

열가소성 고분자 복합재료 개발 동향

Development Trend for Thermoplastic Polymer Composite

김성태 | Kim Sung Tae

AXIA Materials Co., Ltd.

162-8, Goji-ri, Jeongnam-myeon, Gyeonggi 445-962, Korea

E-mail: st.kim@axia-m.com

1. 서론

복합재료는 일반적인 넓은 의미로는 “성질이 서로 다른 두 가지 이상의 물질이 거시적으로 혼합되어 보다 유용한 기능을 발현하는 재료”로 정의할 수 있다. 고분자 소재는 수지 자체의 물성만으로는 응용범위가 한정 이 되기 때문에 효율적인 물성향상을 위해서 고분자 수지에 각종 유기/무기 첨가제를 혼합하여 사용하는 것 이 일반적이다. 강도 향상을 위해 가장 널리 사용되는 방법이 유리섬유, 탄소섬유를 첨가하는 것이며, 도달할 수 있는 물성 범위에 따라 chopped fiber가 첨가된 고분자 수지, long fiber가 첨가된 고분자 수지(LFT), 연속 상 fiber fabric에 매트릭스 고분자 수지가 함침된 복합재료로 구분할 수 있다. 현재는 이 모두를 복합재료로 부르고 있어 종종 의미에 혼란이 야기되기도 한다. 본 특집에서는 연속상 fiber fabric에 매트릭스 고분자 수 지가 함침된 복합재료 소재에 한정하여 서술하고자 한다.

복합재료 소재는 그림 1에서 보는 바와 같이 기본적으로 강인화재로 사용된 fiber의 길이 방향으로 주된 물성이 발휘되기 때문에 사용된 연속상 강화재의 종류 및 구성에 따라 발현되는 물성 범위가 달라지게 되므 로 효율적인 물성 설계가 가능하며, 부식이 발생하지 않기 때문에 장수명 구현이 가능하다. 그리고, 매트릭스 수지에 기능성 첨가제를 혼합하여 열전도성이나 전기전도성 등의 부가기능을 비교적 쉽게 부여할 수 있다. 반면에 강인화재로 사용하는 fiber가 고가이며, 타 소재와 접착이 어려우며 유한요소 예측이 실제값과 달라 수학적 해석이 어려운 단점이 있다.

그림 2에서 보는 바와 같이 금속소재 보다 가벼우면서 동등한 강도를 구현할 수 있어 차세대 첨단 소재로 서 활발한 연구개발이 진행 중이다. 복합재료는 매트릭스 고분자 수지의 열적 특성에 따라 한번 경화가 진행 되면 재가공이 불가능한 열경화성 고분자 복합재료와 반복 열성형이 가능한 열가소성 고분자 복합재료로 구 분할 수 있다. 기존 일반적으로 널리 알려진 복합재료 소재는 FRP라고 불리는 열경화성 고분자 복합재료이 며, 매트릭스 수지로는 에폭시 수지나 불포화폴리에스테르계 수지가 사용되고 있으며, 우수한 기계적 강도 및 물성특성에도 불구하고 성형공정이 어렵고 대량생산에 불리하며 가격이 비싸 고내열·고강도가 요구되는 항공기 부품 및 방산 부품, 육조, 골프채, 테니스 라켓 등 생활용품 등으로 적용분야가 제한적인 상황이다.

최근에는 이러한 열경화성 고분자 복합재료의 단점을 극복하기 위해 열가소성 고분자를 매트릭스 수지로 사용한 복합재료 개발이 활발하게 진행 중이다. 따라서, 본 글에서는 열가소성 고분자 복합재료 소재로 한정하

Author



김성태

1990 서울대학교 섬유고분자공학 (공학사)
 1992 서울대학교 섬유고분자공학 (공학석사)
 1997 서울대학교 섬유고분자공학 (공학박사)
 2000-2001 독일 Univ. Freiburg (Post-Doc.)
 1996-2002 LG Cable 과장
 2002-2004 ㈜아이컴포넌트 차장
 2004-2008 ㈜삼성정밀화학 팀장
 2008-현재 ㈜AXIA Materials 이사

여 최근 개발 동향을 서술하고자 한다(그림 3).

2. 열가소성 고분자 복합재료

2.1 장점

열가소성 고분자 복합재료는 현재 일반적으로 사용되는 열경화성 고분자 복합재료에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있다. 일반적으로 열경화성 고분자 복합재료를 이용하여 원하는 형상을 갖는 제품을 제조하기 위해서는 제품 형상 금형에 반경화된 prepreg를 적층 한 후 보호필름을 덮어 진공을 가한다. 그리고, 진공상태를 유지하면서 autoclave에 넣어 단계적으로 열을 가하여 경화반응을 진행시키고, 서서히 냉각하여 제품을 제조하게 된다. 따라서, 제품 제조를 위한 cycle time이 수 시간 정도로 매우 길어 대량생산이 어려우며 제조 원가도 높은 단점이 있다. 그리고, 디자인 자유도가 낮으며 경화 후에는 재가공이 불가능하므로 재활용이 불가능한 단점이 있다.

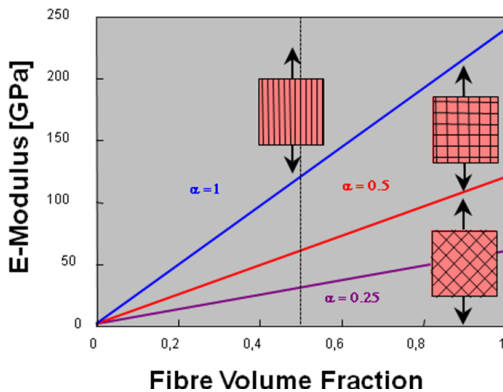


그림 1. 복합재료 소재의 이방성.

이에 비해 열가소성 고분자 복합재료는 예열 후 제품형상을 갖는 금형에 장착한 후 프레스 공정등을 통한 간단한 열성형을 진행하면 원하는 제품을 제조할 수 있다(그림 4). 따라서, 장시간의 경화공정이 필요 없으므로 cycle time이 수 분 정도로 단축되며, 대량생산이 가능하며 제조 원가도 낮아지게 된다. 그리고, 디자인 자유도가 상대적으로 높으며 재활용이 가능한 장점을 가지게 된다.

2.2 제조 방법

열경화성 고분자 복합재료는 주로 단량체 형태인 에폭시 수지 등을 사용하기 때문에 매트릭스 수지가 상온에서 액상인 경우가 많으며 따라서, 용융 점도가 낮아 특별한 공정 없이도 강인화재인 glass나 carbon fiber fabric등에 쉽게 침투시켜 함침시킬 수 있다. 이에 비해 열가소성 고분자 복합재료의 경우는 상대적으로 매트릭스 고분자 수지를 강인화재인 glass 또는 carbon fiber fabric에 함침시키기 어렵다. 따라서, 효과적으로 수지를 함침시키기 위해 여러 가지 공정이 개발되었으며, 함침 방법에 따라 다음과 같이 구분할 수 있다.

2.2.1 Film Impregnation Process

Film impregnation process는 먼저 열가소성 고분자 수지를 이용하여 필름을 제조 한 후, 이 필름을 glass나 carbon fiber fabric 위아래에 위치시킨 후 double belt press를 이용하여 고온과 고압을 가하여 열가소성 고분자 필름을 용융시켜 fabric에 수지를 함침시켜 제조하는 방법이다. 이 공정을 이용하여 Bond Laminate사에서 상업생산을 진행 중에 있다. Bond Laminate사에서는 주로 polyamide 필름을 이용하여 열가소성 복합재료를 제조 중이다(그림 5).

Film impregnation process는 우선 열가소성 고분자 필

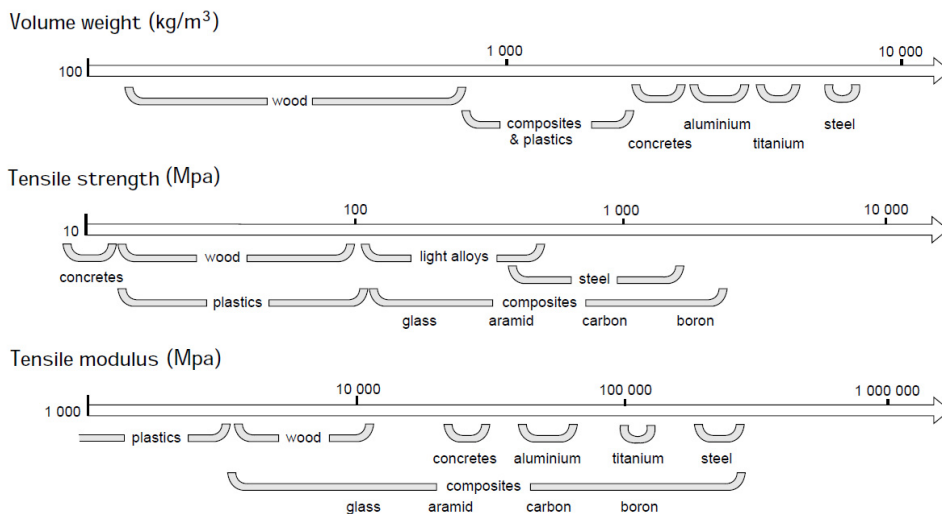


그림 2. 복합재료 소재의 일반적인 물성 범위.

를 제조하여야 하는 단점이 있다. 고분자 수지 pellet을 이용할 수 있으면 공정이 여러모로 편리해 질 수 있으나, 일반적으로 고분자 수지는 용융점도가 매우 높으며 특히 내열성이나 기계적 강도가 높은 고분자 수지 일수록 분자량이 크고 용융점도가 높아지는 경향이 있다. 따라서, pellet을 glass나 carbon fiber fabric에 분산시키고 열을 가하면 fabric에 균일하게 수지가 함침 되지 않고 pellet 사이의 기포가 그대로 혼입되어 복합재료의 물성을 저하시키며 표면도 매끈하게 제조하기 매우 어렵다. 이런 문제로 인해 일차적으로 열가소성 고분자 수지 필름을 제조한 후 이 필름을 glass나 carbon fiber fabric 상하에 위치시켜 열을 가하면서 동시에 압력을 가하여 강제 함침을 시키는 방법으로 복합재료를 제조하는 방법이다. 이 방법은 제조원가가 높은 단점이 있다. 이는 고온과 고압을 이용하여야 하며 일차 가공된 고분자 수지 필름을 사용해야 하기 때문이다. 그리고, 기술적으로는 용융온도가 300 °C가 넘는 고분자 수지는 열원의 효율을 감안하면 사용하기 어렵다. 또한 제품 폭이 1 m가 넘는 광폭 제품이나 얇은 제품을 제조하기 어렵다. 이는 롤 압착이나 belt 압착방법에 의해 전체 폭으로 균일하게 압력을 가하기 매우 어렵기 때문에 폭이 넓은 제품이나 얇은 제품은 제조하기 어렵기 때문이다. 이에 현재 1 m 미만의 폭으로 제조되고 있는 실정이다.

2.2.2 Compression Film Impregnation Process

다른 형태의 film impregnation process로 compression

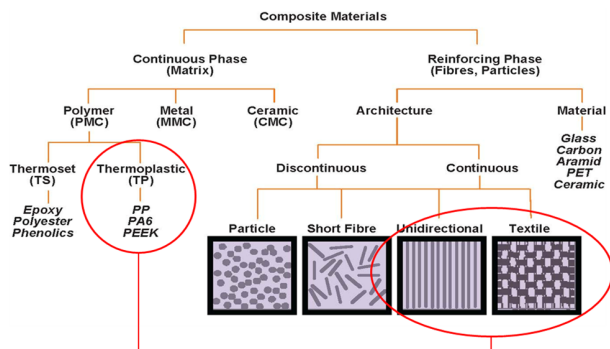


그림 3. 열가소성 고분자 복합재료 정의.

film impregnation process가 있다. 이 방법은 상기 기술한 film impregnation process와 마찬가지로 열가소성 고분자 수지 필름을 제조한 후 glass나 carbon fiber fabric 위아래에 필름을 위치시키고 열과 압력을 가해 함침 시켜 복합재료를 제조하는 방법이다. 상기 기술한 공정과 차이점은 roll to roll 연속공정이 아닌 compression press를 이용한 batch process라는 점이다(그림 6).

이 방법은 Ticona사에서 개발한 방법으로 compression press를 사용하는 batch 공정이므로 대량생산에는 적용하기 어려우나, roll to roll 공정에 비해서는 고온으로 승온시키기 용이하기 때문에 용융온도가 매우 높은 고분자 수지에도 적용 가능하다는 장점이 있다. 실제 이 공정을 이용하여 PPS(polyphenylene sulfide) 고분자를 이용한 열가소성 복합재료를 제조하여 항공기 부품에 적용하였다. PPS 고분자는 내열성, 내화학성, 난연 특성이 우수한 소재로서 이 같은 고기능 엔지니어링 열가소성 고분자를 이용한 복합재료 소재는 항공기 부품과 같은 범용이 아닌 소량 특수 용도에 응용하기에는 적합한 것으로 판단된다.

2.2.3 Co-Mingled Fiber Impregnation Process

Co-mingled fiber impregnation process는 glass fiber와 열가소성 수지 fiber를 함께 제직해서 사용하는 방법이다(그림 7). 이 방법은 우선 용융되지 않는 glass나 carbon fiber와 열가소성 수지 fiber를 함께 제직해서 fabric을 제조한 후, 이 fabric을 열을 가해 성형 공정을 진행하게 되면 열가소성 고분자 fiber는 용융이 진행되어 용융되지 않는 glass나 carbon fiber에 함침되는 원리를 이용한 열가소성 복합재료 제조 방법이다. Owens Corning에서 개발한 Twintex가 대표적인 제품이다.

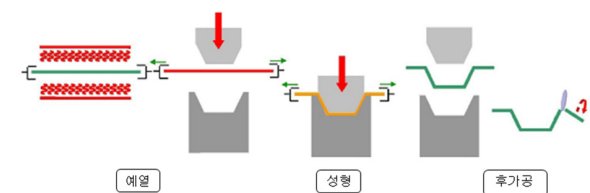


그림 4. 열가소성 고분자 복합재료 성형 흐름도.

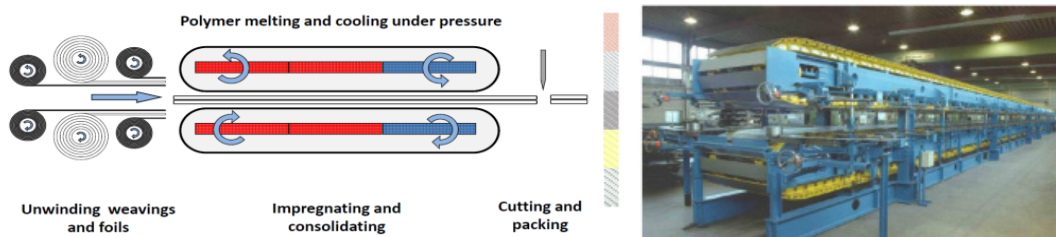


그림 5. Film impregnation process.

이 방법은 상기 언급한 film impregnation process에 비해서는 상대적으로 열가소성 고분자의 함침이 용이한 방법이다. 그러나, fiber 형태로 방사가 가능한 열가소성 고분자만을 이용할 수 있다는 단점이 있고, glass fiber 함량을 높이는 데 한계가 있어 고강도가 요구되는 용도에는 이용하기 어려운 한계가 있다. 현재는 방사성이 매우 우수한 올레핀 고분자를 이용하여 glass fiber와 함께 제직한 후 여행용 가방 등의 용도에 이용되고 있다.

2.2.4 Resin Impregnation Process

Resin impregnation process는 상기 언급한 열가소성 고분자 film을 사용하는 공정의 단점을 근본적으로 해결할 수 있는 방법이다. 이 방법은 (주)엑시아머티리얼스에서 국내 최초로 개발하여 상업화를 진행 중에 있는 새로운 열가소성 고분자 복합재료 제조 방법이다(그림 8). Resin impregnation

process가 기존 film impregnation process와는 다른 가장 근본적인 것은 고분자 수지를 이용하는 것이 아니라 올리고머 형태의 수지를 사용한다는 데 있다. 열가소성 고분자 복합재료 제조 공정 중 가장 중요한 공정은 고분자 수지의 함침 공정이다. 일반적으로 고분자 수지의 용융 점도가 높아 glass나 carbon fiber fabric에 함침이 용이하지 않기 때문에 고분자 수지를 film 형태로 가공하여 사용하는 것이 기존의 공정이었다. 이에 비해 resin impregnation process는 올리고머 형태를 사용하므로 용융 점도가 매우 낮아 높은 온도나 압력을 가하지 않아도 손쉽게 함침을 시킬 수 있다. 올리고머를 함침 시킨 이후에는 압력이 가해진 상태에서 온도를 상승시켜 중합반응을 유도하여 열가소성 고분자 복합재료를 제조하게 된다. 중합속도는 온도와 촉매함량등을 통해 조절이 가능하다.

이 방법은 film impregnation process와는 달리 높은 압

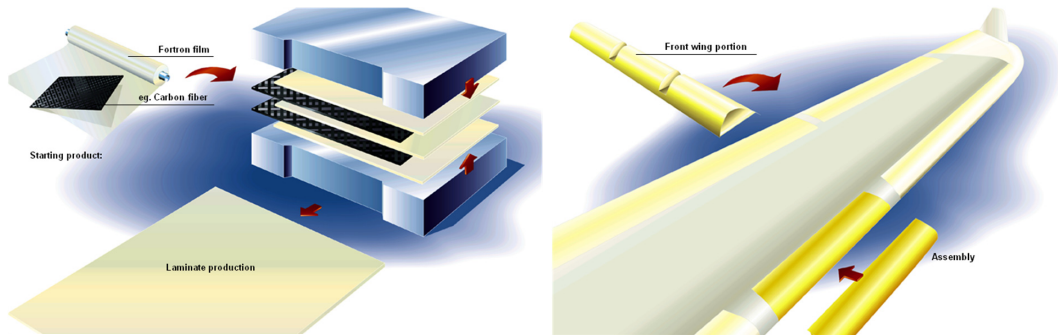


그림 6. Compression film impregnation process.

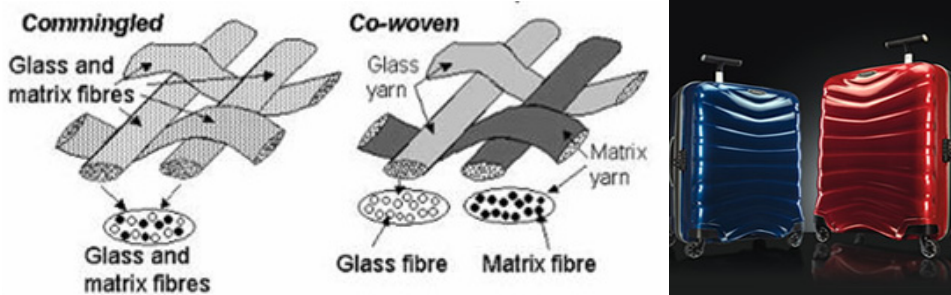


그림 7. Co-mingled fiber impregnation process.

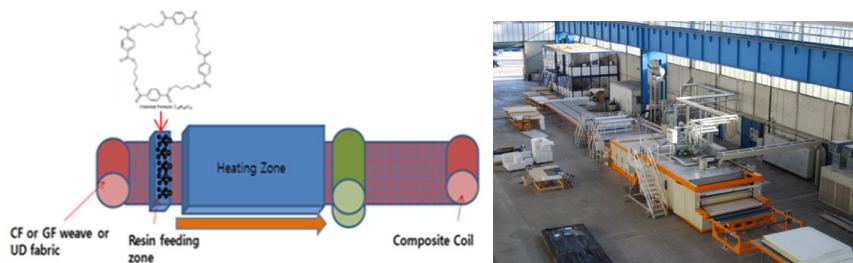


그림 8. Resin impregnation process.



그림 9. 열가소성 고분자 복합재료 응용분야.

력과 온도가 필요하지 않기 때문에 광폭 제품 생산과 roll to roll 연속공정 적용이 용이하다는 장점이 있다. 현재 (주)엑시아머티리얼스에서는 3 m 폭까지 생산 가능한 연속공정 설비를 갖추고 상업생산을 진행 중에 있다. 현재 CBT(cyclicbutylene terephthalate) 올리고머 수지를 이용하여 복합재료를 생산 중이며, CBT 수지는 용융점도가 20 cps(용융온도 135 °C)로

서 매우 낮으며 중합 후에는 PBT(polybutylene terephthalate)가 되어 엔지니어링 플라스틱의 물성을 발현하게 된다. 이외에도 modified epoxy, caprolactam 등 다른 단량체나 올리고머를 이용하여 복합재료를 제조하는 공정도 개발 중에 있다.

3. 결론

열가소성 고분자 복합재료는 기본적으로 기존 열경화성 고분자 복합재료 대체가 가능하다. 현재 열경화성 고분자 복합재료는 항공기 부품, 경주용 자동차 부품등의 고강도가 요구되는 분야와 골프채, 낚시대, 테니스 라켓, 자전거 프레임 등 스포츠·레저 용품 등에 주로 이용되고 있다(그림 9).

열경화성 고분자 복합재료는 대량 생산에 기술적 한계가 있어 보다 다양한 분야에 대한 응용에 한계가 있어 왔다. 이러한 단점을 극복할 수 있는 것이 열가소성 고분자 복합재료이며, 반복 열성형 가능, 짧은 성형 사이클, 대량 생산성, VOC free, 재활용가능 등 기존 열경화성 고분자 복합재료가 가지지 못한 장점들을 가지고 있다. 따라서, 이런 장점들을 바탕으로 풍력 발전, 항공기 부품, 금속대체 경량 자동차 부품, 경박단소가 요구되는 IT 부품 등으로 열가소성 고분자 복합재료 응용분야가 빠르게 넓어질 것으로 예상된다.