

## 열가소성 방향족 폴리머의 결정화 특성에 대한 연구

박동철\* · 박창욱\*\* · 신도훈\* · 김윤해\*\*†

## A Study on Crystallization of Thermoplastic Aromatic Polymer

Dong-Cheol Park\*, Chang-Wook Park\*\*, Do-Hoon Shin\*, Yun-Hae Kim\*\*†

**ABSTRACT:** Thermoplastic composite has been limitedly used in high performance aerospace industry due to relatively low mechanical properties even though it has various advantages. But, thermoplastic aromatic polymer composite has recently been researched and utilized much. In this study, PEEK and PPS neat resin film as representative thermoplastic aromatic polymer were processed through continuous heating, cooling and reheating cycle. Property change such as glass transition temperature and melting temperature were identified and crystallinity variation by different cooling rate were evaluated. In the first (heating) run, polymer specimens were kept for 5 minutes at higher temperature than melting point to remove previous thermal history, and crystallization reaction was controlled by adjusting cooling rate to 2, 5, 10, 20 and 40°C/minute in the second (cooling) run. In the third (heating) run, specimen crystallinity were verified by measuring the melting enthalpy. The initial specimens containing high portion of amorphous structure exhibited cold crystallization and clear glass transition in the first run whereas they did not show in the third run due to the increase of crystalline structure portion. As cooling rate decreases through the second cooling run, the crystallinity of the specimen increased. PEEK polymer had 21.9~39.3% crystallinity depending on cooling rate change whereas PPS polymer showed 29.1~31.2%.

**초 록:** 열가소성 복합재료는 다양한 장점에도 불구하고 기계적 특성이 낮아 고성능 항공산업 분야에서는 제한적으로 사용되어 왔으나 최근 열가소성 방향족 폴리머 복합재들이 많이 연구/활용되고 있다. 본 연구에서는 대표적인 열가소성 방향족 폴리머인 PEEK와 PPS Neat 수지 필름을 DSC 기기를 이용하여 가열, 냉각 및 재 가열 사이클을 연속적으로 수행하여 유리전이온도 및 용융온도 등의 특성변화를 확인하고 냉각속도에 따른 결정화도(Crystallinity)의 차이를 평가하였다. 1차 가열단계에서 각 폴리머의 용융온도보다 높은 온도에 5분간 유지시켜 이전 열이력을 제거하였고 2차 냉각단계에서 냉각속도를 분당 2, 5, 10, 20 및 40°C로 조절/적용함으로써 결정화반응을 제어하였으며, 3차 가열단계에서 재가열하여 용융엔탈피를 측정함으로써 결정화도 차이를 확인하였다. 높은 비정질 영역을 가진 시편의 첫 번째 가열시 냉각결정화 현상이 일어나고 뚜렷한 유리상 전이구역을 확인할 수 있었던 반면에 결정질 영역이 증가된 재가열시에는 냉각결정화 현상이 일어나지 않고 상대적으로 유리상 전이구역이 약해지는 것을 확인하였다. 2차 냉각단계에서 냉각속도가 느려짐에 따라 결정화도가 높아졌는데 PEEK의 경우 냉각속도의 차이에 따라 21.9~39.3% 결정화도를 보였으며, PPS는 29.1~31.2% 결정화도 차이를 얻을 수 있었다.

**Key Words:** 열가소성 복합재료(Thermoplastic composites), 결정화도(Crystallinity), 냉각속도(Cooling rate), PEEK(Poly Ether Ether Ketone), PPS(Poly Phenylene Sulphide)

Received 9 April 2018, received in revised form 23 April 2018, accepted 27 April 2018

\*Tech Center, Korean Air

\*\*Department of Mechanical Engineering, Korea Maritime and Ocen University

\*\*†Department of Mechanical Engineering, Korea Maritime and Ocen University, Corresponding author (E-mail: [yunheak@kmou.ac.kr](mailto:yunheak@kmou.ac.kr))

## 1. 서 론

복합재료는 우수한 특성 및 경량화 장점으로 인하여 항공, 자동차, 해양선박과 같은 운송 수단 및 건축, 전자 등의 다양한 산업에서 폭넓게 사용되고 있으며 적용 범위가 널리 확대되고 있다. 특히, 항공 산업은 고성능 복합재가 요구되는 하이엔드 시장으로서 Epoxy로 대표되는 열경화성(Thermoset) 수지가 그 사용량의 대부분을 차지하고 있다. 우수한 물성, 낮은 점도에 따른 탁월한 함침성 등의 장점을 가진 열경화성 수지는 상대적으로 긴 경화시간이 요구되고, 원자재의 보관 및 취급이 까다로운 점 등의 제약을 가지고 있는데 최근에는 이러한 한계를 극복하기 위하여 열가소성(Thermoplastic) 수지에 대한 관심과 이용이 증대되고 있다.

열가소성 수지는 상대적으로 쉽게 성형이 가능하고 재사용을 할 수 있으며 원자재의 보관 및 취급이 용이한 장점 등을 가지고 있지만 항공용으로 사용되기에는 기계적 특성이 낮아 제한적으로 사용되어 왔었으나 슈퍼 플라스틱이라 불리는 High Performance Thermoplastic을 중심으로 많은 연구개발과 함께 그 적용 사례들이 점차적으로 증가하고 있다. 특히, High Performance Thermoplastic에는 분자 결합구조가 견고하고 안정적인 방향족 고리(Aromatic Ring)를 가지고 있는 Thermoplastic Aromatic Polymer Composite들이 주로 활용되고 있으며 대표적인 예로는 PPS(Poly Phenylene Sulfide), PEEK(Poly Ether Ether Ketone), PEKK(Poly Ether Ketone Ketone) 등이 있다[1-3].

고분자내의 결정은 개별 분자들이 규칙적으로 배열되어 있는지에 따라 결정질과 비결정질(불규칙적으로 배열되어 있는)로 구분될 수 있는데, 이러한 열가소성 방향족 폴리머 복합재료들은 부분적으로 결정구조(Crystalline structure)를 구성하고 있어 반결정 구조(Semi-crystalline)라 불리며 이러한 결정구조의 형태와 정도에 따라 재료의 물리적, 기계적 특성에 큰 차이를 가진다. 결정구조는 분자량과 같은 재료 자체가 가진 고유 특성의 영향을 받을 뿐 아니라 냉각 속도와 같이 처리공정 인자에 따라 크게 영향을 받으므로

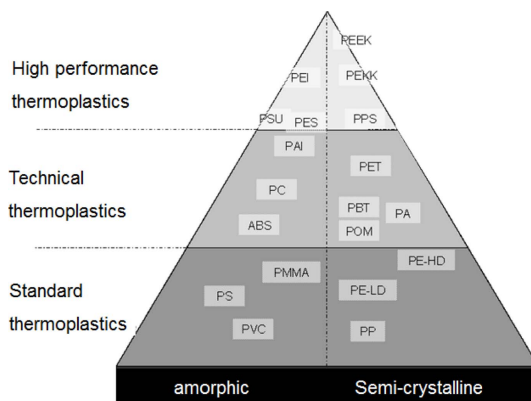
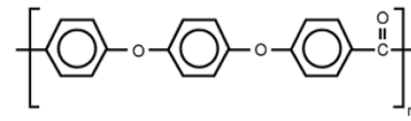
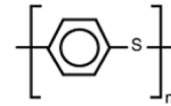


Fig. 1. Classification of thermoplastic polymer



Poly Ether Ether Ketone, PEEK



Poly Phenylene Sulfide, PPS

Fig. 2. Chemical structure of thermoplastic

이를 고분자재료의 열처리(Heat Treatment)라고 표현하기도 한다[4,5].

본 연구에서는 반결정성 열가소성 방향족 폴리머 소재인 PEEK 및 PPS에 대하여 반복적인 가열/냉각/재가열 사이클에 따른 유리전이온도 및 용융 온도 등의 특성을 확인하고 냉각속도에 따른 결정화도의 차이를 평가하고자 하였다[6-8].

## 2. 실험

### 2.1 재료

본 실험에서는 PEEK 및 PPS의 순수 수지 필름을 사용하였으며, 그 종류는 다음과 같다.

- PEEK (VESTAKEEP 0FH90, Evonik)
- PPS (LITE-P, LIPP-TERLER GmbH)

### 2.2 실험 방법

본 연구에서는 PEEK와 PPS 수지를 DSC 기기를 이용하여 가열, 냉각 및 재가열 사이클을 연속적으로 수행하였으며 시료별로 냉각 사이클에서의 냉각속도를 조절하였다. 냉각속도 차이를 통해 고분자 내의 결정질 영역과 비결정질 영역 구성의 차이가 발생하고 이는 고분자 재료들이 물리적 상태의 변화가 일어나거나 화학적으로 반응이 일어날 때 흡수되거나 방출되는 열을 측정함으로써 위의 사이클 속에서 고분자에서 나타나는 엔탈피의 변화를 통해 결정상 및 특성 변화에 대한 영향성을 확인하고자 하였다.

엔탈피 변화량은 아래와 같이 흡수되거나 방출된 열량으로 표현될 수 있으며 J(Joule)/kg 또는 J/g의 단위가 사용된다.

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{dT} dT \quad (1)$$

이 실험에 사용된 가열, 냉각 및 재가열 사이클을 Fig. 3, 4에서 나타내었다. 1차 가열(1<sup>st</sup> Run: Heat-up) 단계에서는 분당 20°C 속도로 시료를 가열하는데 각 폴리머의 용융온도보다 20~30°C 높은 온도(PEEK: 380°C, PPS: 320°C)까지

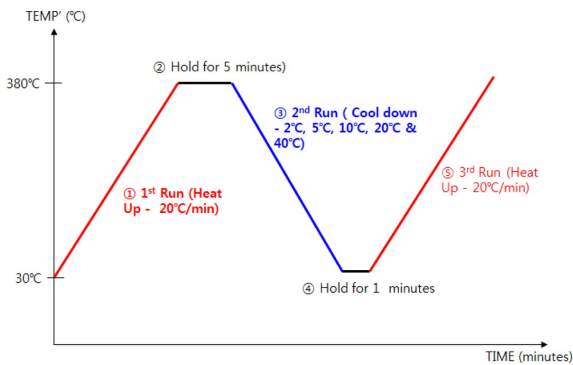


Fig. 3. Thermal cycle for PEEK specimen

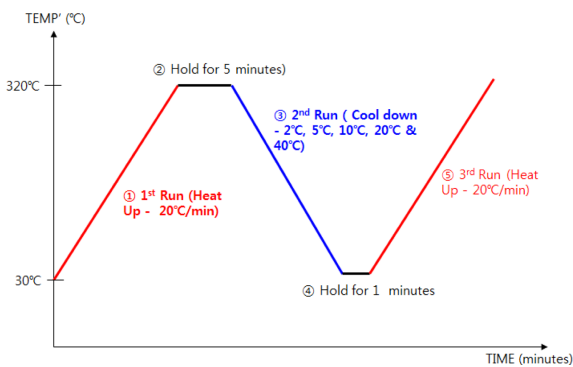


Fig. 4. Thermal cycle for PPS specimen

상승시킨 후 5분간 유지시킴으로서 이전 공정에서의 열 이력(Thermal History)을 제거하였다.

2차 냉각(2<sup>nd</sup> Run : Cool-down) 단계에서 냉각속도를 분당 2, 5, 10, 20 및 40°C의 5가지로 조절하여 적용하였으며, 마지막 3차 가열(3<sup>rd</sup> Run : Heat-up) 단계에서 시료를 다시 분당 20°C 속도로 재가열하여 용융엔탈피를 측정함으로써 앞선 냉각속도의 차이에 따른 폴리머 조직 결정상 정도(결정화도)의 차이를 확인하였다.

고분자 전체에 대한 결정부분의 무게 비율로 나타낼 수 있는 결정화도는 용해열의 측정을 통한 방법으로 구할 수 있으며 아래 식을 사용하였다.

$$X_c(\%) = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc}) \times 100}{\Delta H_{f100}} \quad (2)$$

여기에서  $X_c$ 는 고분자 재료의 결정화도를 의미하고  $\Delta H_m$ 는 용융 엔탈피를,  $\Delta H_{cc}$ 는 냉각 결정화 엔탈피,  $\Delta H_{f100}$ 는 이론적인 100% 결정화의 용해열을 의미한다. 100% 결정화의 이론적 용해열은 130 J/g (PEEK)와 150.4 J/g (PPS)이 사용되었다[9-11].

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 PEEK

Fig. 5는 DSC 기기를 이용하여 PEEK 시편을 가열, 냉각 및

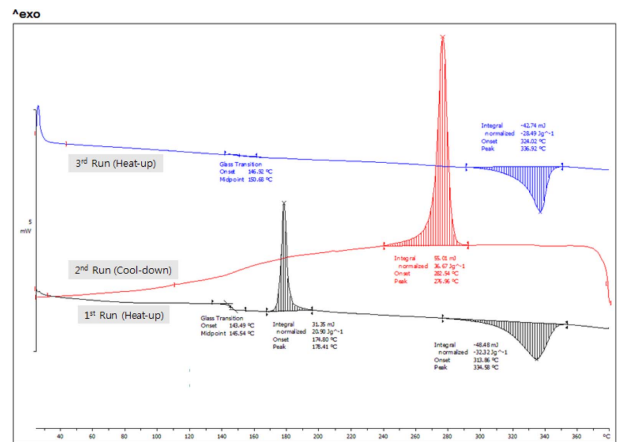


Fig. 5. DSC data for PEEK specimen with cooling rate - 40°C/min

Table 1. 1<sup>st</sup> Run (Heat-up) result for PEEK specimen

Samples	Tg (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	Tm (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	Crystallinity (%)
1	145.7	24.4	334.9	37.5	10.0
2	145.9	20.9	334.6	30.9	7.7
3	145.7	20.9	334.3	30.6	7.5
4	145.7	25.9	333.2	41.8	12.3
5	145.5	20.9	334.6	32.3	8.8

재가열 처리를 한 결과이다. 결정화 반응에서는 발열 피크(Exothermic peak), 용융 반응에서는 흡열피크(Endothermic peak)가 잘 나타나고 있음을 볼 수 있다. 1차 가열 단계에서는 시편으로 제작사에서 만들어진 초기 원재료 형태의 PEEK 수지필름을 사용하였기에 높은 비정질영역을 가지므로 냉각 결정화(Cold Crystallization) 피크가 생성됨을 볼 수 있으며 상변화에 따른 유리전이온도(Tg)가 뚜렷히 나타남을 확인할 수 있다[12,13].

2차 냉각 단계에서 냉각과정 시 결정화 반응을 거쳐 결정질 영역이 증가됨에 따라 3차 재가열에서는 냉각 결정화 피크가 발생하지 않으며 유리전이온도가 희미하게 나타나 측정하기가 어렵다.

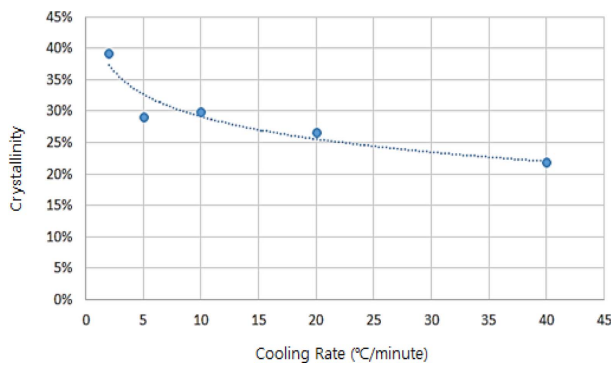
1차 가열의 결과를 Table 1에 정리하였다. 145.5~145.9°C의 일정한 범위의 유리전이온도를 가지는 것을 볼 수 있으며 특정 온도에서 냉각결정화가 이루어지는 것을 확인하였다. 그리고 333~334°C에서 용융 온도가 나타났으며 식 (2)를 통해서 약 8~12% 정도의 결정화도를 가지는 것을 확인하였다.

2차 냉각과정에서 시편별로 냉각속도를 분당 2, 5, 10, 20 및 40°C로 조절하여 적용한 후 3차 가열 단계에서 재가열하여 측정한 결과를 Table 2에 정리하였다.

2차 냉각 단계에서 시편별로 냉각속도를 달리 적용함에 따라 후속 3차 가열 과정을 통해서 유리전이온도, 용융온

**Table 2.** 3<sup>rd</sup> Run (Heat-up) result for PEEK specimen

Cool Rate (°C/minute)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	Crystallinity (%)
2	152.5	340.3	51.1	39.3
5	153.7	339.9	37.9	29.1
10	152.1	338.9	38.8	29.9
20	149.2	337.9	34.6	26.6
40	150.7	336.9	28.5	21.9

**Fig. 6.** Crystallization versus cooling rate for PEEK specimen

도 및 용융 엔탈피의 차이가 발생함을 확인할 수 있었다.

유리전이온도의 경우 1차 가열 단계에서 145.7°C의 평균 값을 보인 반면 3차 가열 단계에서는 151.6°C로 상승함을 볼 수 있는데 이는 2차 단계의 냉각과정을 통해 결정질 영역이 증가됨에 따라 규칙적 배열과 견고한 결합구조를 가진 결정질 영역이 유리상 전이가 일어나는 것을 방해함으로써 전이가 일어나기 위해서는 보다 많은 에너지가 요구되기 때문으로 판단된다.

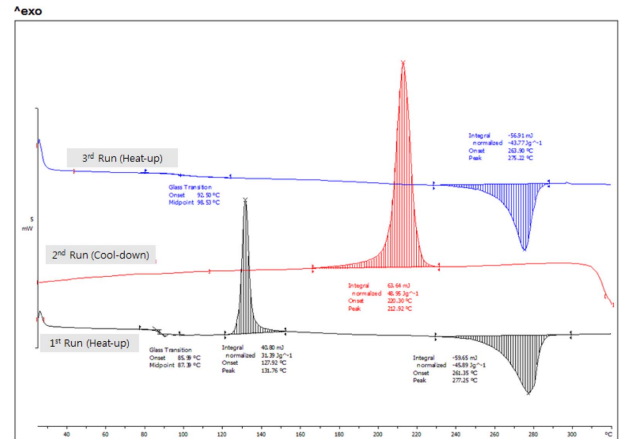
결정화도는 분당 40°C의 냉각속도가 적용된 시편에서는 21.9%를 보인 반면에 분당 2°C의 매우 느린 냉각이 적용된 시편에서는 39.8%의 결정화도가 나타나 냉각속도가 느려짐에 따라 결정질 영역이 점점 더 증가하여 결정화도가 높아짐을 확인하였다.

더불어 냉각속도에 따라 시료의 용융온도가 달라짐을 확인할 수 있었는데, 분당 40°C의 냉각속도에서는 336.9°C의 용융온도를 분당 2°C 냉각속도가 적용된 시편은 340.3°C로 보다 높은 용융온도를 보이는데 평균적으로 약 4.5°C 증가됨을 보였다.

이는 비정질 영역보다 결정질 영역에서 고분자 사슬이 더 조밀하게 밀집되어 있으며 또한 결정 내에서 고분자 사슬들이 상대적으로 긴 거리에 걸쳐 밀접하고 규칙적으로 배열되어 있기 때문에 그들을 서로 잡아주는 결합력이 비정질영역에 비하여 더 크기 때문으로 생각된다.

### 3.2 PPS

PPS 시편의 경우도 앞선 PEEK와 동일한 과정을 반복하

**Fig. 7.** DSC data for PPS specimen with cooling rate -40°C/min

였는데 DSC를 이용한 가열, 냉각 및 재가열 처리에 대한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 마찬가지로 결정화 반응에서는 발열 피크(Exothermic peak), 용융 반응에서는 흡열피크(Endothermic peak)가 잘 나타나고 있음을 볼 수 있다. 시편으로 제작사에서 만들어진 초기 원재료 형태의 PPS 수지 필름을 사용하였기에 높은 비정질 영역을 가지므로 1차 가열 단계에서는 냉각 결정화(Cold Crystallization) 피크가 생성됨을 볼 수 있으며 유리전이온도(T<sub>g</sub>)가 뚜렷하게 나타남을 확인할 수 있다.

2차 단계에서 냉각과정 시 결정화 반응을 거쳐 결정질 영역이 증가됨에 따라 3차 가열 단계에서는 냉각 결정화 피크가 발생하지 않았으며 상대적으로 유리전이온도가 약하게 나타났다.

1차 가열단계의 결과를 Table 3에 정리하였다. 일정한 값의 유리전이온도를 가지는 것을 볼 수 있으며 제작사에서 생산된 초기 원재료 상태에서는 약 7~11% 정도의 결정화도를 가지는 것을 확인하였다.

2차 냉각 단계에서 냉각속도를 조절하여 적용한 후 3차 가열단계에서 재 가열하여 측정한 결과를 Table 4에 정리하였다.

분당 40°C의 냉각속도가 적용된 경우 29.1%의 결정화도를 보인 반면에 분당 2°C의 매우 느린 냉각이 적용된 시료에서는 31.2%의 결정화도가 나타나 냉각속도가 느려짐에 따라 결정화도가 조금씩 높아짐을 확인하였다.

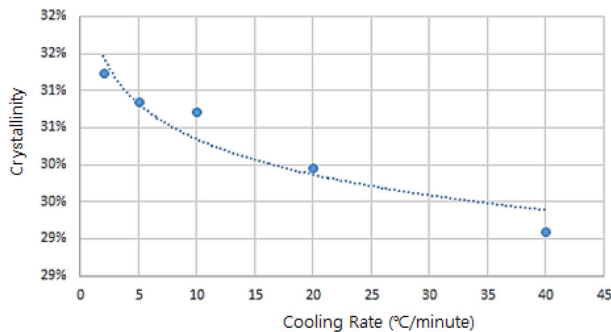
**Table 3.** 1<sup>st</sup> Run (Heat-up) result for PPS specimen

Samples	T <sub>g</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	Crystallinity (%)
1	88.0	25.9	277.8	42.4	10.9
2	87.6	27.0	277.3	38.8	7.8
3	87.1	29.9	277.2	45.8	10.6
4	86.7	26.5	277.9	43.6	11.3
5	87.4	31.4	277.3	45.9	9.6



**Table 4.** 3<sup>rd</sup> Run (Heat-up) result for PEEK specimen

Cool Rate (°C/minute)	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	Crystallinity (%)
2	97.6	279.8	47.0	31.2
5	103.0	278.6	46.4	30.9
10	95.4	276.9	46.2	30.7
20	99.6	276.6	45.1	30.0
40	98.5	275.2	43.8	29.1

**Fig. 8.** Crystallization versus Cooling rate for PPS specimen

더불어 냉각속도에 따라 시편의 용융온도가 달라짐을 확인할 수 있었는데, 분당 40°C의 냉각속도에서는 275.2°C의 용융온도를 분당 2°C 냉각속도가 적용된 시료는 279.8°C로 보다 높은 용융온도를 보였다.

이 또한 반결정질 구조(Semi-crystalline structure)에서 냉각 시 냉각속도 차이에 의해 결정질 영역의 비중이 증가됨에 따라 발생된 것으로 결정질 영역의 견고한 배열구조로 인해 용융이 이루어지기 위해서는 더 많은 에너지가 필요하기 때문으로 예상된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 대표적인 열가소성 방향족 폴리머인 PEEK 및 PPS Neat film 시편을 DSC 기기를 사용하여 가열, 냉각 및 재가열 처리를 수행하였고, 냉각 과정 중 냉각속도 차이에 따른 용융 엔탈피 변화를 확인하였다. 결정질 영역 변화에 따라 유리전이온도, 용융 온도 및 결정화도의 차이를 확인하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 시편의 가열, 냉각 및 재가열 처리를 통해 높은 비정질 영역을 가진 초기 시편의 첫 번째 가열시 냉각결정화현상이 일어나고 뚜렷한 유리상 전이 구역을 확인할 수 있었던 반면에 결정질영역이 증가된 냉각처리 후 재가열시에는 냉각결정화 현상이 일어나지 않고 상대적으로 유리상 전이 구역의 구분이 희미해진다.

2) 냉각처리 시 냉각속도가 느려짐에 따라 결정화가 이루어지기 위한 시간을 더 가질 수 있어 결정질 영역이 증가하며 이는 재가열시 결정질 영역이 용해되는데 더 많은 열

량이 필요하므로 용융 엔탈피가 증가하고 더 높은 결정화도로 나타났다.

3) 냉각속도 차이에 따라 나타난 결정화도 변화와 함께 용융온도 변화가 일어나는데 결정화도가 높아짐에 따라 용융온도가 증가됨을 확인할 수 있었으며 이는 결정질 영역이 증가됨에 따라 결정질의 조밀하고 견고한 배열구조로 인해 용융을 위해 더 많은 에너지 요구되기 때문으로 사료된다.

#### 후 기

본 연구는 중소벤처기업부(&창업진흥원)의 2017년 아이디어팩토리 지원으로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

#### REFERENCES

- Jerome PORA, "Composite Materials in the Airbus A380 - From History to Future -", *Proceeding of the 13 International Committee on Composite Materials*, Beijing, China, 2001.
- Offringa, A.R., "Thermoplastic Composites in Aerospace-proven Through Cost-effective Processing", *Proceeding of the 41th International Conference on Automated Composites (ICAC)*, Nottingham, UK, 6-7 September, 1995.
- Campbell, F.C., "Manufacturing Processes for Advanced Composites", Elsevier Ltd, Oxford UK, 2004.
- Frederic Neil Cogswell, "Thermoplastic Aromatic Polymer Composites", Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford UK, 1992.
- Ayman A. Aly, "Heat Treatment of Polymers: A Review", *International Journal of Materials Chemistry and Physics*, Vol. 1, No. 2, 2015, pp. 132-140.
- "Plastics - Differential Scanning Calorimetry (DSC) Part 1: General Principles", EN ISO 11357-1, 1997.
- "Plastics - Differential Scanning Calorimetry (DSC) Part 2: Determination of Glass Transition Temperature", EN ISO 11357-2, 1999.
- "Plastics - Differential Scanning Calorimetry (DSC) Part 3: Determination of Temperature and Enthalpy of Melting and Crystallization", EN ISO 11357-3, 1999.
- Baek, Y.M., Shin, P.S., Kim, J.H., Park, H.S., Kwon, D.J., and Park, J.M., "Comparison of Mechanical and Interfacial Properties of Carbon Fiber Reinforced Recycled PET Composites with Thermoforming Temperature and Time", *Journal of the Korean society for Composite Materials*, Vol. 30, No. 3, 2017, pp. 175-180.
- Luke Harris, *A Study of the Crystallisation Kinetics in PEEK and PEEK Composites*, Ph D Thesis, University of Birmingham, 2011.
- Blond, D., Vieille, B., Gomina, M., and Taleb, L., "Correlation between Physical Properties, Microstructure and Thermo-mechanical Behavior of PPS-based Composites Processed by Stamping", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 33, No. 17, 2014, pp. 1656-1668.

12. Lizundia, E., Petisco, S., and Sarasua, J.-R., "Phase-structure and Mechanical Properties of Isothermally Melt- and Cold-crystallized Poly(L-lactide)", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 17, 2013, pp. 242-251.
13. Li, Y., Fu, H., and Han, Z., "Simulation of Non-isothermal Crystallization Kinetics of Thermoplastics During Fiber Placement Process", *Polymers and Polymer Composites*, Vol. 20, No. 1, 2012, pp. 145-150.