한국섬유공학회 학술발표회 논문집, 제33권 제1호 07B01

PEEK 필름의 결정화 온도에 관한 연구

나성기, 박종신

서울대학교 생물자원공학부

Study on Crystallization Temperature of PEEK Films

SEONG KI NA and JONG SHIN PARK

Division of Biological Resources and Materials Engineering, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea

1. 서론

poly(etheretherketone)(PEEK)는 열적안정성, 용매저항성, 높은 온도에서의 기계적 성질이 아주 우수한 물질이다[1, 2]. PEEK는 반결정성의 물질로서 장시간의 높은 온도에서도 견딜 수 있으며 yield stress와 fracture toughness가 높은 성질을 가지고 있다.

따라서 PEEK는 결정이 얼마나 존재하느냐가 중요한데 여기에는 여러 요인들이 고려된다. 즉, 결정화도, 결정의 크기, sperulite growth rate 그리고 결정의 온도 등을 들 수 있다[3, 4, 5].

PEEK는 결정화 조건에 의해서 결정의 크기, 형태 등이 달라진다. 보고된[6] 바에 의하면 melt temperature가 증가할수록 nuclei의 수는 감소하며 따라서 전체 결정화 속도는 감소한다고 한다. 특히 PEEK의 결정화는 melt temperature와 melt 상태에서의 holding time 그리고 냉각온도에 의해 좌우된다[7, 8].

따라서 본 연구에서는 PEEK film를 T_m 이상의 온도에서 완전히 녹인 후 냉각시켜 T_g에 이르기 전까지 각각의 온도에서 다시 열처리를 하여 이것의 결정을 관찰하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 실험재료 및 제조

amorphous film를 press를 이용하여 400kgf/cm^{2}의 압력을 가하여 semicrystalline PEEK film를 만들었다.

먼저, 400℃까지 온도를 올려 녹인 후 400kgf/cm^{2}의 압력으로 10분간 유지시킨 후 각각 150℃, 200℃, 250℃, 300℃, 350℃로 냉각시킨 후 각각의 온도에서 다시 30분 동안 열처리 한 후 급냉시켜 얻었다.

2.3 시험편 분석

각각의 온도에서 만들어진 PEEK film의 결정화도를 구하기 위하여 Differencial

Scanning Calorimetry (DSC)와 Wide Angle X-ray Spectroscopy(WAXS)를 이용하여 결정를 관찰하였다

40×10×0.2(mm)의 크기로 Dynamic Mechanical Thermal Analysis(DMTA)를 이용하여 동적성질을 측정하였으며 Minimat을 이용하여 tensile test를 시행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 DSC, WAXS 분석

DSC에서는 결정에 따라서 두 개의 melting peak를 나타낸다.

150℃에서의 13.8%의 결정화도가 250℃에서는 33.8%까지 그 결정화도가 증가하고 다시 300, 350, 400℃에서는 결정화도가 감소함을 나타내었다.

즉, amorphous 필름을 400℃에서 녹인 후 냉각시킬 때의 온도가 250℃로 하였을 때 결정화도가 높게 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 1에서 보는바와 같이 낮은 온도에서의 melting peak이 286℃에서 293℃ 영역에서 나타나지만 250℃ thermogram은 323℃에서 melting peak이 나타남을 보아서 그만큼 결정화도가 높다는 것을 나타내주는 것이라 볼 수 있다.

Fig. 2은 WAXS를 통해서 얻은 결과이다. 여기서는 DSC에서 얻은 결정화도의 수치와는 차이를 보이지만 250℃에서 결정화도가 높게 나타난다는 경향은 DSC와 같다. 그림에서 보는바와 같이 결정화 온도 250℃에서 높게 나타나고 그밖의 다른 온도에서는 비슷한 수치를 나타내었다. Scherrer formular를 이용해서 결정의 크기를 구한 결과 결정화도가 큰 250℃에서 그 크기가 높게 나왔고 또한 300℃에서도 이와 비슷한 크기를 나타내었다. 이와같이 DSC와 WAXS를 이용하여 결정의 성질을 분석한 결과 amorphous PEEK 필름을 400℃에서 녹인 후 냉각시킬 때 유지하는 각각의 온도에서 250℃의 온도일 때 결정화도와 이의 결정의 크기가 높게 나왔음을 알 수 있다.

3.2 기계적 성질 분석

이렇게 만든 필름을 이용하여 기계적 성질을 시험하였다.

먼저 인장성질을 살펴보면 각각의 결정화 온도에 따라 이의 기계적 성질을 다르게 나오는데 SDC와 WAXS에서 보여진 최대 결정화온도 250℃에서 절단신도가 낮음을 알 수 있었다. 즉, 결정이 많이 생길수록 brittle한 성질을 갖기 때문에 그만큼 신장률이 낮게 나오며 절단강도 또한 결정화도의 크기에 따라서 낮게 나옴을 알 수 있었다. 이는 결정이 많을수록 결정간의 결합이 약해져 결정사이로 crack이 쉽게 발생되어 강도와 신도가 낮게 나오리라 생각할 수 있다.

DMTA를 살펴봤을 때 최대 relaxation temperature는 결정이 많을수록 높은 온도에서 나타나며 또한 최대 tan δ 값은 결정이 생길수록 그 수치가 낮아지는데 amorphous 필름의 1.81에 비해서 최소 0.12까지 그 값이 낮게 나옴을 알 수 있었다.

즉, 250℃에서 T_{relmax}는 다른것에 비해서 높은 온도인153℃에서 나타나고 tan δ_{max} 수치는amorphous에 비해서 250℃ 온도에서 0.12까지 떨어지게 된다. 이는 앞서 DSC와 WAXS를 통해서 본 결과와 일치함을 알 수 있다.

4. 결론

각각의 결정화온도에서 만들어진 결정성 필름을 이용하여 결정분석 및 기계적성질을 시험한 결과 DSC, WAXS 결과에서는 amorphous 필름에 비해서 그만큼 결정이 많이 생겼으며 특히 결정화 온도 250℃에서 그 결정화도와 결정의 크기가 높게 나옴을 알 수 있었다.

기계적 성질에서는 결정화도가 높을수록 절단신도와 절단강도가 낮게 나왔으며 이는 결정간의 약한 결합으로 인해 crack이 쉽게 발생하며 또한 결정의 크기가 클수록 그만큼 더 낮게 나옴을 알 수 있었다.

DMTA에서 T_{relmax}는 250℃ 결정화온도에서 높게 나왔으며 tan δ_{max} 또한 최대 결정화도의 영향으로 250℃에서 그 수치가 낮게 나왔음을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

1. J. V. FACINELLI, A. E. BRINK, S. LIU, H. LI, S. L. GARDNER, R. M. DAVIS, J. S. RIFFLE, M. MARROCCO. S. HARDING, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 1571(1997)

2. C. M. TUNG, P. J. DYNES, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 505(1987)

3. GUNILLA M. K. OSTBERG, JAMES C. SEFERIS, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 29(1987)

4. MING CHEN, JANG-YANG CHEN, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 36, 1335(1998)

5. D. J. Blundell, B. N. Osborn, *Polymer*, 24, 953(1983)

6. Yongchul Lee, Roger S. Porter, *Macromolecules*, 21, 2770(1988)

7. N. D. ALBEROLS, P. MELE, C. BAS, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 1053(1997)

8. MING QIU ZHANG, LE SONG, HAN MIN ZENG, KLAUS FRIEDRICH, JOZSEF KARGER-KOCSIS, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 589(1997)

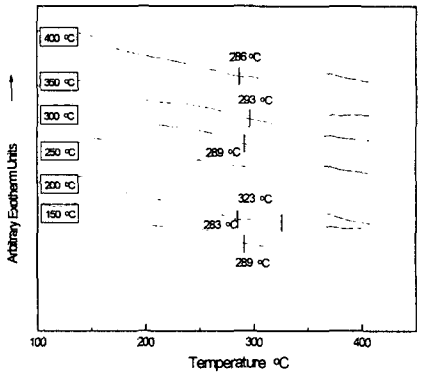

Fig. 1. DSC thermograms of semicrystalline PEEK films with different crystallization temperature.

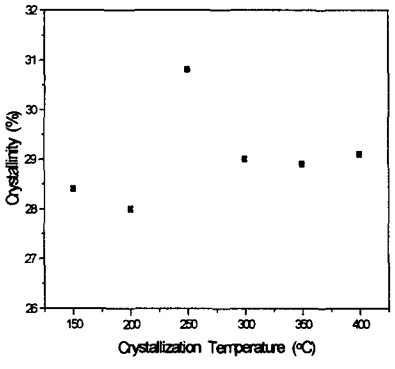

Fig. 2. Crystallinity of PEEK film measured from WAXS with different crystallization temperature.

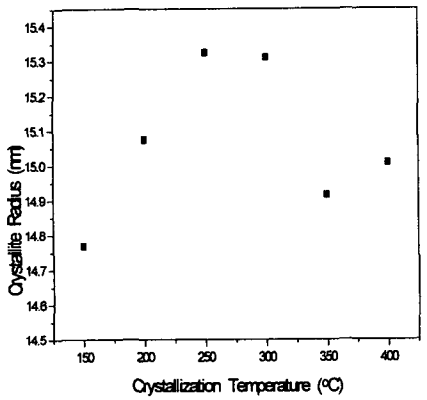

Fig. 3. Crystallite radius of semicrystalline PEEK film with different crystallization temperature.

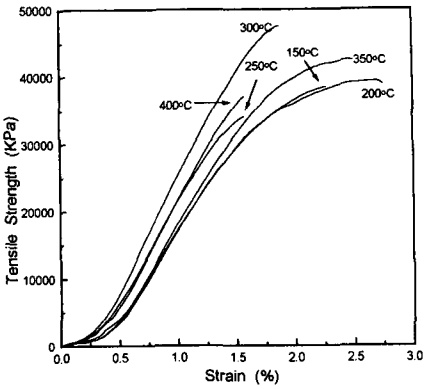

Fig. 4. Tensile strength of PEEK films with different crsytallization temperature.

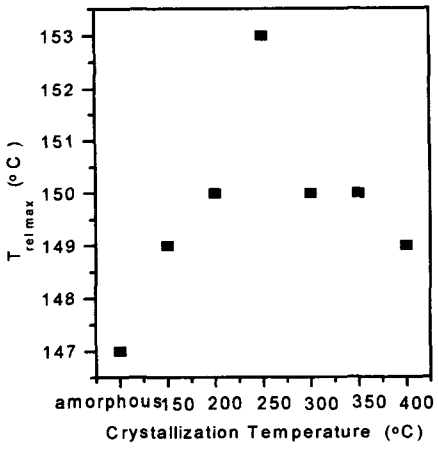

Figure 5. T_{relmax} of PEEK films with different crystallization temperature.

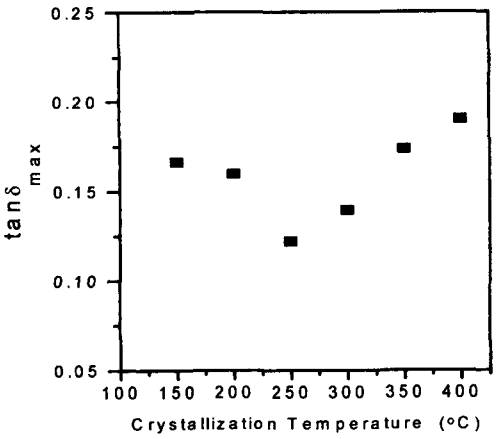

Fig. 6. Tan δ max of PEEK films with different crystallization temperture.