

論文

무정형 Polyetheretherketone (PEEK) 필름의 저온 Bonding

박찬현* · 조범래** · J. L. Kardos***

Low Temperature Bonding of Amorphous Polyetheretherketone (PEEK) Film

Chan Hun Park* · Bum Rae Cho** · J. L. Kardos***

ABSTRACT

Amorphous polyetheretherketone(PEEK) films were bonded in the mould for 3.5 and 17 hours at various temperatures from glass transition temperature (T_g) to cold crystallization temperature. The shear strength of bonded films was measured by Instron, the density and crystallinity of debonded films were determined by the density gradient technique and the thermal analysis of debonded film was carried out by DSC.

The best results were obtained at 150, 152°C and 148, 150°C, a little higher than T_g (143°C) of the amorphous PEEK film, for 3.5 and 17 hours bondings, respectively. That is, in those cases, the crystallization was not developed and the shear strength was relatively great.

The shear strength was increased with the bonding pressure.

초 록

무정형 polyetheretherketone(PEEK) 필름을 T_g 에서 cold crystallization 온도 사이의 여러 온도에서 3.5 및 17시간동안 각각 bonding시켰다. 이 bonded film에 대한 shear strength를 Instron으로 측정하였으며, debond된 시편의 밀도를 밀도구배관법으로 측정하여 결정화도를 계산하였고, DSC로 열분석을 실시한 후, bonding온도와 shear strength를 중심으로 고찰하였다.

* 정회원, 동아대학교 의류학과

** Material Research Laboratory, Washington University (St. Louis),

*** Department of Chemical Engineering, Washington University (St. Louis)

Bonding 온도가 T_g (143°C)보다 조금 높을 경우에 가장 좋은 결과를 얻었다. 즉, 3.5시간 bonding의 경우 150 및 152°C에서, 17시간 bonding의 경우 148 및 150°C에서 결정화가 초래되지 않았으며, shear strength도 큰 값을 나타내었다. 한편, shear strength는 bonding시의 압력에 비례하는 경향을 나타내었다.

1. 서 론

열가소성수지(thermoplastic resins)를 섬유강화 복합재료의 matrix수지로 사용할 경우, 열경화성(thermosetting resins)수지에 비하여, 내용제성(solvent resistance)이 좋지 못하고, 고온에서 강도(strength) 및 stiffness를 유지할 수 없는 등 결점을 지니고 있다[1, 2].

그러나 최근 소개된 선진열가소성수지(advanced thermoplastic resins)는 내열성, 내용제성이 우수하며, 열경화성수지에 비하여, 내손상(damage tolerance)이 우수할 뿐만 아니라, 흡습성이 적고, 열가소성을 이용한 새로운 제조방법으로 제조경비를 절감할 수 있는 등 여러가지 이점을 지니고 있다[3~8].

그럼에도 불구하고 열가소성수지가 열경화성수지에 비하여 현재 널리 사용되지 못하는 것은, 이용가능한 데이터의 부족, 제조방법의 현격한 차이에 의한 제조기술의 미숙 등에 기인된다[9]. 그리하여 열가소성수지와 그 복합재료에 적합한 새로운 제조방법이 현재 연구중에 있으며[10~14], 그 가운데 열가소성 플라스틱 부품의 bonding(joining)에 관한 연구가 중요한 봇을 차지하여, 이에 관한 연구가 다수 진행되고 있다[15~26].

그러나 최근 소개된 polyetheretherketone(PEEK)과 그 복합재료의 bonding에 관한 연구는 희소하며[27~32] 특히, 무정형 PEEK와 그 복합재료에 대한 2차 전이온도(T_g) 부근에서의 processing 가능성(processability)이 제기되고 있다[33, 34].

따라서 본 연구에서는 PEEK와 그 복합재료의 matrix수지가 무정형인 경우, 2차 전이온도(T_g) 부근에서 processing이 가능하므로, 무정형 PEEK 필름을 2차 전이온도(T_g)에서 cold crystallization이 일어나지 않는 온도 범위 내에서 bonding시켜, bonding시의 온도변화에 따른 shear strength의 변화와

시편의 결정화도를 측정하여, 결정화도와 shear strength와의 관계를 규명하고, bonding시 압력변화에 따른 shear strength의 변화를 조사하여, 2차 전이온도(T_g)에서 cold crystallization온도 아래의 결정화가 일어나지 않는 온도 범위 내에서 surface molecular mobility가 최대가 되는 온도 범위를 찾아내어, 무정형 PEEK의 저온 bonding에 대한 자료로 활용코자 한다.

2. 실험 험

2-1. 실험장치 및 재료

2-1-1. Mould의 제작

무정형 PEEK필름을 bonding시키기 위하여, 전체크기 약 $20 \times 10 \times 4\text{cm}$ 의 mould를 제작하였다. 이 mould는 상판(upper plate)과 하판(lower plate)으로 구성되어 있으며, 상·하판에 각각 두 개의 cartridge heater와 각각 1개의 thermocouple을 상·하판의 접촉면 가까운 곳에 길이 방향으로 구멍을 뚫어 장치하고, 자동온도조절장치(automatic temperature controller)에 연결하여 일정온도로 유지시켰다.

2-1-2. 시편의 제작

무정형 PEEK필름(Stabar K200, 두께 0.292mm, ICI)을 이용하여 Double Lap Shear Joint Method(ASTM D 3165)을 변형시킨 방법으로 그 bonding 모형은 Fig. 1과 같다. Bonding시키기 전 시편과 mould의 내부는 메탄올로 cleaning하여 사용하였다.

T_g 바로 위에서의 온도 변화에 따른 shear strength를 알아보기 위하여 압력을 19.7kg/cm^2 로, bonding시간을 17hr로 고정시키고, 온도를 145, 148, 150, 152, 156, 160°C로 변화시켜 bonding

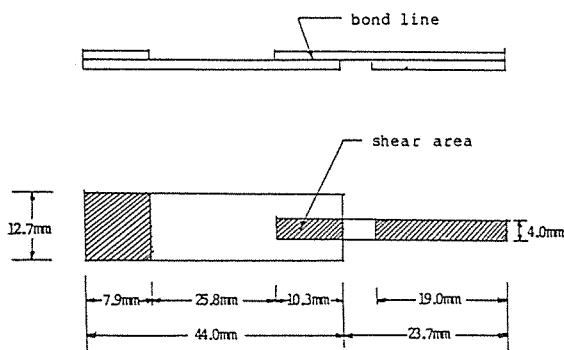


Fig. 1. Form and dimension of test specimen.

시켰다.

압력변화에 따른 shear strength를 알아보기 위하여, 온도를 148°C로, bonding시간을 17hr로 고정시키고, 압력을 7.7, 12.0, 19.7, 26.0kg/cm²로 변화시켜 bonding시켰다. 이때 압력은 mould 위에 일정한 무게를 가하여, 시편의 압력작용 면적으로 계산하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. Shear strength의 측정

Instron을 이용하여 full scale:20kg, crosshead speed:1mm/min, chart speed:100mm/min의 조건으로 bond 파괴시의 하중을 측정하여 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{shear strength} = \frac{\text{maximum load}}{\text{bond area}}$$

2-2-2. 결정화도의 측정

질산칼슘(Ca(NO₃)₂) 수용액을 이용하여, 밀도구매관법에 의해 bonding된 시편(shear strength측정 후)의 밀도를 측정하여, 결정화도를 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$X_c = \frac{\rho - \rho_{nx}}{\rho_x - \rho_{nx}} \times 100$$

여기서, X_c: 결정화도(%)

ρ_x : 결정부분의 밀도

ρ_{nx} : 비결정부분의 밀도

ρ : 측정한 시료의 밀도

이때, 결정 및 비결정의 밀도는 Dawson 등[35]이 PEEK의 X-ray 연구에서 구한 $\rho_x = 1.4006 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{nx} = 1.2626 \text{ g/cm}^3$ 의 값을 이용하였다.

2-2-3. 열분석

Differential Scanning Calorimetry (DSC-4, Perkin Elmer, USA)을 이용하여 bond된 시편(shear strength 측정 후)을 열분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Reptation theory[36]는 polymer chain의 운동이 tube와 같은 공간내에서 제한을 받으며, 이 tube는 인접 polymer chain들에 의한 운동제한을 개념적으로 나타낸 것이다.

Reptation theory로부터 유도된 polymer healing (crack healing)[37~41]은 polymer-polymer 계면에서 polymer chain의 diffusion에 기인된다.

Kim과 Wool[37]은 polymer-polymer 계면에서의 diffusion을 설명하기 위해 minor chain의 개념을 도입하여, 동일한 두개의 polymer가 2차전이온도 (Tg) 위의 온도에서 접촉(contact)이 잘 이루어지면, 계면은 점차 사라지고, 계면에서 기계적인 강도 (strength)가 생겨 polymer healing이 이루어진다고 하였다. 또한 polymer healing은 1) surface rearrangement, 2) surface approach, 3) wetting, 4) diffusion, 5) randomization의 5단계로 이루어지며, wetting과 diffusion이 가장 중요한 단계라고 하였다.

3-1. 무정형 PEEK필름의 분석

무정형 PEEK필름(Stabar K200, ICI)을 열분석하여 얻은 DSC thermogram을 Fig. 2에 나타내었으며, 여기서 얻은 결과와 밀도구매관법에 의해 얻은 결과를 모두 Table 1에 나타내었다.

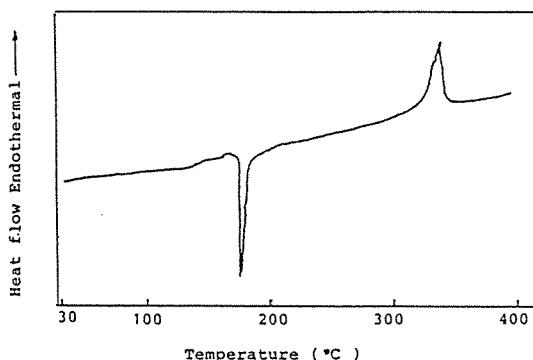


Fig. 2. DSC scan at 20°C/min for amorphous PEEK film.

Fig. 2에서 보면, 2차전이온도(T_g)에 해당하는 endothermic 변위가 143°C에서 나타났으며, 179°C에서 exothermic(cold) crystallization peak를 볼 수 있고, melting endothermic peak는 339°C에서 나타났다. 밀도구배법에 의한 밀도는 1.2640 g/cm^3 결정화도는 1.04%였다.

Table 1. Characterization of amorphous PEEK film.

Glass transition temperature(°C)	143
Cold crystallization temperature(°C)	179
Melting point(°C)	339
Density (g/cm^3)	1.2640
Crystallinity(%)	1.04

3-2. Bonding된 시편의 분석

Fig. 3은 bonding시간을 3.5시간, 17시간 유지했을 때, T_g 바로 위에서의 bonding온도변화에 따른 shear strength를 4회 측정, 그 평균치를 나타내었다.

Fig. 3에서 보면, bonding시간 3.5시간의 경우, 150, 152°C에서 shear strength가 큰값을 나타내었으나, 그 이후의 온도에서는 shear strength가 급격히 감소되었다. 이것은 150, 152°C에서는 필름과 필름 계면에서 접촉(contact)이 좋아 wetting이 잘

이루어지고, surface molecular mobility가 커서 polymer chain의 diffusion이 쉽게 일어나나지만[37]

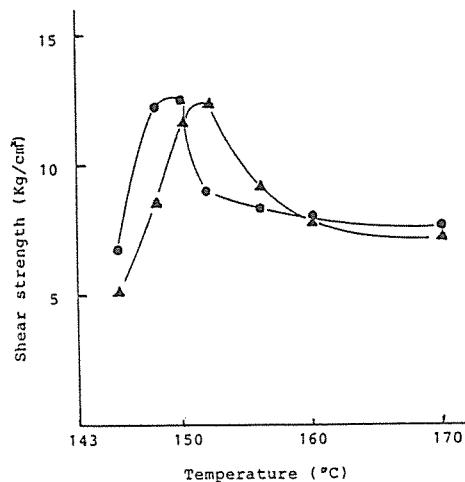


Fig. 3. Effect of temperature on shear strength of bonded PEEK film for 3.5 hours (▲) and 17 hours (●) under the pressure of $19.7\text{ kg}/\text{cm}^2$.

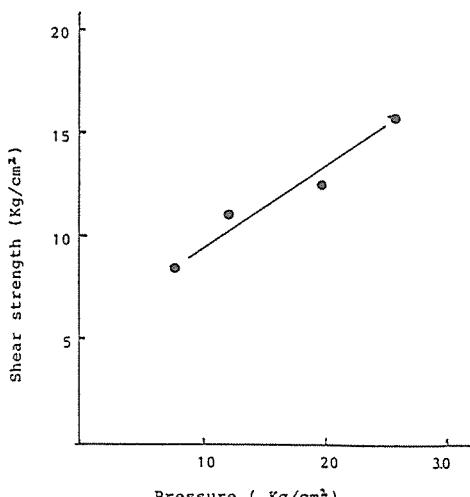


Fig. 4. Effect of applied pressure on shear strength of bonded PEEK film at 148°C for 17 hours.

-40], 그 이후의 온도에서는 결정화가 초래되어 필름계면에서 polymer chain의 diffusion이 일어나기 어렵기 때문으로 생각된다.

Bonding시간 17시간의 경우, 148, 150°C에서 shear strength가 큰 값을 나타내었으며, 때로는 시편이 늘어나 (elongation) 더 이상의 shear stress의 측정이 곤란하여, 이때의 shear stress로 shear strength를 계산하였으며, 그 이후의 온도에서 그 값이 급격히 감소하는데 이것은 148, 150°C에서 필름계면에서의 polymer chain의 diffusion 효과가 크기 때문으로 생각된다. 또한 3.5시간 bonding시 152°C에서 shear strength가 큰 값을 나타내었으나 17시간의 경우 152°C에서 shear strength가 급격히 저하된 것은 bonding 시간의 영향을 받는 것으로 생각된다.

Fig.4는 148°C에서 17시간 bonding시킬 때, 시편에 가한 압력변화에 따른 shear strength의 변화를 나타내었다. 압력이 증가함에 따라 shear strength도 증가되었다. 이것은 압력이 증가함에 따라 필름과 필름계면에서의 접촉(contact)이 좋아 instantaneous wetting이 쉽게 이루어져 polymer chain의 diffusion이 잘 일어난 것으로 생각된다. 그러나 압력이 증가함에 따라 필름계면에서의 polymer chain의 운동이 제한을 다소 받을 것으로 생각된다.

Table 2는 bonding된 PEEK필름에 대하여 shear strength 측정후, bonding온도변화에 따른 결정화도의 변화를 알아보기 위하여 질산칼슘 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)

수용액을 이용하여 밀도구배관법(Density Gradient Column)에 의하여 측정한 밀도와 결정화도를 나타내었다.

Table 2에서 보면, 3.5시간 bonding시킬 때 152°C까지는 온도가 증가함에 따른 결정화도의 증가가 아주 적었으나, 156°C에서 결정화도가 급격히 증가하여, 그 이후의 온도에서 결정화도가 계속 증가되었다. 이 현상은 Fig.3에서 3.5시간 bonding시킬 때 bonding온도 150, 152°C에서 shear strength가 큰 값을 나타내고, 156°C에서 shear strength가 급격히 떨어지는 것과 잘 일치하고 있다. 즉, 150, 152°C에서는 무정형 PEEK필름에 결정화가 초래되지 않아 필름의 surface molecular mobility가 아주 커서 필름 계면에서 polymer chain의 diffusion이 용이하여 shear strength가 큰 값을 나타내나, 156°C 이상의 온도에서는 무정형 PEEK필름에 결정화가 초래되어 surface molecular mobility가 감소되고, 따라서 필름계면에서의 polymer chain의 diffusion이 어려워져, shear strength가 감소하는 것으로 생각된다.

17시간 bonding의 경우, 결정화도의 급격한 상승을 152°C에서 볼 수 있는데 역시 Fig.3에서 17시간 bonding시의 shear strength값이 152°C에서 급격히 떨어지는 것과 잘 일치된다.

이렇게 결정화가 일어나는 온도가 3.5시간의 경우 156°C에서, 17시간의 경우 152°C로 낮아진 것은 bonding 시간이 길어짐에 따라 일어난 현상으로 생각된다.

Table 2. Density results for bonded PEEK film.

Bonding temperature(°C)	Density (g/cm ³)		Crystallinity(%)	
	3.5 hr	17.0 hr	3.5 hr	17.0 hr
145	1.2641	1.2642	1.09	1.16
148	1.2643	1.2643	1.21	1.21
150	1.2644	1.2645	1.30	1.38
152	1.2646	1.2828	1.48	14.64
156	1.2832	1.2859	14.96	16.91
160	1.2857	1.2877	16.80	18.22

이상의 결과에서 무정형 PEEK의 저온 bonding에서는, T_g 보다 조금 높은 온도에서 무정형 PEEK에 결정화가 초래되지 않고, surface molecular mobility가 최대가 되는 온도 범위를 찾아내는 것이 가장 중요하다.

Fig. 5는 bonding시간 3.5시간, 17시간에 대하여, 150°C(a), 152°C(b), 156°C(c)로 bonding시킨 시료를 각각 열분석하여 얻은 DSC thermograms를 나타내었다.

3.5시간 bonding의 경우, 150, 152°C에서 모두 exothermic(cold) crystallization peak를 볼 수 있으며, 이 peak는 152°C가 150°C보다 작다. 그러나 156°C에서는 이 peak가 나타나지 않았다. 이 현상은 152°C가 150°C보다 무정형이면서도 결정화도가 약간 높다는 것을 알 수 있고, 156°C에서는 결정화가 초래되었음을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 3과 Table 2의 bonding시간 3.5시간의 값과도 잘 일치하고 있다.

17시간 bonding의 경우, 150°C의 곡선에서만

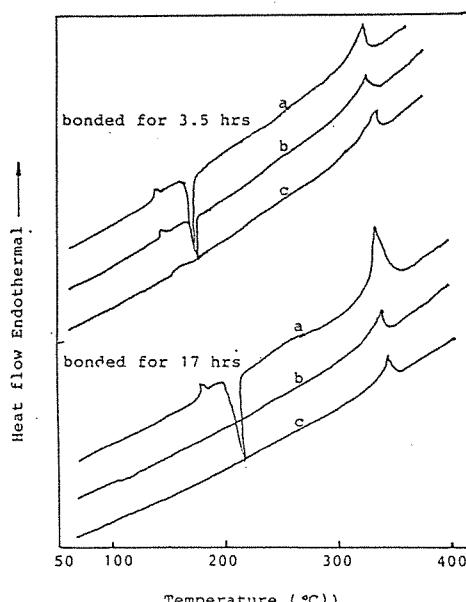


Fig. 5. DSC scans at 20°C/min: a,b and c, bonded at 150°C, 152°C and 156°C, respectively.

exothermic (cold) crystallization peak를 볼 수 있고, 152, 156°C에서는 이 peak를 찾아볼 수 없다. 이것은 150°C로 bonding시켰을 때에는 결정화가 초래되지 않았으나, 152, 156°C에서는 결정화가 초래되었음을 알 수 있다. 특히 3.5시간 bonding시의 152°C에서는 결정화가 초래되지 않았으나, 17시간에서의 152°C에서 결정화가 초래된 것은 bonding 시간의 영향으로 여겨진다.

3.5시간의 a, b곡선, 17시간의 a곡선 모두 결정화가 초래되지 않았을 때, T_g 에서 작은 endothermic peak가 예리하게 나타나는 것은 Carfagna 등[42]의 연구와 잘 일치된다.

4. 결 론

무정형 PEEK필름을 2차전이온도(T_g)에서 cold crystallization온도 사이에서 저온 bonding시켜, bond파괴시의 shear strength를 측정하고, bonding된 시편의 결정화도를 밀도구배관법에 의해 밀도를 측정하여 계산하였으며, DSC-4로 열분석하였다.

저온 bonding시, bonding 온도는 무정형 PEEK의 2차전이온도(T_g)보다 조금 높은 온도에서 장시간 bonding시켜도 결정화가 초래되지 않고, surface molecular mobility가 최대가 되는 온도 범위, 즉 bonding시간 3.5시간의 경우, 150, 152°C, 17시간의 경우 148, 150°C가 가장 적당하였으며, 이때 shear strength도 큰 값을 나타내었다.

152°C에서 3.5시간 bonding시 시편에 거의 결정화가 초래되지 않았으며, shear strength도 큰 값을 나타내었으나, 17시간 bonding시에는 결정화가 일어나, shear strength가 감소되었다.

이상의 결과들은 밀도구배관법에 의한 밀도측정과 결정화도의 계산, DSC에 의한 열분석에서도 확인되었다.

또한 shear strength는 bonding시 시편에 가해지는 압력에 비례하는 경향을 나타내었다.

후 기

본 연구는 연암문화재단의 교수해외연수의 일환으로 수행되었으며 이에 감사하는 바입니다.

참 고 문 헌

1. Lee, L. H., Vanselow, J. J., and Schneider, N. S., "Effects of Mechanical Drawing on the Structure and Properties of PEEK", *Polym. Eng. Sci.*, Vol.28, Mid-Feb. 1988, pp.181-187.
2. Medellin-Rodriguez F. J., and Phillips P. J., "Crystallization and Structure-Mechanical Property Relations in Poly (Aryl Ether Ether Ketone) [PEEK]", *Polym. Eng. Sci.*, Vol.30, Jul. 1990, pp. 860-869.
3. Willats, D. J., "Advances in the Use of High Performance Continuous Fiber Reinforced Thermoplastics", *SAMPE J.*, Vol.20, Sep./Oct. 1984, pp. 6-10.
4. Wedgewood, A. R., Su, K. B., and Narin J. A., "Toughness Properties and Service Performance of High Temperature Thermoplastics and Their Composites", *SAMPE J.*, Vol.24, Jan./Feb. 1988, pp. 41-45.
5. Silverman, E. M., Gries R. A., and Forbes W. C., "Property Performance of Thermoplastic Composites for Spacecraft Systems", *SAMPE J.*, Vol. 25, Nov./Dec. 1989, pp.38-47.
6. Cebe, P., and Chung S., "Melting Behavior of High Performance Composites Matrix Polymer: Poly(Phenylene Sulfide)", *Polym. Compos.*, Vol.11, Oct. 1990, pp.265-273.
7. Hou, T. H., and Reddy, R. M., "Characterization of Thermoplastic Polyimide NEW-TPI", *SAMPE Q.*, Vol.22, Jan. 1991, pp.38-46.
8. Blundell, D. J., and Osborn, B. N., "The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone)", *Polymer*, Vol.24, Aug. 1983, pp.953-958.
9. Muzzy, J. D., and Kays, A. O., "Thermoplastic vs. Thermosetting Structural Composites", *Polym. Compos.*, Vol.5, Jul. 1984, pp.169-172.
10. Colton, J. S., Baxter, J., Behlendorf, J., Halim, T., Harris, B., Kiesler, G., Lu, K., Sammons, S., and Savage-Moore, W., "The Automation of the Lay-up and Consolidation of PEEK/Graphite Fiber Composites", *SAMPE J.*, Vol.23, Sep./Oct. 1987, pp.19-25.
11. Soll, W., and Gutowski, T.G., "Forming Thermoplastic Composite Parts", *SAMPE J.*, Vol. 24, May/Jun. 1988, pp.15-19.
12. Anderson, B. J., and Colton, J. S. "A Study in the Lay-up and Consolidation of High Performance Thermoplastic Composites", *SAMPE J.*, Vol. 25, Sep./Oct. 1989, pp.22-28.
13. Iaboni, S., and Woodhams, R. T., "Thermo-forming of Ordered Polypropylenes", *Polym. Compos.*, Vol.8, Dec. 1987, pp. 371-378.
14. Manson, J. E., Schneider, T. L., and Seferis, J.C., "Press-Forming of Continuous-Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites", *Polym. Compos.*, Vol.11, Apr. 1990, pp.114-120.
15. Kinloch, A. J., and Taig, C. M., "The Adhesive Bonding of Thermoplastic Composites", *J. Adhesion*, Vol.21, 1987, pp.291-302.
16. Crawford, R. J., and Tam, Y. "Friction Welding of Plastics", *J. Mater. Sci.*, Vol.16, 1981, pp. 3275-3282.
17. Andrews, J. R. F., Bevis, M. "The Butt-Fusion Welding of PVDF and its Composites", *J. Mater. Sci.*, Vol.19, 1984, pp.653-671.
18. Stokes, V. K., "Vibration Welding of Thermoplastics. Part IV: Strengths of Poly(Butylene Terephthalate), Polyetherimide, and Modified Polyphenylene Oxide Butt Welds", *Polym. Eng. Sci.*, Vol.28, Mid-Aug. 1988, pp.998-1008.
19. Rouse, N. E. "Improved Methods for Thermoplastic Bonding", *Machine Design*, Apr. 1985, pp. 72-79.
20. Osterndorf, J., Rosty, R., and Bodnar, M. J.,

- "Adhesive Bond Strength and Durability Studies Using Three Different Engineering Plastics and Various Surface Preparations", *SAMPE J.*, Vol.25, Jul./Aug. 1989, pp. 15-19.
21. Stokes, V. K., and Hobbs, S. Y., "Strength and Bonding Mechanisms in Vibration-Welded Polycarbonate to Polyetherimide Joints", *Polym. Eng. Sci.*, Vol.29, Mid-Dec. 1989, pp. 1667-1676.
 22. Atkinson, J. R., and Ward, I. M., "The Joining of Biaxially Oriented Polyethylene Pipes", *Polym. Eng. Sci.*, Vol.29, Mid-Dec. 1989, pp. 1638-1641.
 23. Atkinson, J. R., and Turner, B. E., "Repairability of Plastic Automobile Bumpers by Hot Gas Welding", *Polym. Eng. Sci.*, Vol.29, Mid-Oct. 1989, pp. 1368-1375.
 24. Watson, W. N., and Murch, M. G., "Recent Developments in Hot Plate Welding of Thermoplastics", *Polym. Eng. Sci.*, Vol.29, Mid-Oct. 1989, pp. 1382-1386.
 25. Krone, J. R., and Murtha, T. P., and Stirling, J. A., "Bonding and Joining Techniques for Ryton Polyphenylene Sulfide Composites", 33rd. International SAMPE Symposium, Mar. 1988, pp. 829-842.
 26. Licata, M., Glogovsky, T., and Haag, E., "Safer and Better Bonding of Polycarbonate Parts", *Plastics Eng.* Oct. 1987, pp.35-38.
 27. Maguire, D. M., "Joining Thermoplastic Composites", *SAMPE J.*, Vol.25, Jan./Feb. 1989, pp. 11-14.
 28. Maffezzoli, A. M., Kenny, J. M., and Nicolais, L., "Welding of PEEK/Carbon Fiber Composite Laminates", *SAMPE J.*, Vol.25, Jan./Feb. 1989, pp. 35-39.
 29. Silverman, E. M., and Gries, R. A., "Joining Methods for Graphite/PEEK Thermoplastic Composites", *SAMPE J.*, Vol.25, Sep./Oct. 1989, pp.34-38.
 30. Miller, A. K., Chang, C., Payne, A., Gur, M., Menzel, E., and Peled, A., "The Nature of Induction Heating in Graphite-Fiber, Polymer-Matrix Composite Materials", *SAMPE J.*, Vol.26, Jul./Aug. 1990, pp. 37-54.
 31. Don, R. C., Bastien, L., Jacobson, T. B., and Gillespie, Jr., J. W., "Fusion Bonding of Thermoplastic Composites by Resistance Heating", *SAMPE J.*, Vol.26, Jan./Feb. 1990, pp.59-66.
 32. Eveno, E. C., Gillespie, Jr., J. W., "Resistance Welding of Graphite Polyetheretherketone Composites: An Experimental Investigation", *Journal of Thermoplastics Composite Materials*, Vol.1, Oct. 1988, pp. 322-338.
 33. Kenny, J., D'Amore, A., Nicolais, L., Iannone, M., and Scatellia, B., "Processing of Amorphous PEEK and Amorphous PEEK Based Composites", *SAMPE J.*, Vol.25, Jul./Aug. 1989, pp. 27-34.
 34. Nobile, M. R., Acierno, D., Incarnato, L., Amendola, E., Nicolais, L., and Carfagna, C., "Improvement of the Processability of Advanced Polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.41, 1990, pp.2723-2737.
 35. Dawson, P. C., and Blundell, D. J., *Polymer*, Vol. 21, 1980, pp. 577.
 36. de Gennes, P. G., "Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles", *J. Chem. Phys.*, Vol.55, 1971, pp. 572-579.
 37. Kim, Y. H., and Wool, R. P., "A Theory of Healing at a Polymer-Polymer Interface", *Macromolecules*, Vol. 16, 1983, pp. 1115-1120.
 38. Prager, S., and Tirrell, M., "The Healing Process at Polymer-Polymer Interface", *J. Chem. Phys.* Vol. 75, Nov. 1981, pp. 5194-5198.
 39. Wool, R. P., and O'Conner, K.M., "A theory of Crack Healing in Polymers", *J. Appl. Phys.*, Vol. 52, Oct. 1981, pp. 5953-5963.
 40. Wool, R. P., "Properties and Entanglements of Amorphous Polymer Interface", *J. of Elastomers and Plastics*, Vol.17, Apr. 1985, pp. 106-118.
 41. Kline, D. B., and Wool, R. P., "Polymer

Welding Relations Investigated by a Lap Shear Joint Method”, *Polym. Eng. Sci.*, Vol.28, Mid-Jan. 1988, pp. 52-57.

42. Carfagna, C., Amendola, E., D’Amore, A., and Nicolais, L., “Physical Ageing of Amorphous Poly (Etheretherketone)(PEEK)”, *Polym. Eng. Sci.*, Vol.28, Sep. 1988, pp. 1203-1206.
