

열가소성 기반 섬유강화복합소재 연구 및 개발 동향



김민국

- 2011. 한국과학기술원 기계공학 학사
- 2013. 한국과학기술원 기계공학 석사
- 2016. 한국과학기술원 기계공학 박사
- 2016-2017. KAIST 기계기술연구소 박사후연구원
- 2017-현재. 한국과학기술연구원 선임연구원

1. 서론

복합소재 (composite)는 두 가지 이상의 재료를 복합하여 결합한 소재로, 합금이나 공중합체 등과 달리 혼합한 각각의 재료가 형태와 성질을 거시적으로 유지하며 재료 사이에 계면 (Interface)을 형성하는 것이 특징이다. 이를 통해 복합소재는 원재료들의 약점을 보완하고 장점을 극대화할 수 있다 [1]. 복합소재는 물성을 향상시키고 기능성을 부여하는 보강재 (reinforcement)와 이를 둘러싸, 기본 바탕이 되는 기지재 (혹은 모재, matrix)로 구성된다. 보강재로는 탄소나노튜브 (carbon nano-tube, CNT), 그래핀 (graphene)부터 콘크리트에 사용되는 철근까지 목적에 따라 다양한 크기와 형태의 재료가 이용된다. 금속을 대체하기 위한 경량 구조재 (engineering material)로써, 기계적 물성 향상을 위해서는 유리섬유, 아라미드섬유, 탄소섬유 등의 섬유 형태의 보강재가 이용된다. 기지재는 불연속적인 보강재 사이 빈 공간을 채우고 결합하여 외부 환경으로부터 보강재를 보호하고 기계적 응력을 전달하는 역할을 수행하며, 액상 성형 공정의 적용이 가능한 고분자 수지가 일반적으로 사용된다.

철과 알루미늄 등의 금속에 비해 비강도와 비강성이 수에서 수십 배 높은 탄소섬유강화복합소재 (carbon fiber reinforced polymer, CFRP)는 1970년대에 우주·항공 산업을 위해 개발되어 지난 수십년간 항공우주, 엘리트 모터스포츠, 고급 자동차, 풍력 에너지, 해양 및 스포츠 장비와 같은 다양한 산업에서 활용도가 증가하고 있다. 특히 2000년대 이후, 지구온난화 등의 기후 위기 극복을 위해 탄소배출 저감과 에너지 효율의 향상을 위한 경량화 기술의 중요도가 높아지면서 CFRP 시장 역시 비약적으로 성장하였다.

CFRP 기지재로는 상온에서 액체 상태로 존재하며 점도가 낮은 열경화성 수지 (thermoset resin)가 주로 사용되고 있으나, 최근 복합소재의 내충격성, 연속사용 온도 등을 높이고 재활용이 가능한 열가소성 수지 기반의 탄소섬유복합소재 (carbon fiber reinforced thermoplastic polymer, CFRTP)의 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이에 본 고에서는 CFRTP의 전반적인 발전 방향과 연구동향에 대해서 소개하고자 한다.

Carbon Fibre Material Demand

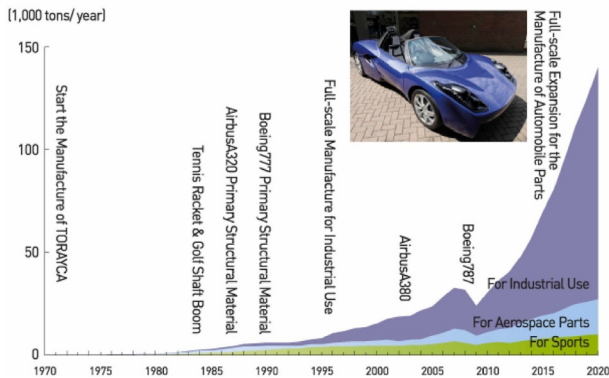


Figure 1. CFRP의 응용 분야 발전과 이에 따른 탄소섬유의 수요 증가 [2].

2. 탄소섬유복합소재의 발전 방향

2.1. 엔지니어링 플라스틱 기반 초고성능 탄소섬유복합소재

CFRP는 높은 가격과 낮은 생산성에도 불구하고 금속을 대체할 수 있는 유일한 경량 구조재로서 적용처와 시장을 넓혀가고 있다. 이미 Boeing 787, Airbus A380 등의 비행기 동체의 50% 이상 복합소재가 적용되고 있으며, 경량화가 중요한 자동차 산업 역시 복합소재의 적용을 늘려가고 있다.

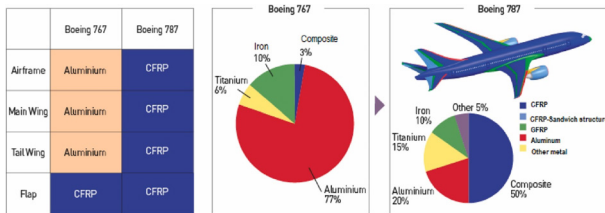


Figure 2. 비행기 동체에 적용된 복합소재의 비율의 증가 [3].

이를 위해서 CFRP의 단점으로 지적되는 낮은 내충격성과 내열성 등을 보완할 수 있도록 기지재를 열가소성 수지로 대체하는 연구가 활발히 이루어지고 있다 [4]. 특히 자동차의 동력원이 기존의 화석연료 기반에서 전기배터리로 변경되면서 배터리 화재에 의한 안전성 문제가 크게 대두됨에 따라 위해 자동차에 사용되는 소재의 열안전성과 내화성이 요구도가 크게 상승했다. 열경화성 수지를 사용하는 기존 CFRP는 이에 대응할 수 있는 소재적 한계가 명확하며 이를 극복하기 위해서는 200 °C 이상의 내열성을 가지는 PEEK (poly-

etheretherketone), PPS (polyphenylene Sulfide) 등의 슈퍼엔지니어링 플라스틱을 기지재로 이용한 초고성능 CFRTP의 개발이 필수적이다.

양산과 소재 공급 등의 산업적인 측면 역시 열가소성 수지로의 전환을 가속화하고 있다. 열경화성 수지의 경우 상온에서 액상이며 점도가 낮아 복합소재 제조 측면에서 유리하나, 긴 경화 시간을 필요로 하며 양산이 어렵고, 경화 후 재공정이 불가능하기 때문에 산업에 공급되는 중간재 (prepreg) 형태의 보관이 어렵다. CFRTP는 별도의 경화에 필요한 시간이 없고, 산업에 바로 적용할 수 있는 중간재 형태로 지속적인 보관이 가능하다.

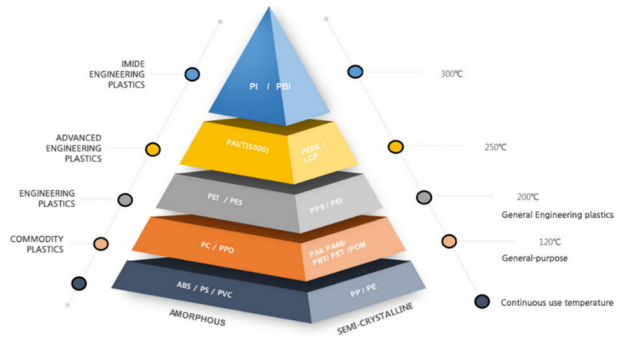


Figure 3. 엔지니어링 플라스틱의 연속사용온도 Copyright (2020) ANTRO Co. Ltd [5].

2.2. 완전한 재활용이 가능한 복합소재

전 세계적으로 지속가능성 (sustainability)와 순환경제 (circular economy)는 모든 산업의 우선순위가 되었다. 복합소재는 경량 구조재로서, 태양열, 풍력 발전 및 자동차 항공기 등 운송산업의 에너지 효율 증가에 중요한 역할을 수행하고 있다. 그러나, 복합소재의 적용이 크게 증가함에 따라 그 폐기물 역시 기하급수적으로 증가하고 있으며, 수명을 다한 1세대 복합소재 제품들이 폐기되기 시작하면서 이에 대한 처리가 문제로 떠오르고 있다 [6]. 완전한 재활용이 가능한 금속소재와 달리, 대부분을 차지하는 열경화성 기반 복합소재의 재활용에 대한 연구가 수십년간 진행되었으나 매우 낮은 수준의 재활용이 만이 가능하다 [7]. 열적, 화학적 방법으로 탄소섬유와 열경화성 수지를 분리하여 재활용 탄소섬유를 얻을 수 방법이 있으나 구조재로 사용 불가능한 단섬유 형태만을 얻을 수 있으며 물성 역시 초기의 80% 이하로 감소한다. 또한, 분리 공정에서 발생하는 환경오염과 에너지 소비 역시 매우 크다 [8]. 즉, 복합소재의 재활용

율을 높이고 완전한 형태의 업사이클링 기술의 적용 없이는 기후 위기를 해결하기 위해서 적용된 탄소섬유복합재료가 오히려 환경 오염을 유발하는 상황이 올 수 있다.

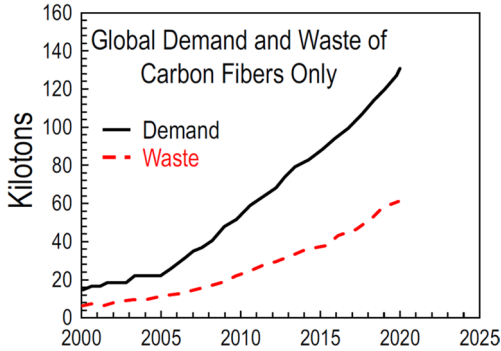


Figure 4. 탄소섬유 수요와 폐기물 증가 추이 [6].

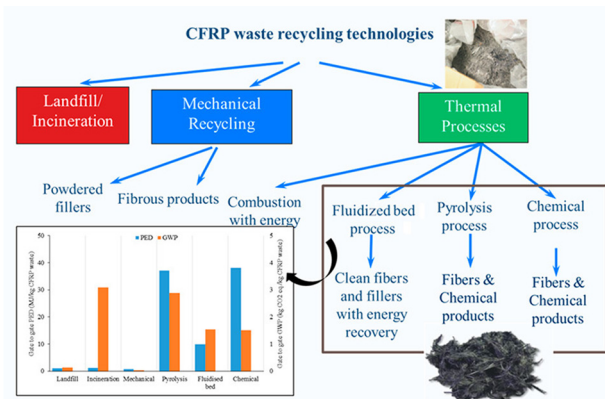


Figure 5. 열경화성 복합재료의 재활용 공정 [7].

CFRTP의 가장 큰 장점은 완전한 순환적 재활용이 가능하다는 것이다. 열가소성 수지는 용융점 이상으로 가열하면 재성형이 가능하기 때문에 수지와 탄소섬유를 분리하지 않고도 다양한 재활용이 가능하다. 용매를 이용해 열가소성 수지를 녹여 수지와 원래 형태의 탄소섬유를 얻어내는 방법과, 폐기된 부분을 조각 낸 후 열을 가해 성형하는 방법, 금속과 같이 수명이 다한 부분을 그대로 재성형하여 동일한 용도 사용하는 것 역시 가능하다 [9].

이러한 CFRTP의 장점에도 불구하고 높은 용융점을 가지고 있어 공정 온도가 높고, 용융 시에도 점도가 높아 보강재에 효과적으로 함침하기 매우 어려우며, 일반적으로 낮은 표면에너지를 가지고 있어 탄소섬유와 계면결합력 역시 약해 강건한 복합소재 제조가 어려운 점은 해결해야 할 난제이다.

3. 열가소성 탄소섬유복합소재의 연구 동향

3.1. 탄소섬유와 열가소성 수지의 계면결합력 강화

앞서 서술한 바와 같이 열가소성 수지는 탄소섬유와 계면결합력이 약하며 이는 CFRTP를 제조함에 있어 가장 큰 어려움으로 지적된다. 섬유강화복합소재는 여러 얇은 층 (laminar layer)이 적층된 층상구조 (laminate)로 이루어져 층간계면결합력 (Inter-laminar shear strength)가 소재의 강건성을 결정하는 매우 중요한 요소이다. 또한, 기지재 수지는 섬유사이에 응력을 전달하는 역할을 수행하기 때문에 낮은 계면결합력은 인장물성의 저하로 이어진다. 따라서 탄소섬유와 열가소성 수지 사이의 계면결합력을 높이기 위해 다양한 시도가 이루어지고 있다.

일반적으로 사용되는 방법은 열경화성 기반 복합소재에도 공통적으로 이용하는 사이징제 (sizing agent)를 탄소섬유 표면에 코팅하는 방법이다. 사이징제는 일종의 커플링제 (coupling agent)로 탄소섬유와 열가소성 수지 양쪽에 결합력이 높은 작용기를 가지고 섬유와 수지 사이에 중간층 형성하여 계면결합력을 향상시킨다. 높은 용융온도로 제조온도가 300°C 이상으로 높은 열가소성 복합소재에 적용하기 위해서 고온에서 안정적인 PI, PEEK 등의 슈퍼엔지니어링 폴리머 기반의 사이징제가 적용된다 [10,11].

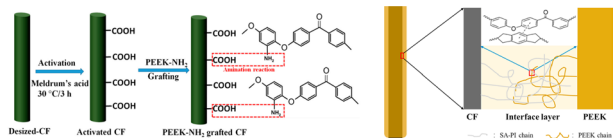


Figure 6. PEEK와 PI기반 사이징제 개발 예시 [10,11].

탄소섬유 표면에 다양한 종류의 에너지를 인가하여 표면을 활성화하고 관능기를 도입하는 표면처리법 역시 사용된다. 플라즈마 처리 (plasma treatment)가 가장 널리 사용되고 있으며 산화처리 (oxidation treatment), 감마선 처리 (gamma treatment), 희토류 원소 처리 (rare earth element treatment) 등의 다양한 에너지를 이용한 방법이 개발되고 있다. 이러한 표면 처리법은 탄소섬유 표면의 활성화를 통해 표면에너지를 높이고 카르복실기 (carboxyl group, -COOH), 하이드록시기 (hydroxyl group, -OH), 카르보닐기 (carbonyl group, -C=O) 등의 열가소성 수지와 화학적 결합을 가능케하는 작용기를 도입함으로써 CFRTP의 계면결합력을 높인다 [12].

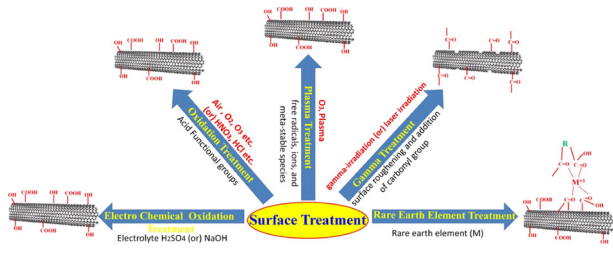


Figure 7. 탄소섬유 표면처리 종류 예시 [12].

최근에는 탄소섬유 표면에 CNT, Graphene 등의 나노카본 소재를 부착 혹은 성장시켜 계면결합력을 향상하는 연구가 보고되었다. 탄소섬유 표면의 나노 소재는 표면거칠기와 비표

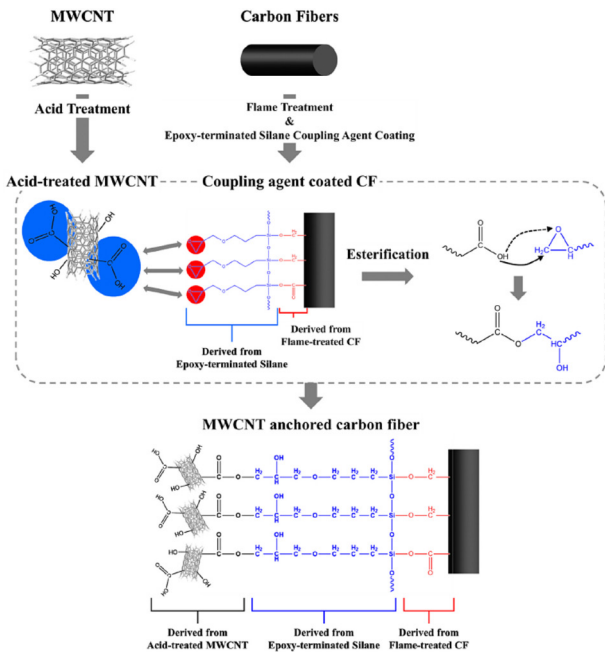


Figure 8. 커플링제를 이용한 MWCNT가 표면에 부착된 탄소섬유.

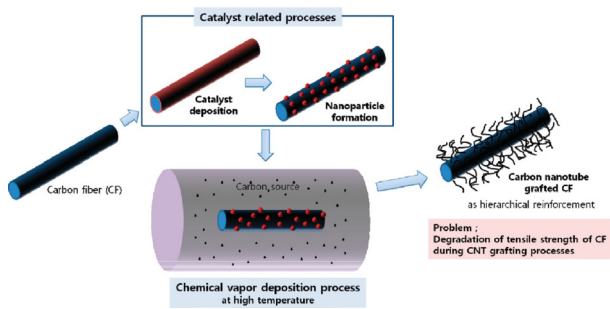


Figure 9. CVD를 이용한 탄소섬유 표면의 CNT 부착법 [14].

면적을 비약적으로 증가시키고 나노카본 소재에 열가소성 수지와 화학적 결합이 가능한 관능기를 도입함으로써 효과적으로 계면결합력을 향상한다. CNT를 탄소섬유에서 부착하기 위해서 화학적으로 부착법 (chemical grafting), 화학기상증착법 (chemical vapor deposition, CVD), 커플링제를 이용하여 접착하는 방법 등이 시도되었다 [13].

3.2. 열가소성 수지 함침을 위한 CFRTP 제조 공정

열가소성 복합소재는 별도의 경화시간이 존재하지 않기 때문에 중간재의 보관이 용이하고 제조 시간이 짧은 장점이 있다. 그러나 수지 자체의 용융점과 점도가 높기 때문에 섬유에 효과적으로 함침할 수 있는 공정의 개발이 필수적이다.

기본적인 방법은 탄소섬유에 열가소성 수지가 미리 함침된 중간재인 프리프레그 (prepreg)를 이용하는 방법이다. 이후 프리프레그를 원하는 부품의 형태를 가진 금형에 위치시킨 후 오토클레이브 진공백 공정 (autoclave vacuum bag degassing method) 혹은 열간 압축 공정 (hot compression molding)을 통해 제조한다. 오토클레이브 진공백 공정은 가장 높은 품질의 복합소재 제조가 가능하며 우주·항공 분야에 널리 사용되나 공정 비용이 매우 높다. 이에 반해 핫프레스를 이용한 열간 압축 공정은 상대적으로 낮은 제조 품질을 가지나 공정 비용 역시 저렴하다.

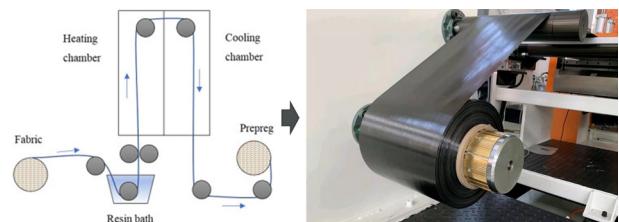


Figure 10. 열가소성 프리프레그 제조 공정 및 제조된 결과물.

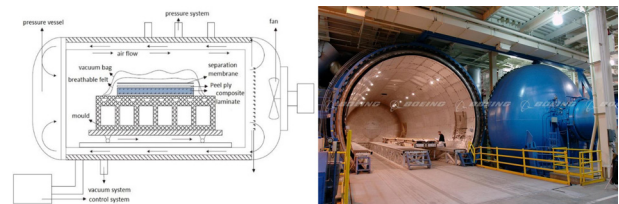


Figure 11. 오토클레이브 진공백 공정.

자동차 산업에 열가소성 복합소재가 본격적으로 적용되기 시작하면서 양산성을 높이고 제조 비용을 줄이기 위한 시

도가 계속되고 있다. 대표적이 사례로는 thermoplastic injection molding (TIM) 공정과 thermoplastic resin transfer molding (T-RTM) 공정 기술이 있다. TIM 기술은 사출성형 (injection molding)과 열변형 (thermoforming)을 혼합한 공정 기술로 열가소성 복합소재를 성형하고 그 위에 열가소성 수지를 사출하여 우수한 섬유 배향성을 확보할 수 있으며, 성형시간이 짧고 충격강도가 우수한 제품을 제조할 수 있다.

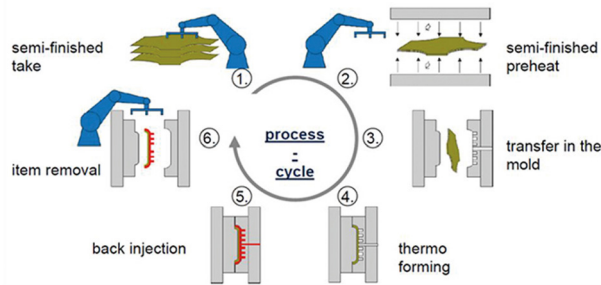


Figure 12. KraussMaffei社의 TIM 공정 개념도.

T-RTM 공정은 폴리아미드 수지의 단량체 (monomer)인 ϵ -caprolactam과 촉매를 혼합하여 섬유에 주입한 후 음이온 중합 반응을 통해 열가소성 수지를 경화하는 방법이다. ϵ -caprolactam의 점도는 3~5cps로 물의 점도와 비슷하며 촉매를 통해 경화 반응 시간을 5분 이하로 줄일 수 있어 CFRTP의 생산성을 크게 향상시켰다. 다만 개발된 ϵ -caprolactam과 촉매가 수분에 매우 취약하여 주변 환경에 공정이 영향을 받는 것은 단점으로 꼽힌다 [15]. T-RTM 공정의 성공적인 개발이후, 폴리아미드 수지 이외에 다양한 열가소성 수지의 전구체 혹은 단량체를 섬유에 함침시킨 후 열가소성 수지로 중합하는 공정 연구가 진행되고 있다.

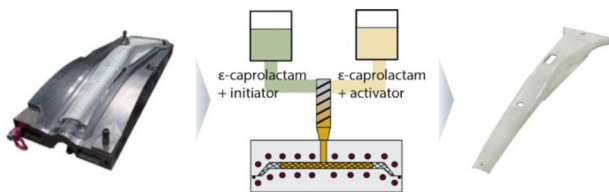


Figure 13. T-RTM 공정을 통한 제품 생산 예시 [16].

최근에는 열가소성 수지를 섬유 형태로 제조할 수 있는 것에 착안하여 탄소섬유와 열가소성 수지 섬유를 합성한 직물 (commingled yarn)을 도입하여 수지 함침 공정을 대체하는 기술이 개발되었다. 제조 후 요구되는 섬유 부피 분율에 따라 탄소섬유와 열가소성 수지 섬유를 합사하고 이를 직물로 만들어

열간 압축 혹은 오토클레이브 공정을 통해 수지 섬유를 용융함으로써 복합소재를 제조하는 것이다. 이는 별도의 함침공정이 필요치 않기 때문에 CFRTP의 생산성과 제조 비용을 획기적으로 개선할 수 있어 양산이 중요한 자동차 업체를 중심으로 부품 생산에 적용되고 있다 [17,18].

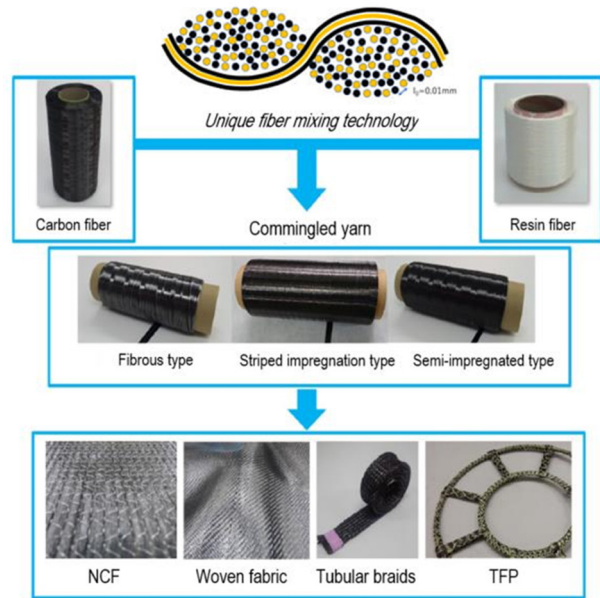


Figure 14. CFRTP 제조를 위한 Commingled yarn.

3.3. CFRTP의 용융 특성을 이용한 기술

CFRP와 CFRTP의 차이점은 기지재 수지의 용융 특성이다. 이러한 열가소성 수지의 용융 특성을 이용하여 기존 CFRP에서는 적용이 불가능했던 용접과 수리 등의 기술 적용이 가능하다. 구조재로서 항공기, 자동차 등을 제조하기 위해서 다양한 부품의 접합 (joining)은 필수적이거나 연성을 가진 금속과 달리 복합소재는 나사, 리벳 등의 기계적 접합에 의한 응력 집중에 취약하다. 이에 접착 (adhesive bonding) 공정이 사용되나 별도의 경화 시간과 접착제를 필요하여 생산 비용과 시간을 증가시킨다. CFRTP의 경우 용융 및 재응고가 가능하여 금속과 같이 용접 고정이 가능하다. 최근 이를 이용한 열가소성 수지 용접 기술이 개발되고 있다. 열가소성 수지의 사용온도를 월등히 상회하는 가스 용접 혹은 아크 용접은 적용이 불가능하나, 초음파용접 (ultrasonic welding), 레이저용접 (laser welding), 마찰용접 (friction welding) 등을 이용하여 금속과 이종 접합 구조를 구성할 수 있다 [19].

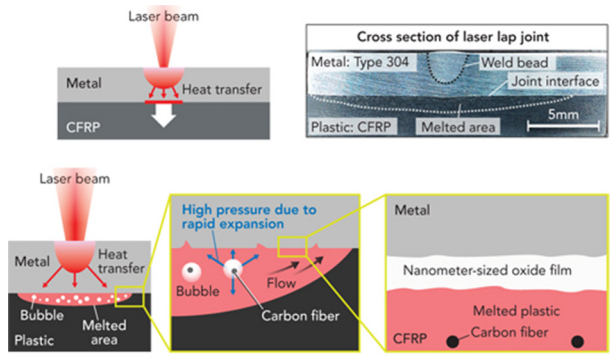


Figure 15. 레이저 용접을 이용한 금속-CFRTP 이종 접합 [20].

이러한 용융 특성에 기반하여 기존 CFRP에는 매우 어려웠던 수리 공정 역시 도입되고 있다. CFRTP를 구성하는 섬유가 파손된 경우 완전한 수리가 어려우나 열가소성 기지재에 발생한 균열 혹은 파손은 재가열을 통해서 용융 후 응고시켜 완전한 수리가 가능하다.

4. 결론

본 고에서는 산업계의 요구도 변화에 따른 CFRTP의 전반적인 발전 방향과 연구동향에 대해서 소개하였다. 전 세계적인 기후 위기와 에너지 패권 경쟁이 심화됨에 따라 탄소배출 저감과 에너지 효율 향상은 거스를 수 없는 흐름이며, 경량 탄소섬유복합소재는 그 한 축을 담당하고 있다. 이에 따라 보다 넓은 영역에 탄소섬유복합소재 적용하고자 내열성, 내충격성 등의 요구도가 높아지고 있으며, 복합소재 제조와 폐기 등에 지속가능성과 선순환 체계 역시 요구되고 있다. 이러한 요구도를 만족하기 위해 열경화성 수지에서 열가소성 수지로의 전환은 필수적이다. 열가소성 복합소재의 단점으로 꼽히는 수지와 탄소섬유의 계면결합력을 향상하기 위한 다양한 연구로 생산 시간과 비용을 절감하기 위한 공정 개발이 이루어지고 있다. 열가소성 복합소재의 용융 특성을 활용하여 완전한 재활용과 수리, 용접 기반의 이종접합 등의 연구 역시 활발히 이루어지고 있다. 향후 경량 구조재는 금속에서 탄소섬유복합소재로 대체될 것이며 그 핵심은 열가소성 복합소재가 될 것이다.

참고문헌

1. Lee DG, Suh NP. Axiomatic design and fabrication of

composite structures : applications in robots, machine tools and automobiles. New York: Oxford University Press; 2006.

2. Zhang J, Lin G, Vaidya U, Wang H. Past, present and future perspective of global carbon fibre composite developments and applications. *Compos Part B-Eng.* 2023;250.

3. Zhu WY, Fu HG, Li F, Ji X, Li YQ, Bai F. Optimization of CFRP drilling process: a review. *Int J Adv Manuf Tech.* 2022;123(5-6):1403-32.

4. Yao SS, Jin FL, Rhee KY, Hui D, Park SJ. Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: A review. *Compos Part B-Eng.* 2018;142:241-50.

5. ANTRO CC. Antro. 2019, <http://antro.co.kr/default/technical/technical01.php>.

6. Qiao Y, Fring LD, Pallaka MR, Simmons KL. A review of the fabrication methods and mechanical behavior of continuous thermoplastic polymer fiber-thermoplastic polymer matrix composites. *Polym Composite.* 2023;44(2):694-733.

7. Meng FR, Olivetti EA, Zhao YY, Chang JC, Pickering SJ, McKechnie J. Comparing Life Cycle Energy and Global Warming Potential of Carbon Fiber Composite Recycling Technologies and Waste Management Options. *Acs Sustain Chem Eng.* 2018;6(8):9854-65.

8. Arif ZU, Khalid MY, Ahmed W, Arshad H, Ullah S. Recycling of the glass/carbon fibre reinforced polymer composites: A step towards the circular economy. *Polym-Plast Tech Mat.* 2022;61(7):761-88.

9. Rebecca Bernatas SD, Auriane Despax-Ferreres and Anaïs Barasinski. Recycling of fiber reinforced composites with a focus on thermoplastic composites. *Cleaner Engineering and Technology.* 2021;5.

10. Hassan EAM, Elagib THH, Memon H, Yu MH, Zhu S. Surface Modification of Carbon Fibers by Grafting PEEK-NH2 for Improving Interfacial Adhesion with Polyetheretherketone. *Materials.* 2019;12(5).

11. Yuan CC, Li DZ, Yuan XY, Liu L, Huang YD. Preparation of semi-aliphatic polyimide for organic-solvent-free siz-

- ing agent in CF/PEEK composites. *Compos Sci Technol*. 2021;201.
12. Raphael N, Namratha K, Chandrashekar BN, Sadasivuni KK, Ponnamma D, Smitha AS, et al. Surface modification and grafting of carbon fibers: A route to better interface. *Prog Cryst Growth Ch*. 2018;64(3):75–101.
 13. Cheon J, Kim M. Impact resistance and interlaminar shear strength enhancement of carbon fiber reinforced thermoplastic composites by introducing MWCNT–anchored carbon fiber. *Compos Part B–Eng*. 2021;217.
 14. Kim KJ, Yu WR, Youk JH, Lee J. Degradation and Healing Mechanisms of Carbon Fibers during the Catalytic Growth of Carbon Nanotubes on Their Surfaces. *Acs Appl Mater Inter*. 2012;4(4):2250–8.
 15. Semperger OV, Suplicz A. The Effect of the Parameters of T–RTM on the Properties of Polyamide 6 Prepared by in Situ Polymerization. *Materials*. 2020;13(1).
 16. Lewerdomski L, Schütz, C. Interfacial Adhesion Optimization Using 2–C Silane Compounds During the T–RTM Process. *Lightweight des worldw*. 2019;12:38–43.
 17. Motochika T, Ohishi M, Matsumoto N, Ohtani A, Nakai A. Pultrusion molding of continuous fiber reinforced thermoplastic composite pipe using partially–impregnated commingled yarns. *Adv Compos Mater*. 2023.
 18. Hasan MMB, Staiger E, Ashir M, Cherif C. Development of carbon fibre/polyamide 6,6 commingled hybrid yarn for textile–reinforced thermoplastic composites. *J Thermoplast Compos*. 2015;28(12):1708–24.
 19. Jiang BC, Chen Q, Yang J. Advances in joining technology of carbon fiber–reinforced thermoplastic composite materials and aluminum alloys. *Int J Adv Manuf Tech*. 2020;110(9–10):2631–49.
 20. Su–Jin Lee J–DK, Jeong SUH. Basic Study of Laser Direct Joining for CFRTP and Metals using High Power Diode Laser. *Journal of Welding and Joining*. 2019;37(6):572–84.