

비정질 PEEK 필름의 Self-Bonding에 따르는 결정화도 변화

조 범 래 · J. L. Kardos

Materials Research Laboratory, Washington University
St. Louis, MO, U.S.A.

Crystallinity Measurements of Self-Bonded Amorphous PEEK Films

Bum-Rae Cho, J. L. Kardos

Materials Research Laboratory, Washington University
St. Louis, MO, U.S.A.

초 록 비정질 PEEK 필름의 self-bonding 공정시 조건 변화에 따르는 결정화도(crystallinity) 변화가 self-bonding 강도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여, 비정질 PEEK 필름을 그 2차전이온도($T_g = 143^\circ\text{C}$)와 용융점($T_m = 335^\circ\text{C}$) 사이의 여러 온도에서 일정 압력 하에서 접합 시간을 달리하여 self-bonding 시킨 후, 각 조건에서 개발된 self-bonding 강도를 측정하고, 이에 따르는 결정화도 변화를 DSC를 이용하여 비교 분석하였다. 결정화도는 접합공정변수(시간과 온도)의 함수로서 증가하였고, 동일한 값의 결정화도를 보이는 시편들의 경우에도 접합공정의 조건에 따라 결과적인 self-bonding 강도는 큰 차이가 있음을 보였다. 또한 접합후 시편을 상온으로 노냉시키는 동안에는 더 이상의 결정화 현상이 일어나지 않음이 DSC 분석을 통하여 판명되었다.

Abstract The relationship between the variation of crystallinity and the resultant self-bonding strength of PEEK was examined by using DSC in conjunction with the shear test. DSC measurement of the crystallinity produced at different bonding conditions demonstrated that even though PEEK specimens contain the same amount of crystallinity, the resultant self-bonding strength is sensitively dependent on bonding history. It also showed that all crystallization during the bonding process occurs only in the heating and annealing stage and no additional crystallization occurs in the cooling stage.

1. 서 론

구조물의 경량화와 그에 따르는 연료효율의 극대화를 위하여 열가소성 수지를 이용한 섬유강화복합재료의 제조 방법에 관한 많은 연구가 진행되고 있으며, 열가소성 수지의 접합(bonding)에 관한 연구가 중요한 몫을 차지하여 이에 관한 연구가 다수 발표되고 있다^{1)~4)}.

최근 소개된 선진 열가소성 수지(advanced thermoplastic resins) 중의 하나인 poly(ether ether ketone)[PEEK]는 그 2차전이온도와 용융점 사이의 온도에서 어떠한 접착 재료 없이 단지 시간의 함수로서의 self-bonding 가능성이 제기되고 있으며^{5)~9)}, 이는 self-bonding시 접합공정변수(시간과 온도)와 이에 따르는 결

정화 현상과 밀접한 관계가 있다^{10)~11)}. 일반적으로 PEEK의 결정화 현상은 용융 후 냉각 속도에 따라 변화하며, 비정질 상태의 PEEK는 용융점 이상으로 가열 한 후 매우 빠른 속도로 냉각시킴으로써 얻을 수 있다.

본 연구에서는 비정질 PEEK 필름을 2차전이온도와 용융점 사이의 일정 온도에서 시간의 함수로서 self-bonding시켜 접합공정변수에 따르는 각 시편들의 self-bonding 강도와 결정화도를 측정하여 비교 분석함으로써 이들 사이의 관계를 규명코자 하였다.

2. 실험

실험에 사용된 비정질 PEEK 필름은 영국 ICI사에서 공급되는 두께 20mils의 Stabar

K200였다. 각기 다른 접합 조건에서의 self-bonding 강도를 측정하기 위하여 비정질 PEEK 필름을 single lap-shear joint 시편으로 제작하고, 이를 원하는 접합 온도까지 이미 예열된 몰드 속으로 장입하여 일정 압력 하에서 원하는 접합 시간이 경과한 후 몰드 속에서 그대로 상온까지 천천히 냉각시켰다¹²⁾. 접합 공정 동안 PEEK 필름의 계면에서 개발되어지는 self-bonding 강도와 결정화도 변화는 온도와 밀접한 관계가 있으므로, 온도구간을 비정질 PEEK의 2차전이온도($T_g=143^\circ\text{C}$) 이후 부터 cold crystallization이 일어나기 전의 영역(Region I), 결정화가 활발히 일어나는 cold crystallization 영역($165^\circ\text{C}\sim 185^\circ\text{C}$, Region II), 그리고 cold crystallization 이후 부터 용융점($T_m=335^\circ\text{C}$) 이전의 영역(Region III)의 3영역으로 구분하고 각 영역에서 적절한 접합 온도를 선택하였다. 선택된 각각의 접합 온도에서 20분에서 10시간까지 접합 시간을 변화시켰으며, 접합 공정 동안 가하여진 압력은 17psi로 일정하게 유지시켰다. 각 조건 하에서 접합된 시편들의 self-bonding 강도는 상온에서 Instron을 사용하여 각각의 시편들을 전단시험(shear test)하여 구하여진 전단응력(shear stress)으로 표시하였다.

접합 조건 변화에 따르는 PEEK 시편들의 결정화도는 전단시험이 행하여진 시편으로부터 약 10mg 정도의 필름을 절취하여 Differential Scanning Calorimetry(Perking Elmer DSC-4 with a Thermal Analysis Data Station (TADS) system)를 사용하여 측정하였으며, 이 때의 승온속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었다. 각 조건 하에서의 결정화도는 동일 조건에서 접합된 5개의 시편으로부터 측정된 각각의 결정화도 값의 평균값으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Self-Bonding 강도

접합 조건 변화에 따르는 self-bonding 강도 변화는 전보에서와¹²⁾ 같이 각기 다른 접합 조건 하에서 측정된 self-bonding 강도는 접합 온도가 150°C 에서 270°C 로 증가함에 따라 77.6psi에서 1702.3psi로 증가하였으며, 각 접합 온도에서 개발된 self-bonding 강도는 접합 시간의 1/4승에 일차적인 비례관례로 증가하였

다(Fig. 1). 이 결과는 Wool이¹³⁾ 제시한 self-bonding 강도와 시간과의 관계와 잘 일치함을 보여주었다. 그러나 300°C 에서 접합된 시편들의 경우 접합 시간에 관계없이 3000psi 이상의 매우 높은 self-bonding 강도를 보여 주었으나, 이들 시편 모두 Instron을 이용한 전단시험 시 전단변형에 의한 파괴가 일어나기 전 모두 인장 파괴가 일어나 이 온도에서 실제로 PEEK 계면에서 개발되어진 self-bonding 강도 값은 측정이 불가능하였다. 그러므로 300°C 에서의 실제 self-bonding 강도는 3000psi보다 훨씬 높은 값을 가진다고 판단되었다.

3.2 결정화도

각 조건 하에서 무게분율 결정화도(mass fraction crystallinity)는 열분석을 통하여 얻어진 DSC scan으로부터 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$X_m = \frac{H_m - H_u}{H_f} \times 100 \quad (1)$$

여기서, X_m = 무게분율 결정화도(%)

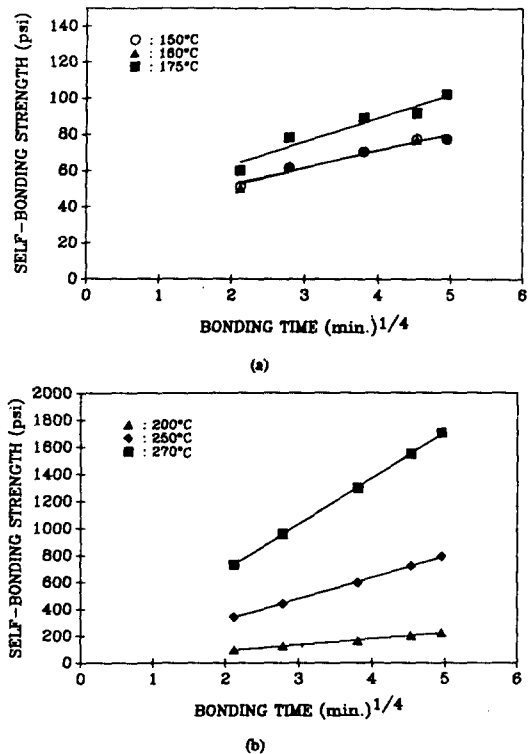


Fig. 1. Plots of self-bonding strength versus (time)^{1/4} at various bonding temperature

H_m = melting peak 영역으로부터 계산된 용해열

H_c = cold crystallization 영역으로부터 계산된 cold crystallization 시 방출된 열

H_f = 100% 순수 결정상의 용해에 필요한 이론적 용해열 ($H_f = 130\text{J/g}$)

이 실험에서 각 시편들의 결정화도는 부피분율 결정화도 (volume fraction crystallinity)로 나타내었으며, 식 (1)에서 구한 X_m 과의 관계식은 다음과 같다.

$$X_v = \frac{X_m \times d_c}{[d_c - X_m(d_c - d_a)]} \quad (2)$$

여기서, X_v = 부피분율 결정화도 (%)

d_c = 결정상의 밀도

d_a = 비정질상의 밀도

PEEK에 대한 X-ray 분석 결과는 $d_c = 1.2626\text{g/cm}^3$ 이고, $d_a = 1.4006\text{g/cm}^3$ 라고 보고하고 있다⁽⁴⁾.

3.2.1 접합조건 변화에 의한 결정화도 변화

Table 1은 각기 다른 접합 조건에서 접합된 시편들로부터 측정된 결정화도를 보여주고 있으며, 그 결과를 Fig. 2에 도시하여 cold crystallization 영역을 기준으로 하여 구분된 세 영역에서의 결정화도 변화를 비교분석하였다. 150°C (Region I)의 온도에서의 시간 변화에 따르는 결정화도는 짧은 접합시간의 경우 거

의 변화가 없으며 접합시간이 증가함에 따라 서서히 증가함을 보여주고 있으나, 같은 영역에서 접합온도가 다소 높은 160°C인 경우에는 온도가 cold crystallization 영역에 가까워짐에 의하여 시간변화에 따르는 결정화도 변화가 150°C의 경우보다 다소 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 175°C (Region II)의 경우, 짧은 접합시간 이내에 약 25% 정도의 결정화도에 도달하고, 이후 시간 변화에 따른 결정화도 증가는 거의 없음을 알 수 있다. 이러한 결과로 Region I과 Region II의 온도 영역에서의 결정화 현상은 주로 cold crystallization에 의해 지배되며, 일정한 온도에서의 annealing 효과에 의한 부가적인 결정화 현상은 거의 일어나지 않았음을 알 수 있다. 그러나 cold crystallization 이후의 온도 영역인 200°C와 250°C (Region III)에서는 매우 짧은 시간 이내에 이미 Region II에서 얻어지는 최고 결정화값에 도달하며, 이후 시간이 증가함에 따라 부가적인 결정화 현상에 의한 결정화도가 조금씩 증가함을 보여주고 있으며, 300°C의 경우에는 이러한 현상이 더욱 두드러져 시간변화에 따르는 결정화도 값이 26.74%에서 34.83%로 크게 증가함을 보여주고 있다. Region III에서의 시간 변화에 따른 결정화도의 증가는 각 온도에서의 annealing 효과에 의한 결정화 현상으로 설명할 수 있으며, 결국 Region III에서의 결정화도는 cold crystallization과 annealing 효과에 의해 지배된다고 사려되었다.

Table 1. Crystallinity Changes with Time and Temperature (%)

Region	Temp. (°C)	Time				
		20min.	1hr.	3.5hrs.	7hrs.	10hrs.
I	150	6.99	6.81	7.73	10.30	15.40
	160	19.69	22.85	23.55	23.76	24.19
II	175	24.39	24.71	25.42	25.40	25.27
III	200	24.34	25.48	25.94	26.06	27.17
	250	26.17	26.70	26.81	27.91	28.85
	300	26.74	30.07	32.48	33.57	34.83

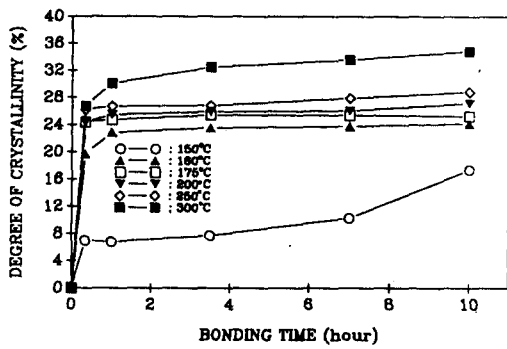


Fig. 2. Effect of bonding time on degree of crystallinity at various bonding temperatures

접합온도 변화에 따르는 annealing 효과는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 20분 동안의 접합 시에는 온도가 증가함에도 불구하고 거의 일정한 결정화도($\approx 25\%$)를 나타냄을 알 수 있다. 이러한 결과로 보아 짧은 시간 동안의 접합시 일어나는 결정화 현상은 주로 cold crystallization에 의해 일어나며 annealing에 의한 결정화는 거의 무시할 수 있다고 판단되었다. 그러나 접합시간이 증가함에 따라 온도 변화에 따르는 결정화도 값의 증가 정도가 점점 커짐을 알 수 있으며, 이는 온도가 높을수록 annealing 효과에 의한 부가적인 결정화 현상이 커짐을 뒷받침하고 있다. 결국 이러한 부가적인 결정화 현상이 PEEK 계면에서의 self-bonding 강도 개발에 영향을 미칠 것이라 사려되었다.

3.2.2 냉각시 결정화도 변화

본 연구에서 두 개의 PEEK 필름을 self-bonding시키기 위한 접합 공정은 PEEK 시편을 몰드 속에 장입 후, 급승온(very fast heating up)+annealing과 일정 접합시간 경과 후 몰드 속에서의 노냉(slow cooling)의 두 공정으로 대별된다. 그러므로 비정질 PEEK의 self-bonding에 미치는 결정화도의 영향을 고찰하기 위해서는 후기 공정인 노냉동안에 부가적인 결정화 현상이 일어나는지의 여부를 규명하여야 한다.

이러한 목적으로 2개의 비정질 PEEK 필름을 실제 접합공정과 동일한 조건 하에서 열처리한 후, 한 시편은 상온까지 급랭(ice quenching)시켰으며, 나머지 하나는 접합공정과 동

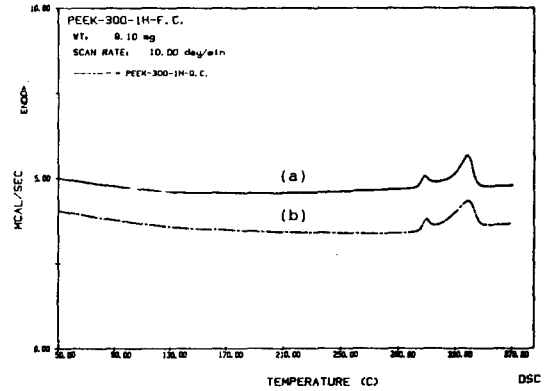


Fig. 3. Typical DSC scans of PEEK samples : (a) slow cooling (b) ice quenching

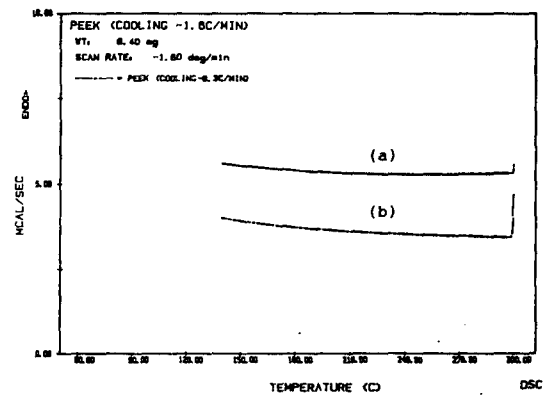


Fig. 4. Typical DSC cooling scans of PEEK samples cooled from 300°C at the cooling rate of (a) $-1.6^\circ\text{C}/\text{min}$. and (b) $-8.3^\circ\text{C}/\text{min}$.

일하게 몰드 속에서 천천히 노냉시켰다. 그 후 DSC를 이용하여 각 시편의 결정화도를 측정하였다. Fig. 3는 300°C에서 한시간 동안 annealing 후 몰드 속에서 노냉(scan (a))시킨 경우와 급냉(scan (b))시킨 경우에 있어서의 DSC 열분석 결과를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 두 scans 사이에는 아무런 차이점을 발견할 수 없으며, 결정화도 역시 두 경우 모두 약 30.5% 정도의 동일한 값을 보여주었다.

노냉시 부가적인 결정화 현상이 일어나지 않는다는 앞의 결과를 뒷받침하기 위하여 실제 접합공정에서의 냉각속도를 측정된 후 DSC를 이용한 다른 방법에서의 접근을 시도하였다. 실제 self-bonding 후 노냉시의 냉각속도는 초기에는 매우 빠른 속도로 진행되다

가 온도가 상온에 가까워질수록 느리게 진행되었다. 그 중 300°C에서 self-bonding 후 냉각시 가장 빠른 초기 냉각속도(-8.3°C/min.)를 보였으며, 상온에 가까워지면서 느려지는 후기 냉각속도(-1.6°C/min.)를 보였다. 냉각속도 측정 후 약 10mg 정도의 PEEK 필름을 DSC에 장입하고, 실제 접합 공정과 동일한 조건으로 실험하기 위하여, 300°C까지 온도를 급상승시킨 후 접합 시간과 동일한 시간 동안 유지시켰다. 그 후 PEEK 필름은 각기 다른 냉각속도, -1.6°C/min.과 -8.3°C/min.,로 냉각되었다. Fig. 4에서 (a)는 느린 냉각속도(-1.6°C/min.)인 경우에서의 DSC scan이고, (b)는 빠른 냉각속도(-8.3°C/min.)인 경우에서의 DSC scan을 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 두 경우 모두 냉각시 결정화가 일어날 때 DSC 열분석에서 필연적으로 나타나는 발열피크가 나타나지 않음을 알 수 있다.

이와 같은 결과는 PEEK의 self-bonding시 생기는 모든 결정화 현상이 접합 온도에서 일정 시간의 annealing 동안에 일어나게 되며, annealing 후 몰드 속에서 상온으로의 느린 냉각 중에는 더 이상의 결정화가 일어나지 않는다는 사실을 증명하고 있다.

4. 결 론

비정질 PEEK 필름의 self-bonding시 수반되는 결정화도 현상은 낮은 접합 온도의 경우 cold crystallization에 의해 지배되고, 높은 접합 온도의 경우에는 cold crystallization과 함께 일정 온도에서 일정 시간 동안 유지시켜 줌으로써 초래되는 annealing 효과에 의한 부가적인 결정화 현상에 의해 지배되었다. 또한, 각기 다른 접합 온도에서 self-bonding된 시편들이 접합 시간에 따라 동일한 결정화도 값을 보여주는 경우에도 접합조건에 따라 결과적인 self-bonding 강도는 큰 차이가 있다는 사실로 미루어 보아, 비정질 PEEK 필름의 self-bonding시 계면에서 발생하는 self-bonding 강도는

결정화도의 값 자체와는 직접적인 관계가 없다고 판단되었다.

후 기

본 연구 동안 PEEK 필름의 DSC 열분석을 위하여 많은 조언과 도움을 주신 Washington University 화학공학과 Dr. B. Khomami 교수에게 진심으로 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. J. Kinloch and C. M. Taig, *J. Adhesion*, 21, 291(1987)
2. R. J. Crawford and Y. Tam, *J. Matls. Sci.*, 16, 3275(1981)
3. V. K. Stoke, *Polymer Eng. Sci.*, 28, 998(1988)
4. N. E. Rouse, *Machine Design*, April, 72(1985)
5. P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, 55, 572(1971)
6. Y. H. Kim and R. P. Wool, *Micromolecules*, 16, 1115(1983)
7. S. Prager and M. Tirrell, *J. Chem. Phys.*, 75, 5194(1981)
8. K. Jud, H. H. Kausch, and J. G. Williams, *J. Matls. Sci.*, 16, 204(1981)
9. H. H. Kausch, "Polymer Fracture", 2nd Ed., Springer-Verlag, (1987)
10. D. J. Brundel and B. N. Osborn, *Polymer*, 24, 953(1983)
11. J-N Chu and J. M. Schultz, *J. Matls. Sci.*, 25, 3746(1990)
12. 조범래, J. L. Kardos, *한국재료학회지*, 5(2), 191(1995)
13. R. P. Wool and K. M. O'Connor, *J. Polymer Sci.: Polymer Letters Ed.*, 20, 7(1982)
14. P. C. Dawson and D. J. Blundell, *Polymer*, 21, 577(1980)