

# 비정질 PEEK 필름의 Self-Bonding 강도에 미치는 제조공정변수의 영향

조 범 래, J. L. Kardos

## The Effect of Processing Variables on Self-Bonding Strength in Amorphous PEEK Films

Bum-Rae Cho, J.L. Kardos

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

초 록 비정질 PEEK 필름의 self-bonding 강도는 접합시의 공정변수(시간, 온도, 그리고 압력)와 밀접한 관계가 있다. 본 연구에서는 이러한 공정변수의 효과를 규명하기 위하여 각기 다른 접합조건 하에서 개발된 시편들의 self-bonding 강도를 single lap-shear test를 통하여 측정된 각각의 전단 응력 (shear strength)으로 나타내었다. 개발된 self-bonding 강도는 접합온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 접합시간의 1/4승에 일차함수적으로 비례증가하였다. 접합공정 중의 압력의 효과는 단지 초기 접합단계인 wetting에 기여하였을 뿐 self-bonding 강도 자체에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 사려되었다. 결론적으로 비정질 PEEK 필름의 self-bonding 현상은 현장에서의 실제 접합공정에서 어떠한 접착재료의 사용없이도 모재와 같은 강도를 개발하는데 무한한 가능성이 있는 것으로 판단되었다.

**Abstract** Self-bonding strength developed at the interface of amorphous PEEK films is highly sensitive to the processing variables (time, temperature, and pressure) during the bonding process. In order to examine the effects of these processing variables, amorphous PEEK films were bonded at various bonding conditions and the resultant interfacial bond strengths were measured using a modified single lap-shear test. Experimental results showed that the developed self-bonding strength increases with increase in bonding temperature and is directly proportional to the bonding time raised to the 1/4 power. The applied pressure seems only to produce better wetting at the beginning stage of the bonding process. Conclusively, the self-bonding of amorphous PEEK films provides a great potential for developing excellent bond strength approaching the strength of the parent material without any adhesives in structural applications.

### 1. 서 론

구조물의 경량화와 그로 인한 연료효율의 극대화를 위하여 항공산업에 널리 사용되고 있는 열경화성 수지를 이용한 섬유강화 복합재료는 내용제성이 낮고, 재가공이 불가능 할 뿐 아니라, 고온에서 기계적 성질들이 떨어지는 등의 많은 단점을 가지고 있다<sup>1,2)</sup>. 그러나 최근 소개된 선진고온열가소성수지(advanced high temperature thermoplastic resins)는 내열성, 내용제성이 우수하며, damage tolerance 또한 기존의 열경화성 수지에 비하여 우수할 뿐 아니라, 열가소성을 이용한 새로운 제조방법으로 제조경비를 절감할 수 있는 등의 여러

가지 이점을 가지고 있다<sup>3)-5)</sup>.

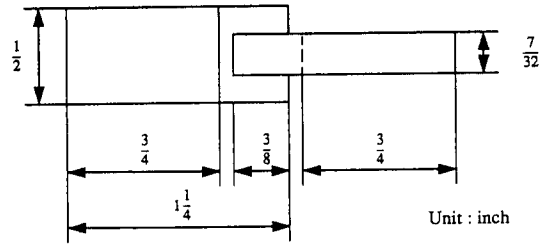
현재 열가소성수지를 이용한 섬유강화 복합재료의 제조방법에 관한 많은 연구가 진행되고 있으며, 그 중에서도 열가소성 수지의 접합에 관한 연구가 중요한 몫을 차지하여 이에 관한 연구결과가 다수 발표되고 있다<sup>6-9)</sup>. 특히 최근 소개된 선진고온열가소성수지 중의 하나인 poly(ether ether ketone)[PEEK]는 그 2차전이온도( $T_g=143^{\circ}\text{C}$ )와 용융점( $T_m=335^{\circ}\text{C}$ ) 사이의 온도에서 어떠한 접착재료없이 단지 시간의 함수로서의 self-bonding 가능성이 제기되고 있다.

본 연구에서는 비정질 PEEK 필름을 2차전이온도와 용융점 사이의 일정온도에서 self-

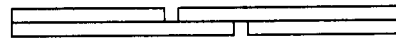
bonding시켜, 이들 제조공정변수 변화에 따른 self-bonding 강도를 측정하여, 비정질 PEEK의 self-bonding에 가장 적절한 제조공정조건을 설정하고자 하였다.

### 2. 실험

실험에 사용된 비정질 PEEK 필름은 영국 ICI사에서 공급되는 두께 20mils의 Stabar K200이었다. PEEK 필름의 계면 사이에서 개발된 self-bonding 강도를 측정하기 위하여 ASTM D 3163-73에 의거하여 Fig. 1에서 보는 바와 같은 single lap-shear joint 시편을 제작, 사용하였다. 제작한 PEEK 시편들은 원하는 접합온도까지 예열할 수 있도록 특별제작된 mold(Fig. 2) 속으로 장입되었으며, 일정압력 하에서 원하는 시간동안 접합시킨 후 mold속에서 그대로 상온까지 천천히 냉각되었다. Table 1에서와 같은 여러가지 접합 조건하에서 접합된 시편의 self-bonding 강도는



(TOP VIEW)



(SIDE VIEW)

Fig. 1. Form and dimensions of the modified single lap-shear test coupon

Table 1. Conditions for self-bonding of amorphous PEEK films

Processing variables	Values
Temperature(°C)	150 and 160 from Region I *
	175 from Region II *
	200, 250, 270, and 300 from Region III *
Time	20min, 1hr, 3.5hrs, 7hrs, and 10hrs.
Pressure(psi)	17

\*Region I : above the glass transition(143°C) and before the cold crystallization

Region II : cold crystallization(165°C ~ 185°C)

Region III : above the cold crystallization and before melting(335°C)

상온에서 Instron을 사용하여 측정된 각각의 전단응력(shear strength)으로 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

각기 다른 접합조건 하에서 개발된 self-bonding 강도는 Table 2에서 보는 바와 같이 시간과 온도의 함수로서 증가하였다. 그러나 300°C에서 접합된 시편들의 경우, 접합시간에 관계없이 전단변형이 일어나기 전 모두 인장파괴가 일어나, 이 온도에서의 실제 self-bonding 강도는 측정이 불가능하였다. 이러한 현상은 몇몇 다른 연구보고에서도 언급되고 있으며, 접합부위의 끝부분에서 일어나는 응

력집중현상에 기인하는 것이라고 설명되어지고 있다<sup>6,10)</sup>. 그러므로 300°C에서의 실제 self-bonding 강도는 Table 2에서 나타난 값보다 훨씬 높을 것이라 사려되었다.

Wool과 O'Connor는 고분자재료에 있어서 개발된 self-bonding 강도와 접합시간과의 관계를 다음과 같이 표현하였다<sup>11)</sup>.

$$\sigma = \sigma_0 + Kt^{1/4} \quad (1)$$

여기서,  $\sigma$  = self-bonding 강도

$\sigma_0$  = wetting에 의한 self-bonding 강도

K = 상수

t = 접합시간

Table 2. Self-bonding strength at various bonding conditions(under a constant pressure of 17 psi)

Region	Temp. (°C)	Time				
		20min.	1hr.	3.5hrs.	7hrs.	10hrs.
I	150	51.2	61.8	70.8	77.5	77.6
	160	50.1	62.1	71.2	76.9	78.0
II	175	60.3	78.5	89.4	91.8	102.5
	200	98.3	127.4	165.0	203.8	225.8
III	250	344.0	440.5	598.7	721.0	790.0
	270	730.5	960.3	1298.5	1550.6	1702.3
	300	2988.5*	3280.2*	3344.0*	3392.8*	3384.3*

\*they fractured at the edge of the overlap.

Fig. 3은 각기 다른 접합조건 하에서 개발된 self-bonding 강도와 식(1)과의 일치성을 고찰하기 위하여, 각각의 self-bonding 강도를 접합시간의 1/4승에 대하여 plot시킨 결과를 보여주고 있다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 self-bonding 강도는 모든 접합조건하에서 접합시간의 1/4승에 일차함수적으로 비례함을

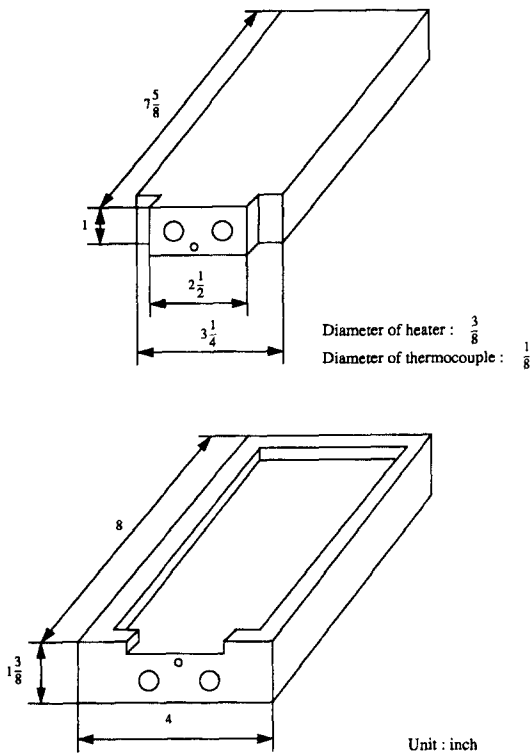
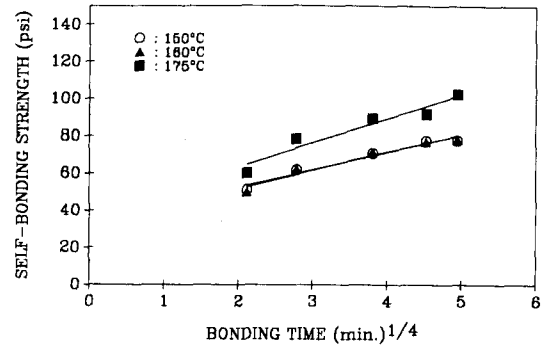


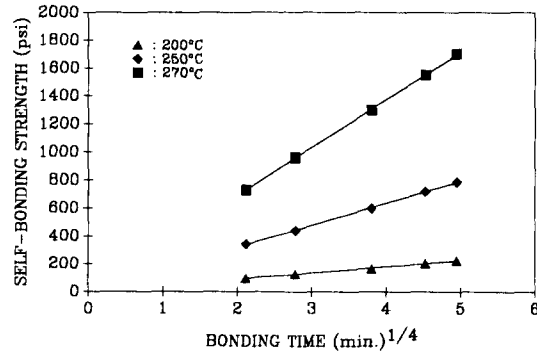
Fig. 2. Schematic and dimensions of the heated mold.

보여준다.

Reptation이론에<sup>12)</sup> 의하면, 고분자재료 내에서 고분자체인들의 운동은 이들 체인과 유사한 모양을 가진 튜브와 같은 일정공간내에서만 가능하며, 이 튜브는 인접 고분자체인들에 의한 운동제한을 개념적으로 나타낸 것이다. Reptation이론으로부터 유도된 crack healing



(a)



(b)

Fig. 3. Plots of self-bonding strength versus (time)<sup>1/4</sup> at various bonding temperature

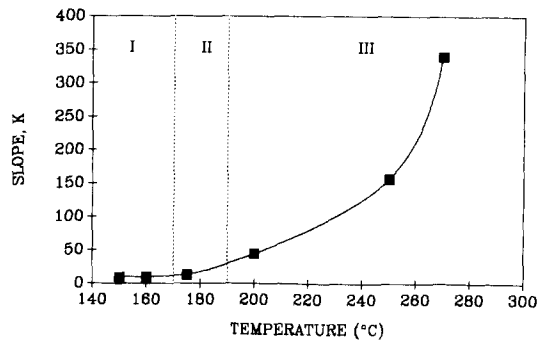


Fig. 4. Effect of temperature on the slope K of equation (1)

이론은<sup>12-16)</sup> 고분자재료의 접합시 계면에서 일어나는 고분자체인들의 확산현상에 근거하고 있으며, 그중에서 Kim과 Wool의 이론은<sup>13)</sup> 계면에서의 확산현상을 설명하기 위해 minor chain의 개념을 도입하여, 유사한 성질을 가지는 두개의 고분자재료들이 그들 2차전이온도( $T_g$ ) 이상에서 접촉이 잘 이루어지면 계면은 점차 사라지고 계면에서 기계적 강도가 생기며, 오랜 시간이 경과하면 계면에서의 기계적 강도는 모재와 같은 기계적 강도에 도달한다고 설명하고 있다. 또한 고분자재료에 있어서 crack healing은 surface rearrangement, surface approach, wetting, diffusion, 그리고 randomization의 5단계로 이루어지며, wetting과 diffusion 단계가 가장 중요하다고 보고하고 있다. 따라서 Fig. 3에 있어서 PEEK 필름의 계면에서 생겨난 self-bonding 강도는 접합공정시 PEEK계면에서 일어난 고분자체인들의 확산운동과 밀접한 관계가 있다고 사료되어진다. 그러므로 본 연구에서는 비정질 PEEK에 있어서 self-bonding 강도에 미치는 확산운동의 영향을 고찰하기 위하여 Fig. 3에서 보여주는 각 plot들의 기울기를 측정 한 후, Fig. 4에서와 같이 온도변화에 따른 이들 기울기의 변화를 plot하였다. Fig. 4에서 각 plot의 기울기는 식(1)의 상수 K값에 해당하며, Wool은 이 상수 K값은 각 온도에서 고분자체인들의 확산정도(dissfusion rate)와 밀접한 관계가 있다고 보고 하고 있다<sup>17)</sup> Fig. 4에서 보는바와 같이 Region I과 II에서의 기울기 변화는 온도가 증가함에 따라 서서히 증가함을 보여주고 있으나, Region III에서는 급격한 증가를 보여주고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 PEEK 필름의 접합시 고분자체인들의 확산정도는 접합시간과 접합 온도의 함수로서 증가한다는 사실을 보여주고 있으나, Region III에서 기울기의 급격한 증가는 접합공정동안의 고분자체인들의 확산현상 만으로는 설명이 불가능하다. 이같은 현상을 설명하기 위하여 다음과 같은 기울기 K값과 온도와의 관계를 보여주는 식을 유도하였다.

일반적으로 온도의 증가는 시스템 내에서 분자들의 운동을 가속화시켜 시스템을 더욱 빠른 속도로 평형상태에 도달하게 한다. 또한 확산율(diffusivity)의 온도의존도는 아래의

식으로 표현된다<sup>18,19)</sup>.

$$D_T = A_0 T e^{-Q/RT} \quad (2)$$

여기서,  $D_T$  = 온도 T에서의 확산율

$A_0$  = 상수

T = 절대온도

Q = 활성화 에너지

R = 기체상수

Wool의 이론에 의하여<sup>17)</sup>, 식(1)의 상수 K는,

$$K = C_0 (D_T)^{1/4} \quad (3)$$

여기서,  $C_0$  = 상수

그러므로 상수 K와 온도 T와의 관계는 식(2)과 (3)로부터,

$$K = Z_0 T^{1/4} e^{-Q/4RT} \quad (4)$$

여기서,  $Z_0$  = 상수

식(4)의 양변을 Logarithm으로 변환시키면,

$$\ln(K) - 1/4 \ln(T) = -Q/4R(1/T) + \ln(Z_0) \quad (5)$$

Fig. 5는 식(5)로부터  $(1/T)$ 에 대한  $[\ln(K) - 1/4 \ln(T)]$

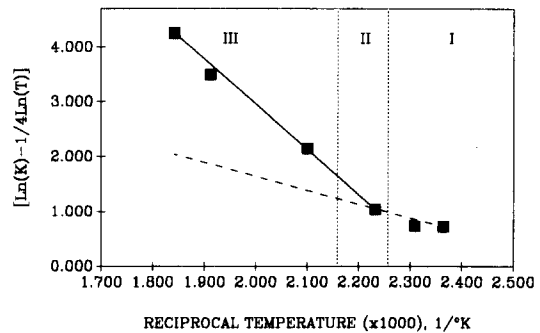


Fig. 5. Plot of  $[\ln(K) - 1/4 \ln(T)]$  versus reciprocal temperature  $(1/T)$

$[\ln(K) - 1/4 \ln(T)]$ 의 변화를 plot시킨 결과이다. 식(5)로부터 PEEK 필름의 self-bonding 현상이 온도의 함수로서 단지 고분자체인들의 확산운동에 의해서만 일어난다면, Fig. 5의 plot는  $-Q/4R$ 의 값을 가지는 일정한 기울기를 보여야 한다. 그러나 Fig. 5의 결과적인 plot는 온도에 따라 기울기가 변화함을 알 수 있다. 일반적으로 열가소성 수지의 경우 확산에 필요한 활성화에너지는 약 20Kcal/mole정

도의 값으로 보고되고 있다<sup>16)</sup>. Fig. 5에서의 점선은 PEEK에 있어서 확산에 필요한 활성화 에너지 값이 20Kcal/mole이라 가정하고, 또 PEEK의 계면에서 생겨난 self-bonding강도가 단지 고분자체인들의 확산에 의해서만 이루어진다고 가정할때의 결과를 plot한 것이다. 그러나 온도가 올라감에 따라(특히 Region III에서)  $[\ln(K)-1/4\ln(T)]$ 의 실제값(실선으로 표시)은 이상적인 상태의 값(점선으로 표시)과 현격한 차이를 보여주고 있으며, 실제값으로부터 계산된 확산에 필요한 활성화 에너지 값은 약 66Kcal/mole로 나타났다.

일반적으로, PEEK 필름의 접합시 고분자체인들의 확산운동에 의하여 생성된 PEEK결정들이 PEEK의 계면을 넘어 다른 부분으로 성장하기 위해서는 용융(fusion)과 확산의 항목(term)으로 이루어지는 임계자유에너지값(critical free energy barrier)를 극복하여야 한다. PEEK의 경우 용융점( $T_m=335^\circ\text{C}$ )보다 훨씬 낮은 온도에서는 확산활성화자유에너지 항목이 훨씬 크며 아마도 주된 지배요소(controlling factor)로서 작용한다고 사려되어진다. 물리적으로 PEEK의 접합시 고분자체인들이 계면을 넘어 확산운동을 하기 위해서는 계면 부근의 불규칙 체인들 사이로 확산되어야 하며 결과적으로 이는 생성된 결정의 핵성장예 이바지하게 된다. 그러므로 Fig. 5에 있어 두 plots 사이의 차이는 결정성장에 필요한 부가적인 확산활성화에너지 항목을 고려함으로써 설명될 수가 있다.

#### 4. 결 론

비정질 PEEK 필름 사이의 계면에서 개발된 self-bonding강도는 접합시간과 온도에 밀접한 관계가 있음이 판명되었다. 접합온도가  $150^\circ\text{C}$ 에서  $270^\circ\text{C}$ 로 증가함에 따라 결과적인 self-bonding강도는 77.6psi에서 1702.3psi로 증가하였으며, 모든 접합온도에서 개발된 self-bonding강도는 접합시간의 1/4승에 일차적인 비례관계로 증가되었으며 이는 Wool의 이론과 잘 일치하였다. 특히, Region III(cold crystallization) 이후부터 용융점 사이의 온도영역에서 시간의 함수로서 개발된 self-bonding강도는 Region I 과 II의 온도영역에서 개발된 강도보다 약 1000psi 이상 높은 값을 보

여주었다. 이는 접합공정동안 고분자체인들의 확산운동과 더불어 이에 따르는 결정화현상이 계면에서의 self-bonding강도 증가에 영향을 미쳤다고 사려되었다.

#### 후 기

이 연구는 미국 McDonnell Douglas 항공사의 연구비지원(Contract No. WS-MDRL-3595)으로 수행되었으며, 이에 감사하는 바입니다.

#### 참고문헌

1. L.H. Lee, J.J. Vanselow, and N.S. Schneider, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 28, 182(1988)
2. F.J. Medellin-Rodriguez and P.J. Phillips, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 30, 860(1990)
3. D.J. Willats, *SAMPE J.*, Sep./Oct., 6 (1984)
4. A. Lustiger, *SAMPE J.*, Sep./Oct., 13 (1984)
5. T. Linch, *SAMPE J.*, Jan./Feb., 17(1989)
6. A.J. Kinloch and C.M. Taig, *J. Adhesion*, Vol. 21, 291(1987)
7. R.J. Crawford and Y. Tam, *J. Matl. Sci.*, Vol. 16, 3275(1981)
8. V.K. Stokes, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 28, 998 (1988)
9. N.E. Rouse, *Machine Design*, April, 72 (1985)
10. D.B. Kline and R.P. Wool, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 28, 52(1988)
11. R.P. Wool and K.M. O'Connor, *J. Polym. Sci. : Polym. Letters Ed.*, Vol. 20, 7(1982)
12. P.G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, Vol. 55, 572(1971)
13. Y.H. Kim and R.P. Wool, *Macromolecules*, Vol. 16, 1115(1983)
14. S. Prager and M. Tirrel, *J. Chem. Phys.* Vol. 75(10), 5194 (1981)
15. K. Jud, H.H. Kausch, and J.G. Williams, *J. Matls. Sci.*, Vol. 16, 204(1981)
16. H.H. Kausch, "Polymer Fracture", 2nd Ed., Springer-Verlag, (1987)
17. R.P. Wool and K.M. O'Connor, *J. Appl. Phys.*, Vol. 52, 5953(1981)

18. W.L. McCabe, J.C. Smith, and P. Harriott, "Unit Operations of Chemical Engineering" 5th Ed., Ch. 21, McGraw-Hill, (1993)
19. J.M. McKelvey, "Polymer processing", Ch. 2, John Wiley and Sons Inc., (1962)