

열경화성 복합재의 재활용 기술 동향

Recycling Technology Trends in Thermoset Composites

김상우^{1,2} · 이진우¹ | Sang-Woo Kim^{1,2} · Jin-Woo Yi¹

¹Composites & Convergence Materials Research Division
797 Changwon-daero, Seongsan-gu, Changwon-si, Gyeongsangnam-do, 51508, Korea

²Department of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University
2 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul, 08826, Korea
E-mail: swkim@kims.re.kr, yjw0628@kims.re.kr

1. 서론

현대 산업에서 복합재료, 특히 섬유강화복합재(fiber-reinforced plastic, FRP)는 항공, 자동차, 풍력발전, 에너지, 스포츠 등 다양한 분야에서 경량화와 고성능의 요구에 부합하며 필수 소재로 활용되고 있다.¹ 특히, 열경화성 고분자는 우수한 기계적 강도와 내화학성, 내열성, 치수 안정성 및 내구성을 갖추고 있어 구조용 복합재 매트릭스로 널리 쓰이며, 현재 고분자 매트릭스 복합재(polymer matrix composites, PMC)의 약 80% 이상을 차지하고 있다.²

이러한 복합재의 적용 확대에 따라, 폐기물로 방치될 경우 항공기 산업에서는 2035년까지 연간 약 23,000톤, 풍력 에너지 분야에서는 2030년까지 연간 10만 톤의 복합재 폐기물이 발생할 것으로 예측된다(그림 1).^{3,4} 더불어, 유럽·북미·일본 등은 최근 폐기 복합재의 재사용·재순환을 의무화하고, 정책적·경제적 인센티브도 강화하고 있다. 대표적으로 유럽의 End-of-Life Vehicle Directive 2000/53/EC 규정은 승용차 중량의 95% 이상을 재사용·재활용·회수하도록 의무화하고 있다.^{5,6}

그러나 제품 수명 종료 후 복합재의 효율적 재활용은 기술적 한계에 부딪혀 있다. 이는 열경화성 고분자가 3차원 가교구조를 가지므로, 열가소성 고분자와 달리 일반적인 열처리나 기계적 분쇄만으로 업사이클 및 재활용이 용이하지 않다는 점에서 비롯된다.¹ 이러한 한계 극복을 위해 최근 다양한 물리적·화학적 재활용 방식 및 분해가능한 화학결합을 갖는 신소재 개발 등 다각도의 접근이 국내외에서 활발하게 이루어지고 있다. 본 기고에서는 열경화성 복합재의 재활용을 위한 공정 기술 및 글로벌 개발 동향을 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 복합재 재활용의 경제적·환경적 인센티브

복합재 재활용의 주요 인센티브는 경제적 효과와 환경 규제 대응 두 가지로 정리할 수 있다. 첫째, 고가의 강화재(reinforcement), 특히 연속 탄소섬유의 재활용을 통해 최종 소재 및 제품의 전체 원가를 효과적으로 절감할 수 있다는 점이다(그림 2). Virgin 탄소섬유는 주로 석유 기반으로 생산되며, 이 과정에서 큰 에너지와 높은 제조 비용이 투입된다. 반면, 재생섬유(recycled CF)는 Virgin 탄소섬유에 필요한 에너지 대비 약 10~30% 수준의 에너지(38.4 MJ/kg)만으로 폐복합재로부터 회수될 수 있다.⁸ 회수 비용도 kg당 5달러 이하(500~6,000톤/년

Author



김상우

2013 연세대학교 화학생명공학과 (학사)
2015 연세대학교 화학생명공학과 (석사)
2015-2020 한국재료연구원 연구원
2020-현재 한국재료연구원 선임연구원
2022-현재 서울대학교 화학생명공학과 (박사과정)



이진우

1999 한양대학교 공업화학(학사)
2001 광주과학기술원 신소재공학 (석사)
2014 한국과학기술원 생명화학공학 (박사)
2001-2005 LG화학 기술연구원 책임연구원
2005-현재 한국재료연구원 책임연구원



그림 1. 미국의 풍력발전용 터빈블레이드 매립.⁴

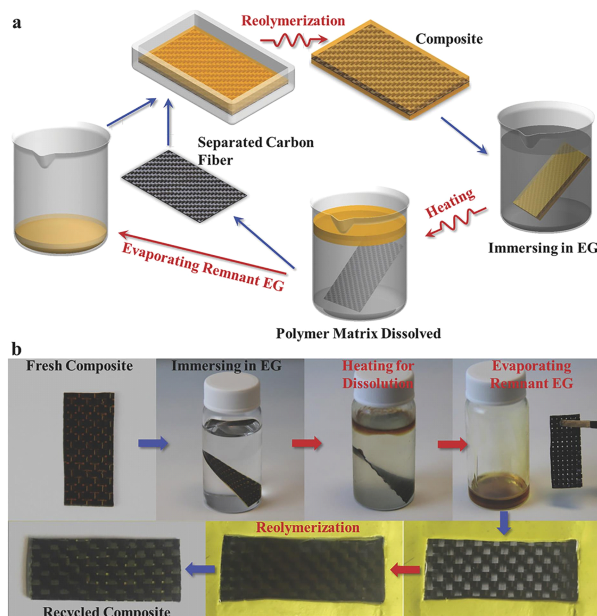


그림 2. 자원순환형(closed-loop) CFRP 복합재료의 재활용 단계별 (a) 모식도 및 (b) 실험 사진.¹⁰

설비 기준)로, 이는 Virgin CF 가격 대비 15% 수준까지 낮출 수 있다.⁹ 이처럼 경제적 인센티브와 더불어, 화학/기계적 재활용 기술 발전으로 재활용 탄소섬유의 기계적 특성이 높은 수준으로 보전될 수 있어 산업 적용 영역도 꾸준히 확대되고 있다.

둘째, 환경 부담 완화와 폐기 비용 절감이라는 요소도 점차 중요해지고 있다. 유럽 등 주요국에서는 자동차, 항공기 등 다양한 산업 분야에서 복합재의 재활용 의무화와 함께 규제 기준이 강화되고 있으며, 이런 정책 변화는 곧바로 기업의 환경과 비용 경쟁력에 영향을 준다.^{5,6} 사용 후 복합재의 재활용이 제대로 이뤄지지 않을 경우, 제품 EOL(end-of-life)에서 발생하는 폐기/매립 비용이 증가하며, 동시에 엄격해지는 글로벌 환경 규제에도 효과적으로 대응하기 어렵다. 따라서, 순환경제의 발전 트렌드와 맞물려 복합재의 재활용 기술 확보 및 상용화는 필수 전략으로 부상하고 있다.

2.2 복합재 재활용 공정

일반적으로 복합재의 재활용 공정은 크게 세 가지, 기계적, 열적, 화학적 재활용으로 분류되며, 공정의 우선순위는 앞서 설명한 경제적, 환경적 인센티브 등에 따라 평가되어 우선순위가 달라질 수 있다(그림 3).⁷ 재순환성(circularity) 측면에서는 화학적 재활용을 통해 섬유 및 단분자까지 온전히 회수하는 것이 가장 선호되는 재활용 방식이다. 반면, 비용 및 에너지 측면에서는 기계적 재활용이 가장 저비용, 저에너지 공정이며, 화학적 재활용 에너지가 가장 많이 소모되는 공정이다. 이처럼 재활용 공정별로 회수품질, 분해범위, 에너지 및 경제성 등 주요 특성이 달라 실제 산업 현장에서는 용도와 목적에 따라 최적의 재활용 공정이 선택된다(표 1).^{1,11} 일반적으로 재활용 공정은 기계적, 열적, 화학적 재활용으로 나눌 수 있다.

첫째, 기계적 재활용은 복합재를 파쇄, 분쇄, 칩핑 등

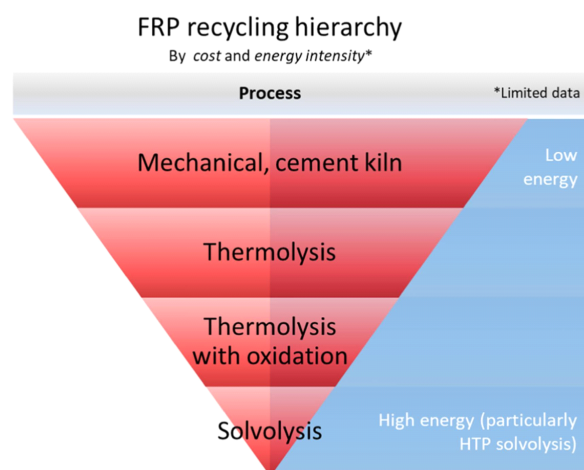
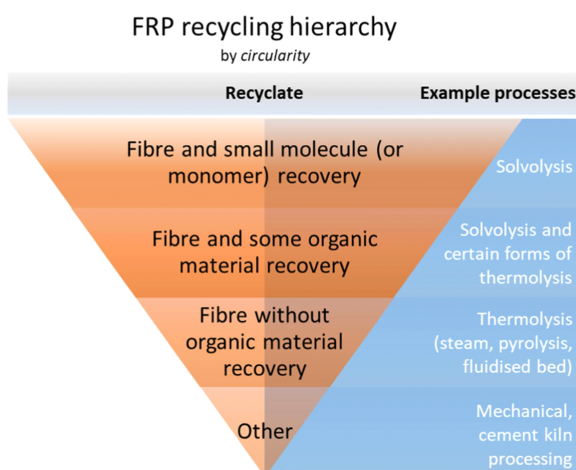


그림 3. 순환성(circularity)에 따른 재활용 방식의 우선순위 구조(좌) 및 비용/에너지에 따른 재활용 공정의 우선 순위 구조(우).⁷

표 1. 복합재 재활용 공정의 비교/분석^{1,11}

공정	장점	단점	에너지 소모량
기계적 재활용	유해물질 사용/생성 없음 섬유와 수지 동시 회수 저비용, 저에너지	섬유와 수지의 물리적 성능저하 제품 적용 용도 제한	0.1~4.8 MJ/kg
열적 재활용	에너지, 오일, 필러 회수 용매, 촉매 불필요 대량 처리 및 다운사이클 가능	CO ₂ 등 배출, 에너지 소모 큼 섬유 손상	5~40 MJ/Kg
화학적 재활용	높은 섬유 회수율/품질 수지도 부분/완전 회수 고성능·고부가 제품 재제조 가능	고가 용매/촉매 필요 폐수 등 후처리 대규모 확장성 및 비용 경쟁력이 관건	21~91 MJ/Kg

물리적 공정으로 분말 또는 칩 형태로 가공하여 부직포, 건축자재, 저가 충전재, 내부 부품 등에 활용하는 방식이다. 최근에는 산화·기계적 파쇄, 자동화 절단 등 첨단 기술 도입으로 효율성과 수율이 향상되고 있으나, 본질적으로 강화섬유의 길이 손실, 미세파편 생성, 낮은 접착특성 등으로 인해 회수된 소재의 기계적 성능 저하와 재활용 용도의 제한이라는 한계가 있다.^{1,12} 특히 파쇄 등으로 얻어진 짧은 섬유와 분말은 주로 다운사이클링 부품이나 일회성 용도에 집중되어 있으며, 구조재 등 고부가 영역에는 적용이 어렵다.

둘째, 열적 재활용은 열분해(pyrolysis), 유동층(fluidized bed) 등 400~800 °C 이상의 고온에서 복합재 매트릭스를 분해해 탄소섬유, 오일, 타르 등의 부산물을 회수하는 공정이다(그림 4).¹³ 최근 일본, 대만 등에서 상업화된 열분해 및 유동층 기술의 사례처럼, 대량 처리 및 다양한 부산물 활용이 가능하다는 장점이 있으나, 에너지 투입이 크고 회수 섬유의 표면 손상, 강도 저하, CO₂ 등 환경오염 부가적 문제가 대두되고 있다.^{1,12}

셋째, 화학적 재활용은 용매, 촉매, 초임계 용매 등을 이용해 비교적 저온/저압에서 복합재 매트릭스를 선택적으로



그림 4. 열분해 방식으로 회수된 ELG사의 재활용 탄소섬유.¹⁸

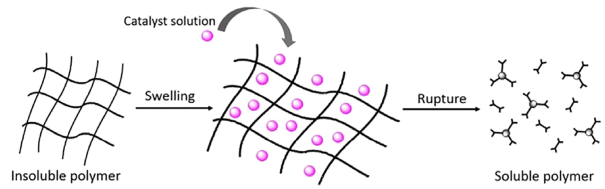


그림 5. 화학적 재활용의 일반적인 개략도.¹¹

분해함으로써, 섬유 손상 없이 거의 완전한 회수율과 뛰어난 품질을 달성할 수 있다(그림 5).^{1,7,11} 특히 화학적 재활용은 섬유의 기계적·전기적 특성 저하가 적고, 회수 수지도 일부 재생이 가능해 고부가가치 분야까지 활용도가 높다. 비록 공정비, 에너지 및 폐수 관리 등 경제적 부담이 크지만, 순환경제 요구와 고품질 업사이클링이라는 관점에서 점점 더 중요도가 높아지고 있다.¹⁴ 기존 열경화성 소재의 화학적 재활용 뿐만 아니라 앞으로는 소재 내 분해가능한 결합을 도입한 새로운 재활용형 복합재료 소재개발이 확대될 전망이며, 이는 환경과 산업적 요구를 동시에 만족하는 전략이 될 것으로 평가된다.

2.3 화학적 재활용 연구 동향

열경화성 복합재의 매트릭스로 많이 사용되는 에폭시 수지의 경우, 일반적으로 경화제로서 산무수물계(anhydride)와 아민계(amine)가 주로 사용된다. 각 경화제가 에폭시기와 반응하여 그림 6과 같은 화학구조를 형성한다. 산무수물계 경화 에폭시의 경우, 에스터 결합(ester bond)을 형성하는데, 이 결합은 에스테르 교환 반응(transesterification reaction)을 통해 화학적 재활용에 활용될 수 있다. 이 때 반응을 촉진하기

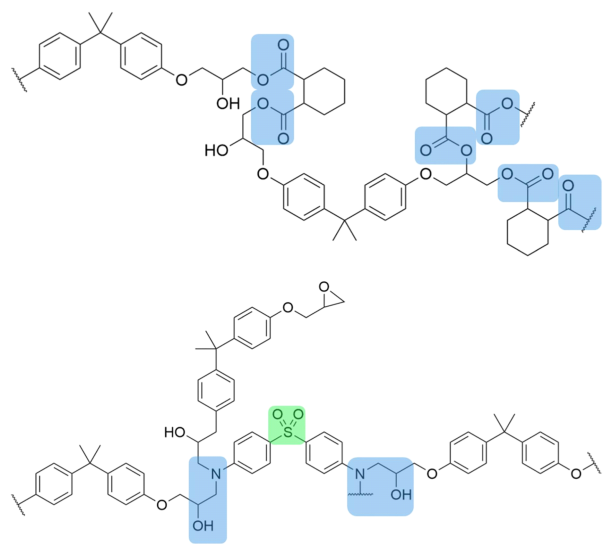


그림 6. 산무수물계 경화제 기반 에폭시(anhydride-epoxy)의 화학구조(위) 및 아민계 경화제 기반 에폭시(amine-epoxy)의 화학구조(아래). 경화제와 에폭시기와 반응을 통해 형성된 구조가 파란색으로 표시되어 있다.⁷



그림 7. 산무수물계 경화제 기반 에폭시(anhydride-epoxy) 복합재의 화학적 재활용.¹⁵

위해 용매로서 알코올(alcohol)이 촉매와 같이 주로 활용된다(그림 7).¹⁵ 미국 University of Southern California 에서는 인산삼칼륨 촉매를 이용한 해중합과 산분해를 활용하여 아민 경화 에폭시의 C-O, C-N 결합이 대기압하에서 분해될 수 있음을 보였다.^{16,17}

기존 열경화성 소재의 화학적 재활용뿐만 아니라 최근에는 분자 구조 내부에 분해가능한 결합을 도입한 새로운 재활용형 복합재료 소재개발이 확대되고 있다. 분해가능한 화학결합(cleavable bond)으로서 ester, acetal, imine, disulfide, boronic ester 등을 도입한 동적 공유 결합 네트워크(dynamic covalent network) 소재가 주로 연구되고 있다.¹⁸ 이는 기존의 화학적 재활용 공정 대비 저온/저압 이나 유해한 화학물질 없이도 선택적 분해와 재결합이 가능해 섬유 큰 손상 없이 반복 재활용을 가능케 한다.⁷ 대표적으로 활용되는 분해가능한 화학결합(cleavable bond)과 내용은 아래와 같다(그림 8).¹⁸

중국의 한 연구진은 에폭시 단량체에 알데하이드기(aldehyde)를 도입하여 아민계 경화제와 반응을 통해 이민

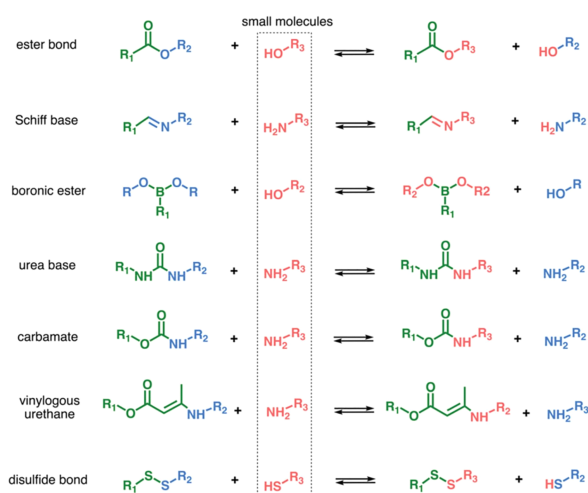


그림 8. 동적 교환 반응(dynamic exchange reactions)을 통한 화학적 재활용에 사용되는 화학결합들.¹⁸

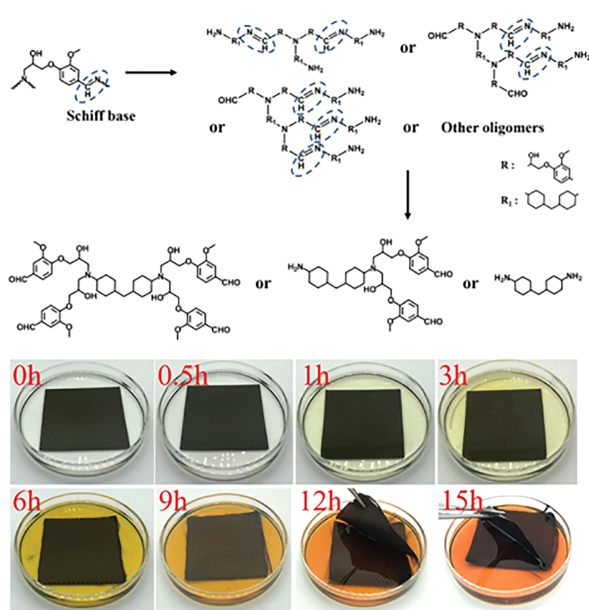


그림 9. 이민결합을 활용한 에폭시 분해 화학반응(위) 및 실제 복합재에서 에폭시 수지가 분해되는 모습(아래).¹⁹

결합(imine bond)을 형성하도록 하였다(그림 9).¹⁹ 그리고 이를 Schiff base로 활용하여 복합재가 재활용 가능함을 보였다. 또는 단량체 내부에 동적 교환 반응(dynamic exchange reactions)이 가능한 disulfide bond 등을 도입하여 이를 재활용에 활용하기도 한다(그림 10).²⁰

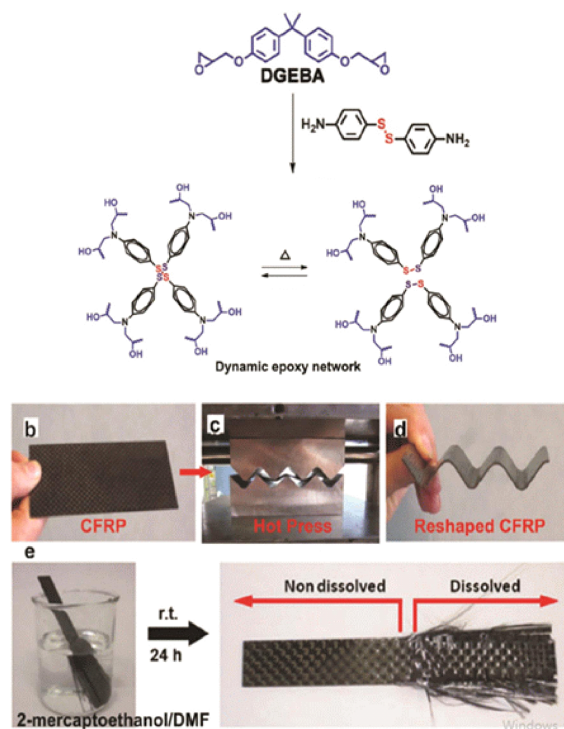


그림 10. 이황화결합을 활용한 에폭시 분해 화학반응(위) 및 실제 복합재에서 에폭시 수지가 분해되는 모습(아래).²⁰

3. 결론

섬유강화복합재는 경량화와 고성능의 필수 소재로 다양한 산업 분야에서 활용도가 높아지면서, 폐기물 발생량도 급증하고 있다. 특히 열경화성 고분자의 3차원 가교구조로 인해 기존의 재활용 방식은 한계가 있었으나, 기계적, 열적, 화학적 재활용 공정의 발전과 함께 폐복합재의 경제적, 환경적 재활용 가능성이 점차 확대되고 있다.

화학적 재활용은 섬유 및 수지의 고품질 회수와 고부가가치 재활용 제품 생산에 기여하며, 분해가능 결합을 도입한 신소재 개발을 통해 지속가능한 재활용을 가능케 한다. 각 재활용 공정은 회수 품질, 비용, 에너지 소비 등에서 차이가 있으므로, 실제 산업 적용에서는 용도와 목적에 맞는 최적 공정 선택이 필수적이다. 앞으로도 신기술 개발과 정책 지원이 조화를 이루어 재활용 기술의 상용화 및 확산이 가속화될 것으로 전망된다.

참고문헌

1. E. Morici and N. T. Dintcheva, *Polymers*, **14**, 4153 (2022).
2. L. Mishnaevsky, K. Branner, H. N. Petersen, J. Beauson, M. McGugan, and B. F. Sørensen, *Materials*, **10**, 1285 (2017).
3. S. Karuppannan Gopalraj and T. Kärki, *SN Applied Sciences*, **2**, 433 (2020).
4. C. Martin, *Bloomberg* (2020).
5. The European Parliament and of the Council, Directive 2000/53/EC (2000).
6. R. J. Tapper, M. L. Longana, H. Yu, I. Hamerton, and K. D. Potter, *Compos. Part B: Eng.*, **146**, 222 (2018).
7. C. Branfoot, H. Folkvord, M. Keith, and G. A. Leeke, *Polym. Degrad. Stab.*, **215**, 110447 (2023).
8. F. Meng, J. McKechnie, T. A. Turner, and S. J. Pickering, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **100**, 206 (2017).
9. P. A. Vo Dong, C. Azzaro-Pantel, and A. -L. Cadene, *Resources, Conserv. Recycl.*, **133**, 63 (2018).
10. K. Yu, Q. Shi, M. L. Dunn, T. Wang, and H. J. Qi, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 6098 (2016).
11. S. Utekar, S. V K, N. More, and A. Rao, *Compos. Part B: Eng.*, **207**, 108596 (2021).
12. J. Zhang, V. S. Chevali, H. Wang, and C. -H. Wang, *Compos. Part B: Eng.*, **193**, 108053 (2020).
13. ELG starts production of recycled carbon fibre mats, <https://www.innovationintextiles.com/elg-starts-production-of-recycled-carbon-fibre-mats> (2016).
14. R. Scaffaro, A. Di Bartolo, and N. T. Dintcheva, *Polymers*, **13**, 3817 (2021).
15. X. Kuang, Y. Zhou, Q. Shi, T. Wang, and H. J. Qi, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **6**, 9189 (2018).
16. Y. Ma, D. Kim, and S. R. Nutt, *Polym. Degrad. Stab.*, **146**, 240 (2017).
17. Y. Ma and S. Nutt, *Polym. Degrad. Stab.*, **153**, 307 (2018).
18. Y. Liu, Z. Yu, B. Wang, P. Li, J. Zhu, and S. Ma, *Green Chem.*, **24**, 5691 (2022).
19. S. Wang, S. Ma, Q. Li, X. Xu, B. Wang, W. Yuan, S. Zhou, S. You, and J. Zhu, *Green Chem.*, **21**, 1484 (2019).
20. A. R. de Luzuriaga, R. Martin, N. Markaide, A. Rekondo, G. Cabanero, J. Rodriguez, and I. Odriozola, *Mater. Horizons*, **3**, 241 (2016).