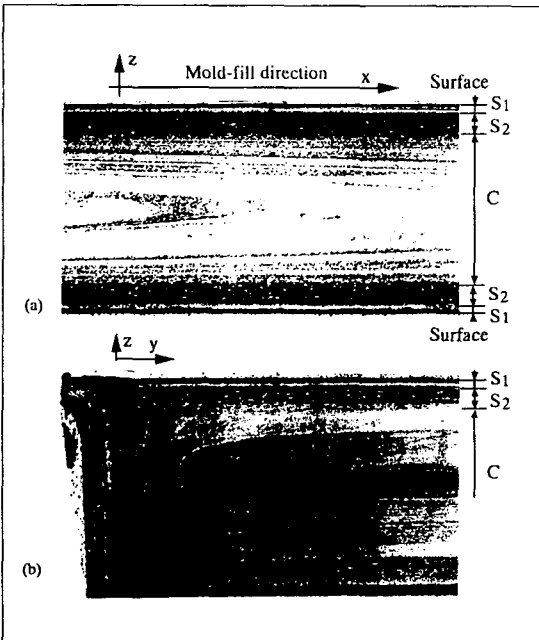


Fig. 2. Optical observation of cross-sections of a molded LCP30vol%/(PA6+4.8vol%epoxy) plaque showing the skin-core structure and injection-flow patterns: (a) x-z and (b) y-z section in Fig. 1

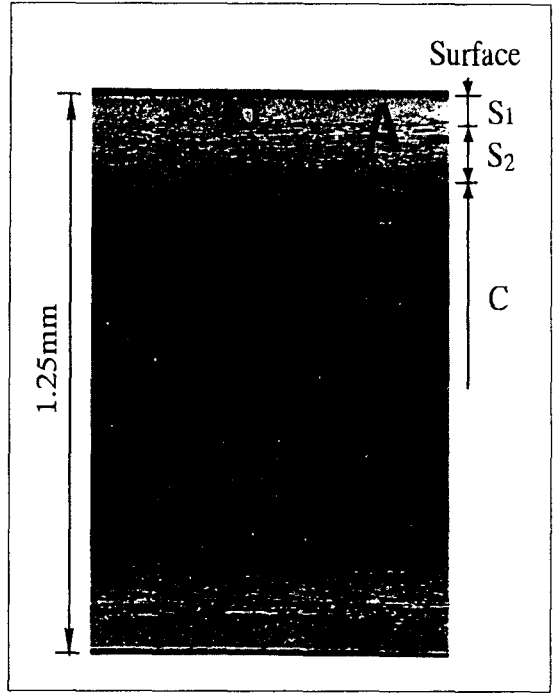


Fig. 3. Scanning electron micrograph taken from the same section as in Fig. 2a.

그런데 Fig. 3의 영역A를 확대관찰한 결과인 Fig. 4a를 보면 S₁층은 원섬유상 혹은 층상구조의 유동방향의 배향(flow direction; x-direction)을 갖는 S₂층과 확연히 다름을 알 수 있다. 따라서 Fig. 4a의 S₁층 영역B를 다시 확대하여 관찰한 결과(Fig. 4b), LCP영역이 미세 원섬유(microfibril)로 구성되어 직경 0.3-2 μ m의 원형단면을 이루고 있었다. 이 LCP영역의 형태와 배향성을 구체적으로 연구하기 위해 시험편에 노치를 넣어 액체질소로 냉각한 다음 충격파단을 시키고 S₁층을 관찰하여 보았다. S₁층의 파면인 Fig. 5는 LCP영역이 원섬유상(fibrillar shape)이었으며 원섬유의 배향은 유동방향에 수직인 y-방향이었다. 이 배향에 대한 관찰결과는 LCP의 용융상태에서 사출성형한 보가 표피층에서 유동방향의 배향을 하고 있다는 Ophir와 Ide[8], Kenig 등[21]의 결과와 달랐음에 주목해야 한다. 횡방향 배향이란 회전적 전단유동장(rotational and shearing flow)에서 발생하는 것이다. 뉴턴의 점성 유체역학[25]에서 보면 이 유동장은 주형벽의 고정 표면에 가까운 인접영역에서 형성된다.

S₂층의 LCP영역은 냉각시험편의 충격파단면 관찰

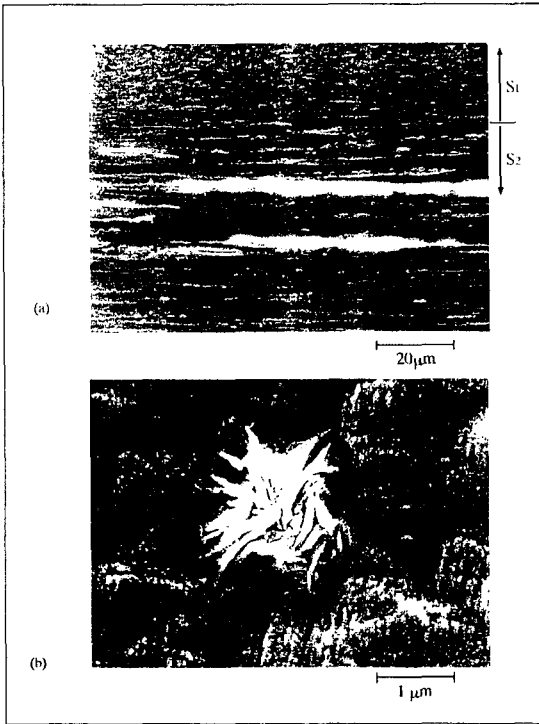


Fig. 4. Scanning electron micrograph (a) taken from area A in Fig.3. (b) is an enlarged picture of area B in (a)

결과에 의거 층상(lamellar shape)과 원섬유상(fibrillar shape)이 혼합된 구조였다.[22] 여기서 층상구조는 고밀도로 충전된 LCP상이 신장형 유동중에 용접이하의 연화된 중간상(mesophase)이 서로 합체하여 발생하였던 것으로 추정된다. 이들 층상구조는 두께가 0.5-8µm이고 유동방향(x방향)으로 배향하였다. 또한 층상구조 사이에는 층간분리의 쪼개짐균열이 관찰되었는데 이는 유한요소 열응력해석결과[22] 두께방향의 인장응력이 S₂층에서 발생하고 LCP섬유와 PA6모지 사이의 계면강도가 취약하였기 때문으로 생각되었다.

한편 C층의 중앙위치 근처에서 LCP원섬유가 고밀도로 충전된 영역(fibril-rich region)과 원섬유간 간격이 큰 모지과다 영역(matrix-rich region)도 존재하였다.[22] 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[8]. 원섬유과다 영역과 모지과다 영역이 어둡고 밝은 명암 정도를 대비시켜 Fig.2와 같이

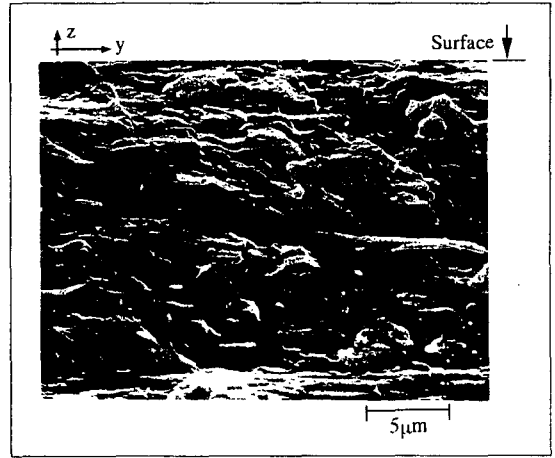


Fig. 5. Scanning electron micrographs of fracture surfaces (y-z plane) obtained from the surface skin layer of the plaques in Fig.2. The specimens were initially notched in the transverse direction and then broken in liquid nitrogen by an impact loading. Fracture direction was from left to right

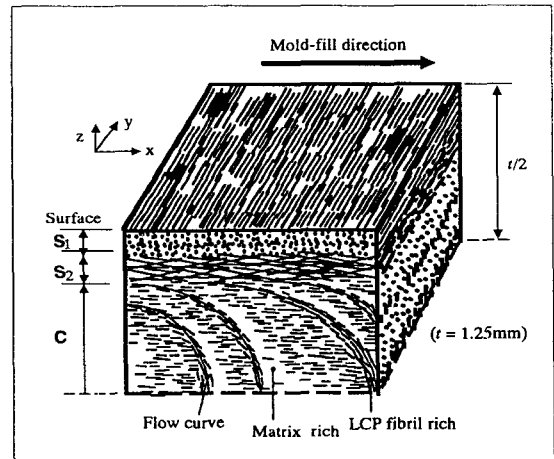


Fig. 6. Schematic orientation and distribution of LCP fibrils and/or lamellae in the molded plaque of Fig.1

유동방향을 따라 무작위하게 반복되었던 것이다. 원섬유는 이웃하는 유동층 사이의 경계영역에 집중적으로 분포한 듯 했다.

위의 관찰결과를 토대로, 성형된 판재내의 LCP원섬유와 LCP층상의 배향성 및 분포를 Fig.6에 도식적으로 나타냈다. LCP영역의 배향성이 각 층별로 달랐던 것이다. 표피층S₁에서는 원섬유배향이 유동방향과 수직하였고 표피 아래층S₂에서는 층상구조와 원섬유가 유

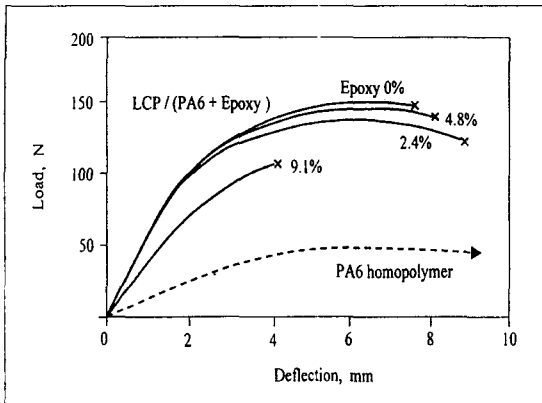


Fig. 7. Typical load-displacement curves of moulded LCP30vol%/(PA6+epoxy) composites, which depend on epoxy fraction

Table 1. Thicknesses of surface skin(S_1), sub-skin(S_2) and core (C) layers($2t_c = t - 2(t_{s1} + t_{s2})$)

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%/(Epoxy 2.4vol%+PA6)	90	250	570
LCP fibril 30vol%/(Epoxy 4.8vol%+PA6)	65	120	880
LCP fibril 30vol%/(Epoxy 9.1vol%+PA6)	120	120	770

동방향으로 배향하였다. 내부 심층C에서는 원섬유과다 영역과 모지과다 영역이 교대로 형성된 아크 곡선형상의 유동형태를 나타냈다.

각 층의 두께는 에폭시수지의 함유율이 0-9.1vol%의 범위에서 다소 변화했으며, Table 1에 보인 바와 같이 유동방향에 수직한 배향을 갖는 S_1 층의 두께는 60-120 μm 였고 에폭시4.8%에서 최소화 되었으며 S_2 의 두께는 2.4%에서 최대화되었다. 이들 표피층 S_1 과 S_2 의 미세구조형태와 두께는 이 복합재료의 기계적성질과 밀접한 관련을 가지고 있을 것이다.

3.2. 하중-변위곡선에 대한 에폭시함유율의 효과

Fig.7은 LCP30vol%/PA6시험편의 굽힘하중-변위곡선을 에폭시함유율의 함수로 나타낸 것이다. LCP30%의 경우는 PA6단일체에 비해서 약 3배 큰 최대하중을 보여주지만, 파단시 변형율이 많이 작아졌다. 이 복합재료에 에폭시를 배합하면 상당히 복잡한

Table 2. Bending properties of moulded LCP30vol%/(PA6+epoxy) composites as a function of epoxy volume fraction

Epoxy fraction (vol%)	Flexural modulus E_{flex} (GPa)	Flexural strength σ_{max} (MPa)	Strain energy at fracture $U_{total}(\times 10^3 \text{J/m}^2)$
0	5.6 +0.2 -0.3	157.3 +5.6 -6.0	2.7 +0.1 -0.1
2.4	5.4 +0.2 -0.2	143.4 +3.3 -3.0	3.1 +0.1 -0.2
4.8	5.6 +0.4 -0.3	154.5 +5.2 -5.6	3.3 +0.1 -0.2
9.1	4.1 +0.1 -0.1	119.1 +5.6 -5.3	1.1 +0.3 -0.2

거동이 나타나, 에폭시함유율이 0일 때 굽힘강도가 최대로 되었으며 에폭시2.4%에서 최대 파괴변형율을, 에폭시9.1%에서 파단강도와 변형율은 크게 작아졌다.

Table 2에 굽힘시험 결과데이터를 열거한다. 에폭시 성분이 없을 때 굽힘계수(E_{flex})와 강도(σ_{max})는 최대값이었는데, 에폭시4.8%에서 E_{flex} 는 동일값을, σ_{max} 는 2% 낮은 값을 보였다. 그렇지만 에폭시함유율이 더 증가함에 따라 E_{flex} 와 σ_{max} 값은 감소하는 경향이어서 에폭시9.1%에서 E_{flex} 와 σ_{max} 는 각각 27%와 24%만큼 감소했던 것이다. 또한 흡수 변형에너지 U_{total} 는 에폭시4.8%에서 최대값을 나타냈다. 결과적으로 에폭시4.8%에서 굽힘성능이 전반적으로 우수한 특성을 띠고 있음을 알 수 있다. 이 시험결과는 에폭시함유율에 따른 미세구조변화 뿐만 아니라 파괴기구와도 관련될 것이다.

3.3. 파괴거동에 대한 에폭시함유율의 효과

LCP30vol%/(PA6+epoxy)시험편의 3점굽힘 파괴거동은 SEM을 통해 관찰했다. Fig.7에서 변위 6.5mm에 대응하는 최대하중을 받고 있는 LCP30vol%/(PA6+epoxy 4.8vol%)시험편의 측면 인장부의 S_1 층의 파괴과정을 Fig.8a에 나타낸다. 미세균열(\rightarrow 표시)이 밀표면 근처에서 발생하고 인장균열을 유발시키며 윗방향으로 성장하고 있었다. Fig.8b는 최종파단 후에 찍은 파괴양상을 보여주는 사진이며, S_1 층의 내부(A표시)에서 인장형 연성파괴의 발생형태가 있고 이는 Fig.8a의 인장형 미세균열과 일치된 모습이다. S_2 층(B표시)에서는 지그재그가 심한 파괴양상이 명백하게 나타났다. 균열은 시험편두께방향으로 곧바로 진행하지

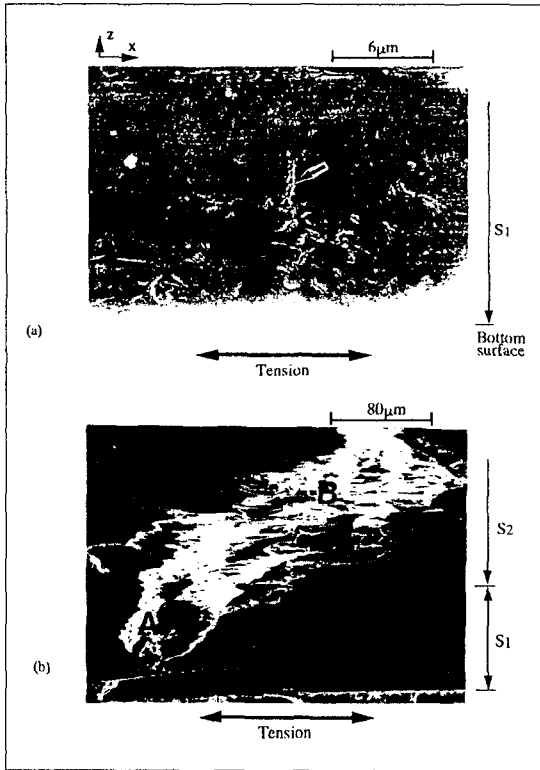


Fig. 8. Scanning electron micrographs of failure processes on the lateral tension side of a LCP30vol.%(PA6+epoxy4.8vol%) specimen under a bending test : (a) at the maximum load and (b) after the catastrophic fracture

않고 길이방향(x방향)으로 0.2-3mm정도 자주 변동했다. 균열방향에 수직하게 배향하고 있는 대부분의 LCP 층상과 원섬유는 균열진전에 장애물이 되었으며 결국 LCP층과 원섬유의 인발, 파단, 균열의 지그재그 전파를 야기했다. 이 단계에서 균열은 느린속도로 안정하게 전파했으며 S₂층을 통과한 후, 균열은 하중방향과 40°-60° 편향된 방향으로 급하게 C층에 진입했다. 균열은 초기 중립축(initial neutral axis, N.A.)을 통과하여 윗쪽 S₂층에 가까운 위치에서 정지했다. 위의 관찰을 토대로 시험편의 파괴경로를 Fig.9에 도식적으로 나타냈다.

Fig.10a는 Fig.8의 시험편에서 인장변형 결과로서 생긴 파단면을 찍은 SEM사진이다. 파단면은 파괴특징뿐만 아니라 각층의 미세구조적 특징도 나타났다. Fig.10b, c, d는 Fig.10a에서 각각 S₁, S₂, C층에 대응하는 영역을 확대한 사진인데, LCP영역(domain)의

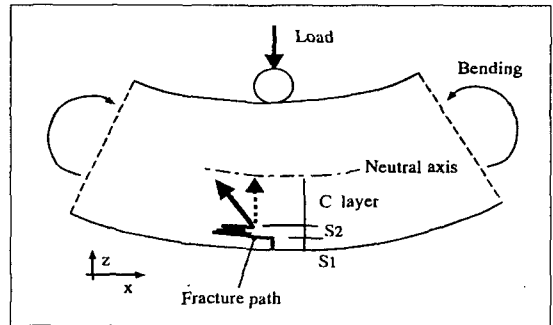


Fig. 9. Schematic illustration showing the fracture path of an LCP30vol.%(PA6+epoxy4.8vol%) specimen under a bending load

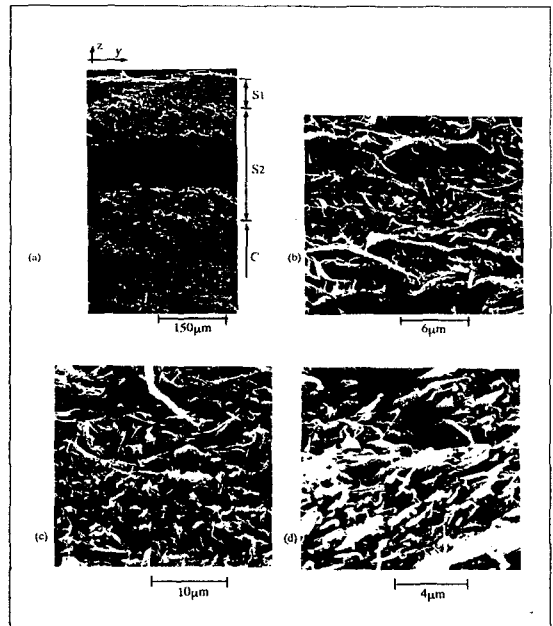


Fig. 10. Scanning electron micrographs of the fracture surface of the specimen in Figure 8 : (a) overall view of the tension side, (b,c,d) are the enlarged pictures of the surface skin (S₁), sub-skin(S₂) and core (C) layers in (a), respectively

형태와 배향이 층별로 완전히 달랐음을 알 수 있다. S₁층에서는 LCP원섬유가 길이 1-12µm, 직경 0.1-2µm로서 주로 횡방향(y방향)으로 배향되었다. 일부 LCP영역은 층상구조(lamellar structure)의 형태를 보이고 있었다. 파괴는 균열선단부에서 미세한 분기(microbranches)를 형성시키면서 진행하여 복잡한 모양의

파단면 상태를 드러냈다. S₂층에서는 대부분이 층상구조를 보였는데 파면에 수직인 배향을 하고 있었다. 또한 층구조의 인발 및 연성적 파괴와 층구조 사이의 분리(delamination)가 관찰되었다. C층에서는 길이 1~5 μ m의 인발된 원섬유가 보였으며 그 표면에는 수지가 부착된 흔적이 거의 없었다. 이는 원섬유와 모지 사이의 접착상태가 좋지 않았음을 나타낸다. 따라서 원섬유 인발은 계면박리(interfacial adhesive failure)에 의거하여 진행되었다고 생각된다. 원섬유의 배향은 특정방향으로 치우쳐져 있었는데 이는 C층의 거시적 파괴방향이 하중방향과 40° 정도 편향되어 있는데다 원섬유는 C층내의 위치에 따른 국부적 유동방향에 의거하여

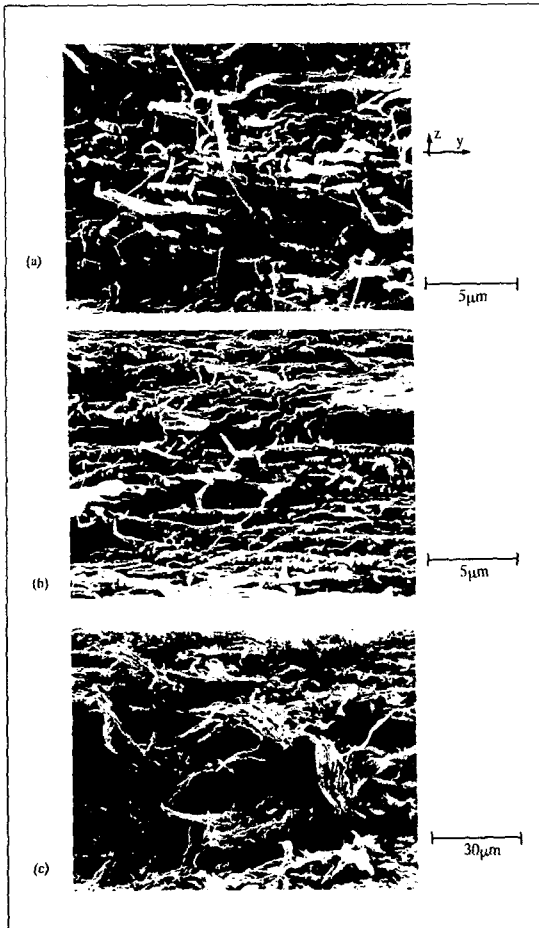


Fig. 11. Scanning electron micrographs of the surface skin layer of composites: (a) LCP30vol%/PA6, (b) LCP30vol%/(PA6+epoxy2.4vol%), (c) LCP30vol%/(PA6+epoxy9.1vol%)

Table 3. Macroscopic fracture process of moulded LCP30vol%/(PA6+epoxy) composites as a function of epoxy fraction

Epoxy fraction (vol%)	0	2.4	4.8	9.1
Fracture path	N.A.			
	Surface			

다르게 배향되었기 때문이다.

Fig.11a, b, c는 각각 에폭시 함유율이 0%, 2.4vol%, 9.1vol%인 시험편의 S₁층의 파면을 찍은 SEM사진이다. 우선 주목해야 할 것은 에폭시의 함유율에 관계없이 LCP영역(domain)의 배향이 거의 횡방향(y방향)이었고, 그 영역의 형태는 에폭시의 함유율에 따라 상당히 변화하고 있다는 것이었다. 에폭시의 함유가 없을 경우에는 직경 0.1~0.3 μ m의 LCP방울이 원섬유 표면에 소량 형성되었으나, 에폭시2.4%에서 LCP방울의 수가 많아졌고 9.1%에서 LCP방울은 사라지고 층상구조가 만들어졌다. 에폭시수지는 LCP원섬유의 표면을 개선하여 방울을 형성시키고 함유율이 커지면 이들이 서로 합체되어 LCP층구조를 유발하는 것으로 생각되었다. 이 층구조는 원섬유보다 낮은 탄성계수를 가진 것으로 생각되는데 그 이유는 Fig.7에서 에폭시9.1%의 시험편이 다른 시험편에 비해 매우 낮은 탄성계수를 보였기 때문이다. 또한 에폭시가 함유되었음에도 LCP상의 표면에 모지의 파손흔적이 나타나지 않았음은 계면강도가 아직 나쁘다는 것을 가리킨다. S₂층에는 층상구조가 여전히 지배적으로 형성되어 있었기 때문에 S₁층에서 곧바른 거시적 파괴진전이 이 층상구조에 의해 방해받아 S₂층에서는 지그재그형으로 파괴했다. 그후, 균열방향은 에폭시함유율 0%와 2.4%에서 하중방향과 일치하여 진행했으나 4.8%와 9.1%에서는 40~60°로 편향했다. 위의 관찰결과를 토대로 파괴진로(fracture path)의 형태를 에폭시함유율의 함수로 Table 3에 요약하여 도식적으로 나타냈다.

3.4. 강화기구

위에서 설명한 미시구조적 특징과 변형 파괴거동은 층상구조를 가진 복합재료판의 강화기구와 밀접하게 관련되어 있을 것이다. Fig.12a에 도시된 바와 같이 서로다른 탄성계수와 두께를 가진 5개의 층으로 구성된 대칭형 복합재료 모사보(symmetric composite

model beam)에 대한 거시적 굽힘거동을 고려할 때, 복합재료 보의 굽힘탄성계수 E_{flex} 는 단면변환법[26]에 의한 단순식(4)를 이용하여 예측될 수 있다.

$$E_{flex} = \left(\frac{I_l}{I_u} \right) E_c \quad (4)$$

여기서 E_c 는 심층(core layer)의 굽힘계수, I_u 와 I_l 는 각각 균일보와 적층보를 전제로 할 경우에 $y-z$ 단면의 중립축에 관한 관성모멘트이다. 이 때

$$I_u = \frac{W_l^3}{12}$$

$$I_l = \left(\frac{W}{6E_c} \right) \left\{ (E_1 t_1^3 + E_2 t_2^3 + E_c t_c^3) + 12 \left[E_1 t_1 \left(t_c + t_2 + \frac{t_1}{2} \right)^2 + E_2 t_2 \left(t_c + \frac{t_2}{2} \right)^2 + E_c \frac{t_c^3}{4} \right] \right\} \quad (5)$$

이다. 여기서 t_i 와 E_i 는 각각 Fig.12a에서 층 i 의 두께와 굽힘탄성계수이다. 식(4)와 (5)를 보면, E_{flex} 의 증가는 I_l 의 증가 즉, 각 표면층 S_i 의 E_i/E_c 와 t_i 의 증가에 크게 의존함을 알 수 있다.

적층 모사보에 순수굽힘모멘트 $M_b (= PS/4)$ 가 적용될 때, S_1 층 윗표면의 위치 A에서의 인장응력 σ_A 는 다음의 근접식[26]으로 계산될 수 있다.

$$\sigma_A = \frac{1}{8} \left(\frac{E_1}{E_c} \right) \left(\frac{tS}{I_l} \right) P \quad (6)$$

여기서 E_1 은 S_1 층의 굽힘탄성계수이다. 이 식은 I_l 의 증가가 σ_A 값을 감소하게 하여 복합재료 보의 강도를 개선할 수 있음을 가리킨다. 하중 P 가 최대가 되어 σ_A 가 S_1 층의 파괴응력 σ_f 에 도달할 때 파괴시작점이 S_1 층에서 일어난다는 관점에서 복합재료 모사보의 굽힘강도 σ_{max} 는 식(2)와 식(6)에 기초한 다음식(7)에 의해 근접적으로 예측될 수 있다.

$$\sigma_{max} = \left(\frac{E_c}{E_1} \right) \left(\frac{I_l}{I_u} \right) \sigma_f \quad (7)$$

이 식에서 주목할 것은 σ_{max} 가 σ_f 뿐만 아니라 I_l/I_u 와

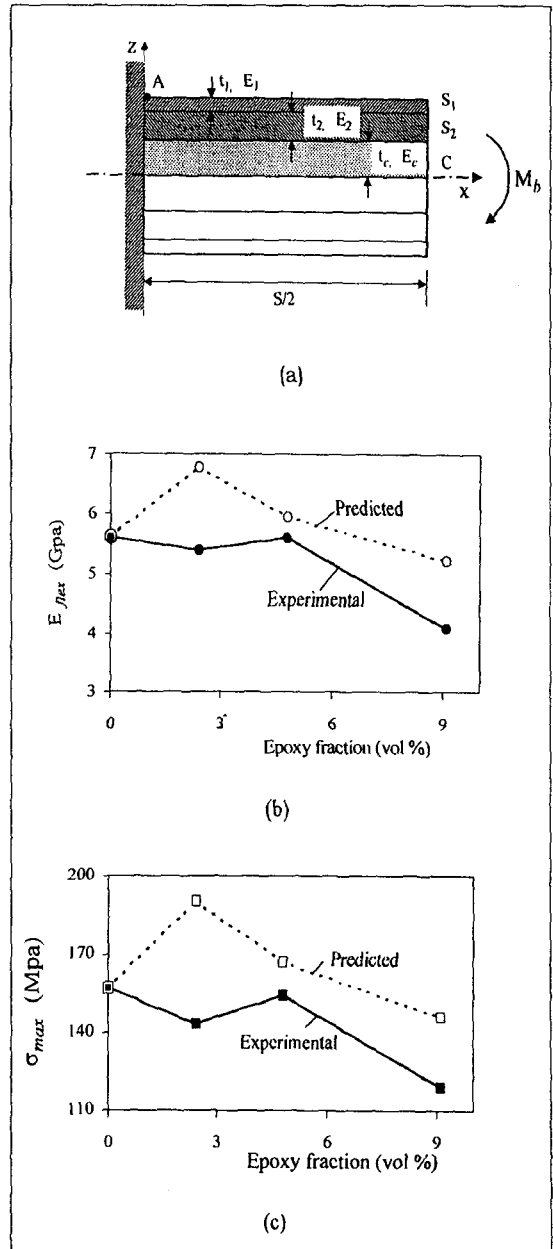


Fig. 12. Predicted and experimental values of the flexural properties of the LCP/PA6 composites as functions of epoxy volume fraction: (a) a layered model beam, (b) flexural modulus E_{flex} and (c) the maximum strength σ_{max} .

E_i/E_c 의 증가에 의하여 개선될 수 있다는 것이다.

E_{flex} 와 σ_{max} 는 Table 1에 기입된 각 층 두께의 측정

값과 가정된 물성값(굽힘탄성계수 $E_1 = 2.8\text{GPa}$, $E_2 = 10.1\text{GPa}$, $E_c = 4.0\text{GPa}$, 파괴강도 $\sigma_f = 78.5\text{MPa}$)을 기반으로 예측될 수 있다. 여기서 각 층의 물성값은 에폭시가 함유되어 있지 않은 LCP/PA6 복합재료 판재를 대상으로 본 실험에서 구했던 굽힘탄성계수와 강도를 만족시키면서 각 층별 이방성 및 원섬유의 배향성을 정성적으로 고려한 계산으로 구한 것이다. 이 값들은 시험편의 굽힘탄성계수와 강도를 유일하게 만족시키는 값은 아니나, 시험편 내의 각 층별 두께가 바깥에 따른 시험편의 굽힘탄성계수와 강도의 변화를 예측하기 위한 기본값으로 가정 할 수 있다. Fig.14b와 c는 각각 E_{flex} 와 σ_{max} 에 대한 예측값을 나타낸다. 에폭시성분을 부가함에 따라 실험값은 예측값보다 전반적으로 낮아졌으며 에폭시2.4%에서 가장 크게 감소했다. 또한, 예측값은 에폭시2.4%에서 최대값을 보인 반면에 실험값은 에폭시함유율 0%와 4.8%에서 최대값을 보였다. 이와 같은 예측값과 실험값의 차이는 에폭시함유율의 정도에 따라 각 층의 E_i 와 S_i 층의 σ_i 가 일정하지 않고 상당히 달라졌음을 암시한다. 한편, 에폭시함유율이 4.8%이상으로 증가함에 따라 예측값과 실험값은 함께 감소하는 특징을 보였다. 즉, 에폭시를 부가함으로써 각 층의 두께(기하학적 형상)가 바뀌었을 뿐만 아니라 각 층내의 미세구조적 파라미터인 LCP원섬유상태와 LCP/PA6계면상태, Fig.11a-c에서 보이는 LCP의 미세방울구조 및 층상구조의 정도도 달라져 이것이 각 층의 E_i 와 σ_i 를 감소시키고, 결국 LCP/PA6 판재의 E_{flex} 와 σ_{max} 를 감소시켰던 것으로 생각된다.

한편, 전체 변형에너지(total strain energy) U_{total} 의 증가는 P_{max} 와 파단변형 δ_f 의 증가에 의존하는데, LCP/PA6복합재의 U_{total} 은 에폭시4.8%에서 최대값을 보였다(Table 2). 에폭시0%의 경우에 비하여 에폭시4.8%를 함유한 복합재는 P_{max} 가 거의 비슷하나 δ_f 는 약간 더 큰 값을 보였다(Fig.7). δ_f 가 컸다는 것은 S_2 층의 균열진전 저항력이 커서 훨씬 편향된 파괴진로(biased fracture path)가 발생했기 때문으로 생각되며 이는 에폭시0%의 복합재가 직선형으로 파단했음과 대조적이다(Table 3). 그렇지만, 에폭시함유율이 9.1%로 증가함에 따라 U_{total} 은 크게 감소했다. 그 이유는 Fig.7에서와 같이 P_{max} 와 δ_f 가 크게 감소했기 때문이며, 이는 에폭시성분이 많이 함유될수록 각 층 자체의 파괴강도가 열등해졌음을 나타낸다.

4. 결 론

LCP원섬유(fibril)와 폴리아미드6 (PA6)수지의 사출성형 복합재료 박판(molded thin composite plaques)에 대한 그 표피층과 내부층의 형태론적 특징을 관찰하고 굽힘변형 및 파괴거동에 대한 에폭시수지 함유율의 효과를 살펴보았다.

(1) 다층구조로 관찰된 판재는 횡방향 배향을 보이는 두께65-120 μm 의 표피층(surface skin layer), 유동방향과 거의 일치하는 배향을 보이는 표피아래층(sub-skin layer), 아크형 곡선유동형태를 보이는 심층(core layer)으로 이루어졌으며 표피층의 배향상태는 본 연구에서 새롭게 발견한 것이다.

(2) 각 층의 미세구조방향은 에폭시함유율이 달라도 유사한 배향을 보였다.

(3) 에폭시4.8vol%를 포함하는 복합재료 판재가 다른 에폭시함유율의 경우에 비해서 우수한 굽힘강도와 파단변형율을 보였다.

(4) 에폭시함유율이 증가함에 따라 LCP영역(domain)이 원섬유상에서 층상구조로 변했고 거시적 파괴진로(fracture path)는 인장형에서 전단형으로 바뀌었다.

(5) 층상의 모사보(layered model beam)를 이용하여 복합재료 판재의 굽힘강도를 해석한 결과, 에폭시성분을 복합재에 부가하면 각 층의 두께와 미세구조 같은 기하학적인 형태가 변하면서 각 층 자체의 탄성계수와 강도가 열등화 되었음을 알았다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구과제(981-1003-019-2)로서 수행되었으며 이에 감사합니다.

참고문헌

1. Wu, J. S., Friedrich, K. and Grosso, M., "Impact Behaviour of Short Fibre/Liquid Crystal Polymer Composites", *Composites*, Vol.20, 1989, pp.223-233.

2. Choi, N. S., Takahashi, K., "Toughness and Microscopic Fracture Mechanisms of Unfilled and

Short-glass-fiber-filled Poly (cyano arylether)", *Journal of Materials Science*, Vol.31, 1996, pp.731-740.

3. Kiss, G., "In Situ Composites: Blends of Isotropic Polymers and Thermotropic Liquid Crystalline Polymers", *Polymer Engineering and Science*, Vol.27, 1987, pp.410-423.

4. Bafna, S. S., DE Souza, J. P., Sun, T. and Baird, D. G., "Mechanical Properties of In-Situ Composites Based on Partially Miscible Blends of Glass-Filled Polyetherimide and Liquid Crystalline Polymers", *Polymer Engineering and Science*, Vol.33, 1993, pp.808-818.

5. Isayev, A. I. and Modic, M., "Self-Reinforced Melt Processible Polymer Composites: Extrusion, Compression, and Injection Molding", *Polymer Composites*, Vol.8, 1987, pp.158-175.

6. Gonzalez-Nunez, R., Favis, B.D. and Carreau, P.J., "Factors Influencing the Formation of Elongated Morphologies in Immiscible Polymer Blends During melt Processing", *Polymer Engineering and Science*, Vol.33, 1993, pp.851-859.

7. Beery, D., Kenig, S. and Siegmans, A., "Structure Development During Flow of Polyblends Containing Liquid Crystalline Polymers", *Polymer Engineering and Science*, Vol.31, 1991, pp.451-458.

8. Ophir, Z. and Ide, Y., "Injection Molding of Thermotropic Liquid Crystal Polymers", *Polymer Engineering and Science*, Vol.23, 1983, pp.792-796.

9. Bassett, B. R. and Yee, A. F., "A Method of Forming Composite Structures Using In Situ-Formed Liquid Crystal Polymer Fibers in a Thermoplastic Matrix", *Polymer Composites*, Vol.11, 1990, pp.10-18.

10. Kurokawa, M. and Nagai, S., "Reinforcement of Polyamide 6 With Thermotropic Liquid Crystalline Polymer", *Polymer Engineering and Science*, Vol.39, 1999, pp.872-880.

11. Verhoogt, H., Willems, C. R. J., Van Dam, J. and Posthuma De Boer, A. "Blends of a Thermotropic LCP and a Thermoplastic Elastomer. II:

Formation and Stability of LCP Fibers", *Polymer Engineering and Science*, Vol.34, 1994, pp.453-460.

12. Dutta, D. Weiss, R.A. and Kristal, K., "Liquid Crystalline Polymer / Fluoropolymer Blends: Preparation and Properties of Unidirectional Prepregs and Composite Laminates", *Polymer Engineering and Science*, Vol.33, 1993, pp.838-844.

13. Siegmans, A., Dagan, A. and Kenig, S., "Polyblends Containing a Liquid Crystalline Polymer", *Polymer*, Vol.26, 1985, pp.1325-1330.

14. Shin, B.Y. and Chung, I.J., "Speculation on Interfacial Adhesion and Mechanical Properties of Blends of PET and Thermotropic Polyester With Flexible Spacer Groups", *Polymer Engineering and Science*, Vol.30, 1990, pp.13-29.

15. Verhoogt, H., Langelaan, H. C., Van Dam, J. and Posthuma De Boer, A., "Blends of a Thermotropic Liquid crystalline Polymer and a Thermoplastic Elastomer. I: Mechanical Properties and Morphology", *Polymer Engineering and Science*, Vol.33, 1993, pp.754-763.

16. Beery, D., Kenig, S. and Siegmans, A., "Structure and Properties of Molded Polyblends Containing Liquid Crystalline Polymers", *Polymer Engineering and Science*, Vol.31, 1991, pp.459-466.

17. Mehta, S. and Deopura, B. L., "Fibers From Blends of PET and Thermotropic Liquid Crystalline Polymer", *Polymer Engineering and Science*, Vol.33, 1993, pp.931-936.

18. Beery, D., Kenig, S. and Siegmans, A., "The Mechanism of Skin-Core Morphology Formation in Extrudates of Polycarbonate / Liquid Crystalline Polymer Blends", *Polymer Engineering and Science*, Vol.33, 1993, pp.1548-1558.

19. Jang, S.H. and Kim, B.S., "Mechanical Properties and Morphology of Liquid Crystalline Copolyester-Amide and Amorphous Polyamide Blends", *Polymer Engineering and Science*, Vol.34, 1994, pp.847-856.

20. Blizard, K.G. and Baird, D.G., "The Mor-

phology and Rheology of Polymer Blends Containing a Liquid Crystalline Copolyester", *Polymer Engineering and Science*, Vol.27, 1987, pp. 653-662.

21. Kenig, S., Trattner, B. and Anderman, H., "Orientation Development in Molding of Short-Fiber Liquid Crystalline Polymer Composites", *Polymer Composites*", Vol.9, 1988, pp.20-26.

22. 최낙삼, K.TAKAHASHI, "서모트로픽 액정 폴리머와 폴리아미드6으로 성형된 얇은 복합재료의 미세 구조형태", 대한기계학회논문집A권, 1999, 투고중

23. Carrlson, L.A. and Pipes, R.B. *Experimental Characterization of Advanced Composite Materials*, (Prentice Hall, Inc., NJ, 1995, pp.83-93.

24. Choi, N.S.; Yamaguchi, H. and Takahashi, K., "Fracture Behavior of Unidirectional Commingled-Yarn-Based Carbon Fiber /Polyamide 6 Composite under Three-Point Bending", *Journal of Composite Materials*, Vol.30, 1996, pp.760-784.

25. Fung, Y.C., *A First Course in Continuum Mechanics*, (Prentice Hall, Inc., NJ) 1994, pp.183.

26. Ugural, A.C. and Fenster, S.K., *Advanced Strength and Applied Elasticity*, 3rd ed., (Prentice Hall, Inc., NJ, 1995, pp.207-213.