

탄소복합재 재활용을 위한 화학분해 가능 열경화성 수지 개발

Development of degradable thermosetting resin for recycling CFRP

TRL3

기술내용

탄소복합재의 자동차 적용에 따른 재활용 기술 개발 요구

- 탄소복합재 자동차 부품의 대량생산체제 확보에 따른 확대적용
- 자동차 소재는 폐차시 화학물질규제법 (REACH) 재활용 규정 적용
- 열경화성 탄소복합재 재활용 기술에 대한 환경적 필요성과 수요자 요구가 급증

탄소복합재의 대량 재활용을 위한 소재 및 공정 개발 필요

- 기존기술 : 탄소섬유의 온전한 재활용 어려움 및 친환경 대량 처리 불가능
- 수용액으로 화학분해 가능한 열경화성 수지 개발을 통해 폐 탄소복합재 대량 처리 기술 필요

기술의 특징

- 개발 대상 : 수용액으로 화학분해 가능한 고강도 열경화성 수지
- 개발상세내용
 - 우수한 기계적 특성 : 인장강도/신율 매우 우수, Tg ~120°C 수준
 - 우수한 화학 분해 성능
 - 상대적으로 mild 조건에서 화학 분해 가능 : 물 기반 분해 용액
 - 특별한 장비가 요구되지 않음, 대기압 하에서 분해 가능 : 대량 처리 용이
 - 일반 에폭시 수준의 내화학성 보유
 - 낮은 점도로 인해 다양한 복합재 제조 공정에 적용 가능
 - 기계적 특성과 화학 분해성을 조절 가능

BMW i8

BMW i3

ELV (End of life vehicles) 폐차의 책임: 제조사

탄소복합재 재활용 기술

화학분해 가능 열경화성 수지

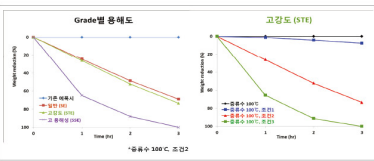
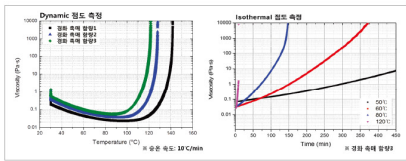
개발수지 특성

항목	고강도(STE)	측정방법	비고
인장 강도 (MPa)	90.3	ASTM D638	-
인장 강성 (GPa)	3.59		
신율 (%)	7.98		
굴곡강도 (MPa)	150	ASTM D790	-
굴곡강성 (GPa)	3.64		
CTE (με/C)	66.7	ASTM E831	TMA
충격강도 (kJ/m²)	1.4	ASTM D256	Izod
유리전이온도(°C)	97.5	ASTM D7426	DSC
	113.4	ASTM D7028	DMA
용해도 (%)	73.5	사각 시편 (20x20x3mm)	중류수 100°C, 3시간

개발수지 적용 탄소복합재

항목	측정값	측정방법	비고
압축 강도 (MPa)	583	ASTM D3410	-
압축강성 (GPa)	51.6		
인장 강도 (MPa)	878		
인장 강성 (GPa)	61.2	ASTM D3039	-
전단 강도 (MPa)	68.7		
CTE (με/C)	60.3	ASTM E831	TMA
유리전이온도 (°C)	119.6	ASTM D7028	DMA
용해도 (%)	조건2	70.1	사각 시편 (100x100x15mm)
	조건3	100	

※ 탄소섬유 (Mitsubishi rayon, TR30, 필치), 섬유체적율: 50.5%



최적화된 화학분해성/점도/물성으로 구조용 복합재의 기지 수지 (matrix resin)로 적합

개발수지 내화학성

표면 경도* (Rockwell hardness)	고강도 (STE)				측정방법
	0일	1일	10일	30일	
중류수	102.4	97.2	102.0	102.0	ASTM D785
아세트	29.0	-	-	-	
에탄올	102.7	96.6	101.2	-	
톨루엔	102.5	103.3	99.8	101.0	
암모니아수(28-30%)	103.3	101.2	-	-	
황산(10%)	103.5	99.6	100.9	-	
에탄올	66.1	-	-	-	

* HRM: 1/2" ball, 100kg

우수성

평가항목	단위	세계최고 성능수준	KIMS 개발 소재 성능수준
복합재 유리전이온도	°C	~120	~120
수지 인장강도/신율	MPa/%	75/4	90/8
표면 경도@황산10%침적30일HRM	-	100	100
유기용제합합@복합재 분해용액	%	30%1	0
탄소섬유 회수율	%	~98	~99
탄소복합재 재활용 처리량	Ton/day-batch	0.7	31

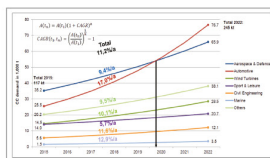
보유기술

- 열경화성 수지 합성 및 변성 기술
 - 화학분해 성능 및 고내열 동시 보유한 열경화성 수지 합성 기술
 - 화학분해 가능 경화제 기술 - 수지 compounding 기술
- 폐 탄소복합재 대량 재활용 기술
 - 수용액 기반의 탄소복합재 대량 재활용 기술
 - 폐 탄소섬유 적용 고강도 탄소복합재 제조 기술
 - 폐 탄소섬유 적용 표면 활성화 기술

[특허] KR10-2016-0095271 PCT/KR2017/001972 섬유보강 복합재의 재활용을 위한 화학분해 가능한 열경화성 수지 조성물 및 이의 용해방법

사업성

- 자동차용 복합재 부품의 세계 시장은 2014년 144 억\$, 2021년 291 억\$로 추정¹⁾
 - 2015년 기준 세계 자동차 생산 대수는 8,547만대, 국내 생산량/판매량은 456/183만대
 - 향후 국내 열경화성 기지 복합재 부품의 적용확대를 가정하면 (20%, 50kg/대) 판매량 기준 연간 18,000톤 이상의 복합재 폐 부품이 발생할 것으로 예측
 - 전 세계 탄소복합재 소요량 전망: 245,000(톤) (2022년)
 - 약 69억\$ 시장 규모로 예상 (탄소복합재 가격 27,994 \$/톤 적용)
 - 재활용이 요구되는 제품을 5%만 가정해도 약 3.4 억\$ 시장을 형성할 것으로 추정
 - 전 세계 에폭시 수지 시장 규모 : 약 105 억\$ (2020년)
 - 재활용이 요구되는 응용분야를 5% 가정하면 약 5.3 억\$ 시장을 형성할 것으로 추정
- 1) Global Automotive Composites Market, Forecast to 2021, Frost & Sullivan, 2016 2) The global CFRP market 2016, Experience Composites, 2016



Degradable Thermosetting Resin for Recycling CFRP

TRL3

Technology Overview

Demand for recycling of CFRP parts used in automobiles

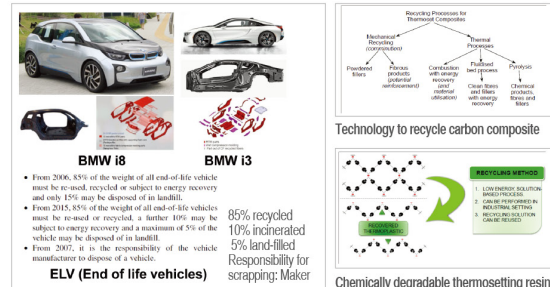
- Widespread usage of CFRP in automotive parts
- Automotive materials are subject to REACH's recycling provisions during scrapping
- Greater need for recycling of carbon fiber-reinforced thermosetting composites environmentally and economically

New technology needed for more efficient recycling

- Existing tech: hardly possible to recycle CFRP massively and eco-friendly
- The present tech: possible to handle used CFRP in large quantity using chemically degradable thermosetting matrix resin

Features

- What to develop: Chemically degradable, high strength thermosetting matrix resin
- Description of development
- Good mechanical properties: Exceptional tensile strength/elongation (Tg ~120°C)
- Good degradability
 - Degradable in a relatively mild condition: Water based
 - No special equipment required under atmospheric pressure: Massive processing possible
- Resistant to chemicals comparable to commercially available epoxy resin
- Low viscosity, applicable to various composite fabrication processes
- Mechanical properties and degradability controllable



Features of the resin developed

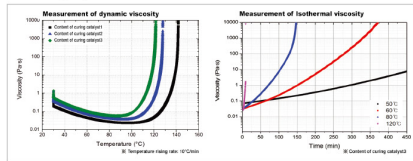
Element	High strength (STE)	Method of measurement	Remark
Tensile strength (MPa)	90.3		
Tensile rigidity (GPa)	3.99	ASTM D638	-
Elongation (%)	7.98		
Flexural strength (MPa)	150		
Flexural rigidity (GPa)	3.64	ASTM D790	-
CTE (μm/m°C)	66.7	ASTM E831	TMA
Impact strength (kJ/m²)	1.4	ASTM D256	Izod
Glass transition temp (°C)	97.5	ASTM D7426	DSC
	113.4	ASTM D7628	DMA
Solubility (%)	73.5	Rectangular spec. (20X20X3mm)	Distilled water 100°C, 3 hours

Carbon composites incorporating the resin

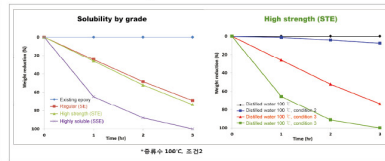
Element	Measured value	Method of measurement	Remark
Compression strength (MPa)	883		
Compression rigidity (GPa)	51.6	ASTM D3410	-
Tensile strength (MPa)	879		
Tensile rigidity (GPa)	61.2	ASTM D3039	-
Shear strength (MPa)	68.7		
CTE (μm/m°C)	60.3	ASTM E831	TMA
Glass transition temp (°C)	119.6	ASTM D7028	DMA
Solubility (%) (Water 100°C, 3 hours)	Condit ion 2	70.1	Rectangular specimen (100X100X1.6mm)
	Condit ion 3	100	

* Carbon fiber (Mitsubishi rayon, TR30, plain), fiber volume fraction: 50.5%

Viscous properties



Chemical degradability



Resistance to chemicals

Rockwell hardness*	High strength (STE)			Method of measurement
	Day 0	Day 10	Day 30	
Distilled water	102.4	97.2	102.0	ASTM D785
Acetone	29.0	-	-	
Ethanol	102.7	96.6	101.2	
Toluene	102.5	103.3	99.8	
Ammonium hydroxide (28-30%)	103.3	101.2	-	
Sulfuric acid (10%)	103.5	99.6	100.9	
DMF	66.1	-	-	

Ideal for matrix resin thanks to its optimized chemical degradability, viscosity and physical properties

* HRM: 1/4" ball, 100kg

Highlights and Strengths

Element	Unit	Global top level	KIMS's level
Composite's glass transition temp	°C	<120	<120
Resin tensile strength/elongation	MPa/%	75/4	90/8
Rockwell hardness @ sulfuric acid 10% deposition, 30days, HRM	-	100	100
Content of organic solvent @ composite degradable solution	%	30% ↑	0
Recovery of carbon fiber	%	Up to 98	Up to 99
Throughput of carbon composite recycling	Ton/day/batch	0.7	3 ↑

KIMS's technologies

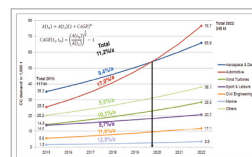
- Synthesis and modification of thermosetting resin
- Synthesis of chemically degradable and highly thermal resistant thermosetting resin
- Chemically degradable curing agent
- Resin compounding
- Massive recycling of waste CFRP
- Massive recycling of CFRP using aqueous solution
- Fabrication of high strength CFRP by recycled carbon fiber
- Surface activation using recycled carbon fiber

- [Patent] KR10-2016-0095271 PCT/KR2017/001972 CHEMICALLY DISSOLVABLE THERMOSETTING RESIN COMPOSITION FOR RECYCLING OF FIBER-REINFORCED COMPOSITE AND DISSOLUTION METHOD THEREOF

Business Cases

- Global composite auto parts market: \$14.4 billion in 2014, \$29.1 billion by 2021¹⁾
- In 2015, 85 M cars produced globally, and 4.5 M/1.8 M produced/sold in Korea
 - Given the estimated increase in use of thermosetting matrix parts (20%, 50kg/car), over 18,000 ton of waste composite parts will be generated per year.
- Global demand for carbon composite: 245,000 ton²⁾ (by 2022)
 - \$6.9B market (assuming carbon composite price is 27,994 \$/)
 - Assuming that 5% of the products need to be recycled, a \$340M market will be created.
- Global epoxy resin market: \$10.5B by 2020
 - Assuming that 5% of the applications need to be recycled, a \$530M market will be created.

1) Global Automotive Composites Market, Forecast to 2021, Frost & Sullivan, 2016
2) The global CFRP market 2016, Experience Composites, 2016



Global demand for carbon composites



Global epoxy resin market