

## Iso-phthalic acid 系 耐蝕性 FRP

金 勝 坤\*

## 1. 緒 言

FRP란 즉 composite material로서 樹脂와 glass가 共存하여 樹脂의 長點과 glass의 長點을 살린 構造材料이다. 樹脂에는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 여러 가지 樹脂가 使用될 수가 있다. 그러나 이 중에서 가장 널리 그리고 一般的으로 使用되는 것은 不飽和포리에

스틸樹脂로서 美國에서는 約 80 %, 日本에서는 90 % 程度 使用되고 있다.

다음 強化材로서는 역시 Fig. 1의 맨위에 表示된 fiber glass가 가장 널리 使用되고 있다. Process라고 된 것은 成型方法을 말한다. FRP라고 하는것은 이와 같은 3가지 重要な 要素 즉 樹脂 強化材 成型方法이 各 各適切하게 選定되어 組合됨으로서 最終적으로 優秀한

## VARIETY AND COMBINATIONS

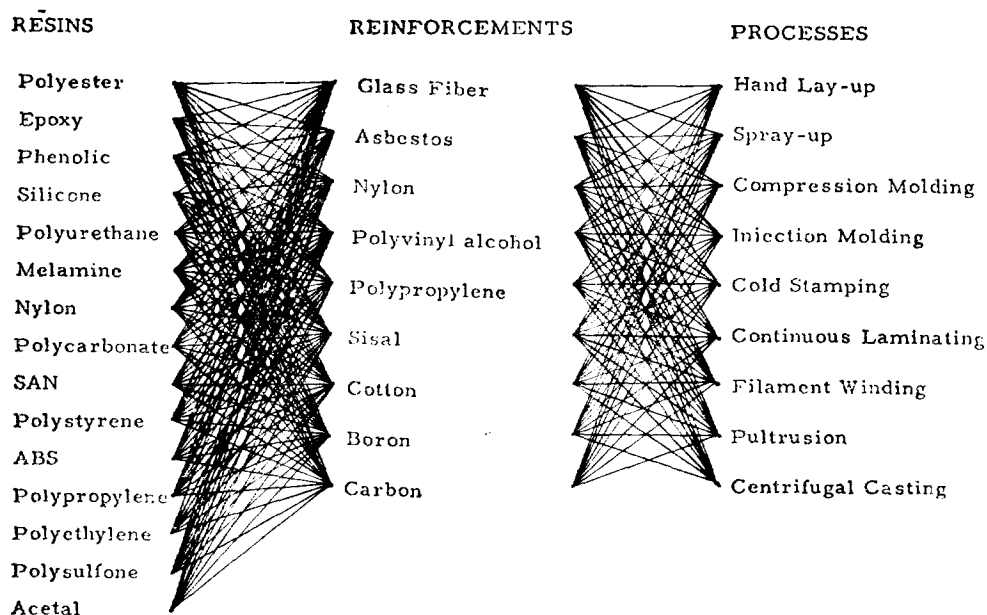


Fig. 1. Variety and Combinations

\* 味元株式會社

性能을發揮하게 된다. 그러한 意味에서 適切な 樹脂와 強化材를 使用해서 適切な 成型方法으로 最終製品을 만드는 것이 大端히 重要하다.

이러한 FRP 중 여기서는 Iso-phthalic Acid 系 (IPA) 耐蝕性 FRP에 對하여 記述 하고저 한다.

## 2. 不飽和 Polyester 樹脂 FRP의 需要

近年에 이르러 急激히 그 用途가 開發되어 여러가지 産業分野에 活用되고 있는 FRP의 日本에 있어서의 需要를 보면 Table 1에 表示되어 있는 바와 같이 1968년에 約 4萬 MT 程度인 것이 1971年度엔 約 10萬 MT으로 年間 約 36%의 平均生長率을 보이고 있다. 現在 日本에서의 主 market는 淨化槽(23%), Bath-Tub (19%) 船舶(11%) 및 容器類(10%)로 나타나고 있다. 今後 工業用途, 容器類 船舶關係 및 自動車關係에 큰 伸長率이 期待되고 있다. 그러기 때문에 日本에서는 큰 化

Table 2 Reinforced Plastics/ Composites  
Shipments by Market in U. S. A.

Markets	1970 MM lbs (%)	1971 MM lbs (%)	1976 MM lbs (%)
Aircraft and Aerospace	28 (4)	25 (3)	40 (1)
Appliances and Equipment	31 (4)	43 (4)	123 (6)
Construction	117(15)	134(14)	317(15)
Consumer Goods	69 (9)	80 (8)	122 (6)
Corrosion Resistant Products	78(10)	89 (9)	241(11)
Electrical Rods, Tubes, Parts	59 (7)	56 (6)	102 (5)
Marine and Marine Accessories	181(23)	260(27)	433(20)
Land Transportation	167(21)	219(22)	648(30)
Others	67 (7)	42 (7)	149 (6)
TOTAL	797(100)	978(100)	2,175(100)

Table 1. Polyester resin- Glass fiber Supplied to FRP\*. 1968 - 1971 in Japan

Markets	in Metric Tons			
	1968(%)	1969(%)	1970(%)	1971**(%)
Corrugated panels, Flat panels	5,780(15)	6,930(12)	8,200(10)	8,380 (8)
Bath-tub	8,830(22)	12,150(20)	15,990(19)	19,120(19)
Sewage storage tank	7,410(19)	13,430(23)	19,980(23)	23,260(23)
Cooling tower	1,550 (4)	1,880 (3)	2,780 (3)	3,660 (4)
Boat	1,890 (5)	3,550 (6)	7,020 (8)	11,200(11)
Transportation	1,000 (3)	1,360 (2)	1,620 (2)	2,710 (3)
Helmets	1,570 (4)	1,710 (3)	2,140 (3)	— (—)
Vessels	2,890 (7)	5,430 (9)	8,180(10)	9,930(100)
Industrial component parts (Pipe, Dome, Electric Component parts, etc)	2,650 (7)	3,930 (7)	5,580 (7)	5,040 (5)
Micellaneous goods (Sporting goods, Manikins, etc)	1,870 (5)	2,570 (4)	3,360 (4)	6,340 (6)
Others (Lining, etc)	4,010 (9)	6,680(11)	10,550(11)	10,610(11)
TOTAL	39,750(100)	59,620(100)	85,400(100)	100,250(100)

\* Thermosetting resin only

\*\* Partly estimation

學會社, 纖維會社, 鐵工會社, Cement會社들이 積極的으로 FRP市場에 進出하고 있는 實情이다.

한편 美國에서는 Table 2에 나타난 바와 같이 1971년에 約 440,000 MT에 達하고 있으며 今後 5年間도 年間 17%의 伸長率이 豫想되고 있으며 1976년에는 約 100萬 MT 이 期待되고있다. 美國의 市場에서 注目되는 것은 1976년에 自動車(30%), 船舶(20%), 耐蝕性分野(11%), 建築關係(15%), 機器(6%)의 分野이다.

美國이나 日本에서 이와 같이 今後 FRP의 需要가 成長하게될 理由로서는 다음 5가지를 들 수 있다.

① 長期間에 걸친 FRP의 實際使用한 data가 蓄積되어 왔다는 點이다. 즉 産業的으로 活用된 歷史는 美國에서는 27年 日本에서는 17年이 되고 있어 中間 使用 實績 data가 今後 새로울게 FRP를 使用할 경우의 지침이 되기 때문이다.

② 成型材料 및 成型技術의 進歩를 들 수 있다. 前述한 바와 같이 FRP는 樹脂와 glass의 組合으로 製品에 適合한 成型技術로 成型해야만 된다. 따라서 이 成型方法은 施工에 相當히 까다로운 點이 많았었다. 그러던 것이 最近에 SMC(Sheet Molding Compounds) 또는 BMC(Bulk Molding Compounds) 등이 開發되고

成型技術도 F. W. (Filament Winding)법이 라던가 Cold Press 法 등이 開發되게 이르렀다.

이러한 材料와 方法에 依하여 FRP 는 여러가지 規模로 經濟的으로 成型할 수 있게 되어 今後의 FRP 伸長에 크게 寄與하게 될 것으로 考慮된다.

③ FRP 製品을 使用하는 例에서 積極的으로 FRP 를 받아드리게 되었다는 것이다. 이것은 勿論 data 의 蓄積과 技術의 進步의 結果라고도 말할수 있겠으나 美國에서는 General Motors, Ford 와 같은 自動車 maker 가 積極的으로 FRP 를 自動車의 車體나 部分品製作에 받아드리게 되었던 것이다.

④ 다음 理由로서는 FRP 業界가 需要者로부터의 여러가지 要求나 問議에 對하여 答辨할 수 있게 되었다는 事實이다. FRP 가 實用化되었던 當時에는 아주 적은 規模로 出發했던 것으로 別로 業界로부터 注目을 받지 못했으나 FRP 가 優秀한 構造材料라는 것과 重要한 化工産業의 最終 market 가 될수 있다는 것 등이 널리 認識되어 큰 企業體들이 FRP 企業에 積極的으로 參與하게 되고 따라서 많은 研究者 技術者가 이에 從事하게 됨으로서 最終使用者로부터의 여러가지 質疑에 答辨할 수 있게 된것이다.

⑤ 맨 마지막으로 協會의 活動을 들수 있다. 美國에서는 SPI (Society of Plastics Industry)가 強力한 活動을 하고 있으며 日本에서는 強化 Plastics 技術協會가 活躍을 하고 있다. 이와 같은 協會가 FRP 의 特殊한 長點을 널리 紹介하고, 또는 FRP 의 諸般 規格等を 制定하고 있다.

以上이 今後 FRP 가 크게 成長할 수 있는 理由라고 생각된다.

한편 技術的인 要因으로 다음 8가지를 들수 있다.

- ① Design 이 自由롭게 될수 있다.
- ② 鐵에 比하여 耐蝕性이 優秀하다.
- ③ 強度가 크다.
- ④ Dimention 의 安定性이 좋다.
- ⑤ 各 部分品の 集約이 可能하다.
- ⑥ 金屬에 比하여 重量이 가볍다.
- ⑦ 組立費用이 싸다.
- ⑧ 最終 손질費用이 金屬보다 싸다.

이와 같은 性能面에서 큰 利點을 活用할 수가 있어 FRP 産業은 크게 伸長되어 온 것이다.

### 3. 不飽和 Polyester 樹脂

FRP 用 樹脂의 主流를 이루고 있는 不飽和 polyester 樹脂란 Fig. 2 에 나타낸 바와 같이 一般的으로 不飽和二

鹽基酸 및 二飽和 鹽基酸과 多價알콜 즉 glycol과의 ester 化로서 얻어지는 不飽和 alkyd 樹脂를 styrene-monomer 와 같은 重合性 單量體에 溶解한 液狀樹脂를 말하며 實際使用時는 여기에 觸媒 또는 促進劑를 添加하여 硬化 成型시킨다.

通常 不飽和二鹽基酸이라고 하면 無水 馬來인酸, 후마루酸 등이 使用되며, 飽和二鹽基酸으로는 無水 후타루酸 또는 이소-후타루酸(Iso-phthalic Acid) 등이 쓰여진다. 한편 glycol 로서는 ethyleneglycol diethyleneglycol 또는 propylene glycol 등이 使用되고 있다.

이러한 不飽和 polyester 樹脂는 Fig. 3 의 工程圖와 같은 製造工程에 依하여 製造된다.

이렇게 製造되는 樹脂는 styrene-monomer 外에 重合 禁止劑, 重合觸媒, 重合促進劑 등이 添加되며 때에 따라서는 thiotropic 劑나 空氣에 接해도 重合할 수 있게 paraffin 등을 添加劑로 加하기도 한다.

이러한 不飽和 Polyester 樹脂는 그 特性에 따라 다음과 같은 여러가지 種類로 區分된다.

1. General Purpose
2. Resilient Type
3. Flexible Type
4. Chemical Resistant
5. Flame Retardent
6. Heat Resistance
7. Weather Resistance
8. Air Drying
9. Special Application Resins

### 4. Iso-phthalic Acid (IPA)系 不飽和 Polyester 樹脂

一般的으로 耐蝕性이 강한 不飽和 polyester 樹脂의 代名詞처럼 불리우는 FRP 系 不飽和 polyester 樹脂는 不飽和 polyester 樹脂의 飽和二鹽基酸으로 Iso-phthalic acid 를 使用해서 製造되는 樹脂를 말한다. 이 IPA 의 原料는 m-Xylene 으로 이는 通常 混合 Xylene 中에 約 40 % 程度 包含되어 있다. 混合 Xylene 은 4 種의 Xylene 異性體의 混合物로서 그 分離를 經濟的으로 行하는 일은 化學工業에 있어서 하나의 골치거리 되어있을 程度로 어려운 問題가 많았으나 蒸溜技術의 進步에 따라 o-Xylene 과 Etlyl benzene 은 蒸溜에 依하여 分離하는 것이 工業的으로 可能하게 되고 p-Xylene 도 그 融點이 높은 것을 利用하여 深冷分離法으로 工業的으로 分離되고 있다. 高純度の m-Xylene 을 抽出하는 것은 大端히 問題點이 많은 것으로 알려있던 것이 三菱개스화

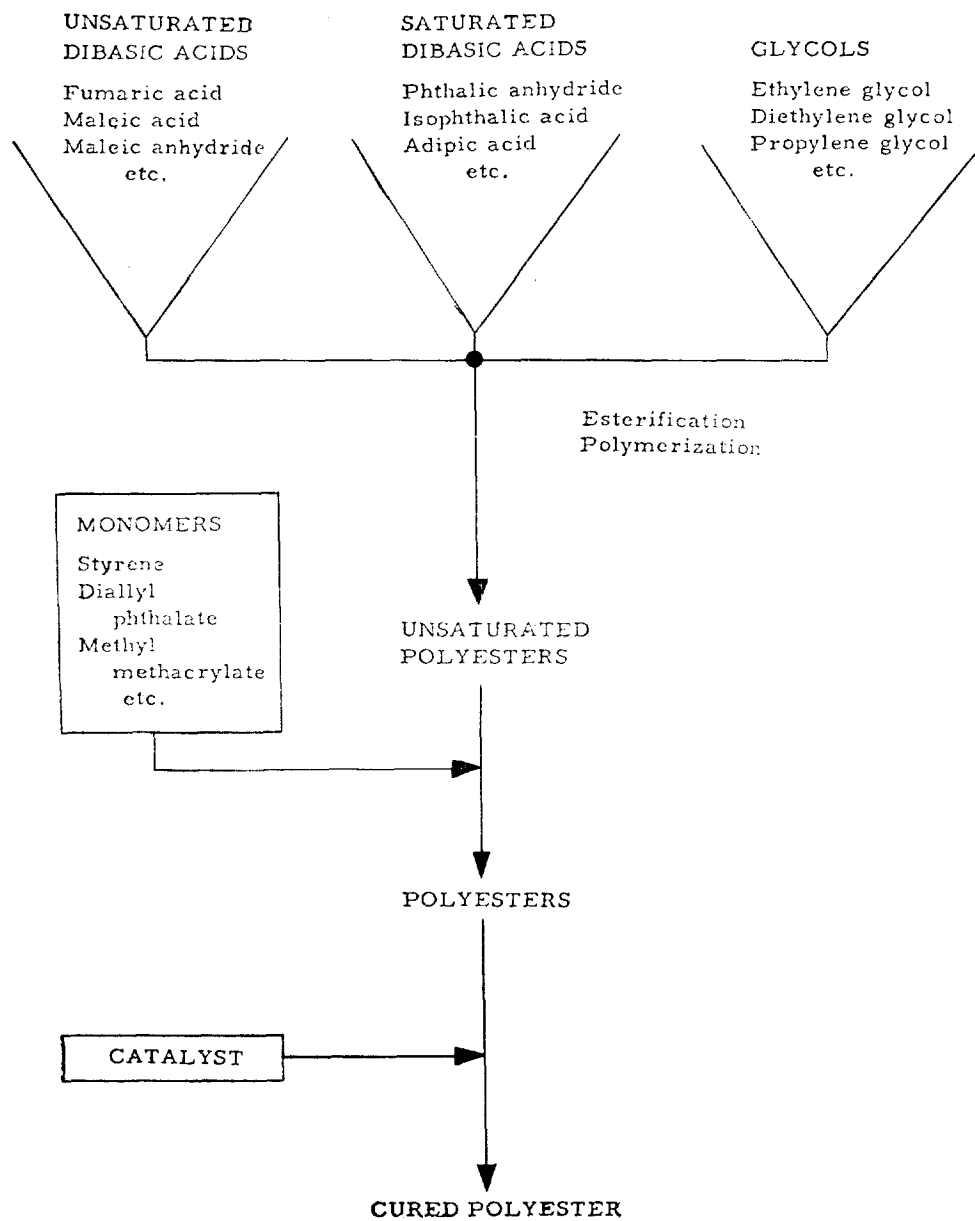


Fig. 2.

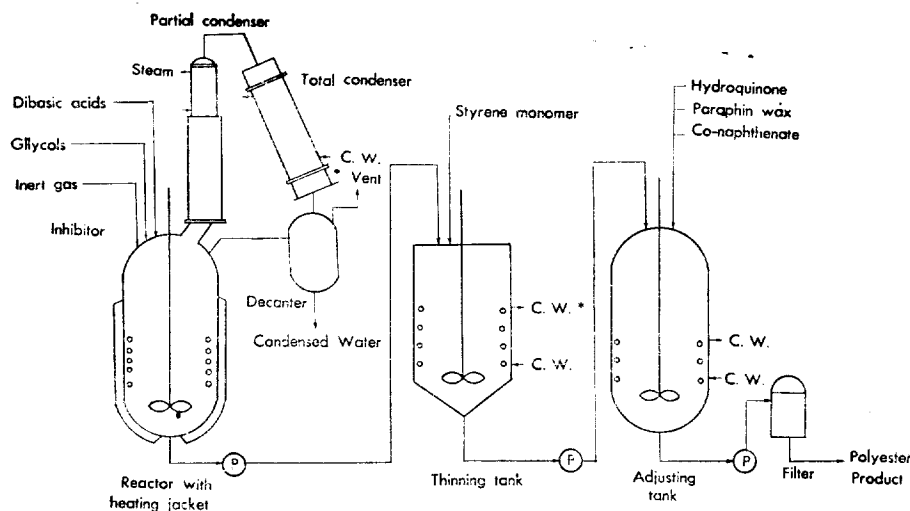


Fig. 3. Typical Plant for Polyester Resin Production

學가 經濟的으로 그 抽出하는 方法으로 工業化하게 이  
르게 되었다. 또한 *m*-Xylene의 酸化하는 方法은 美  
國의 Amoco Chemical Co.가 그 技術을 所有하고 있  
어 液相 酸化法에 依하여 *m*-Xylene에서 iso-phthalic

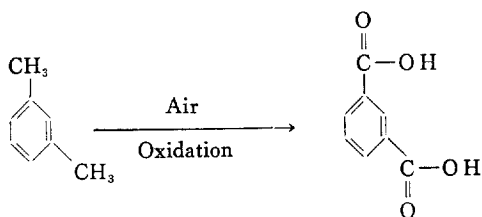
(Extraction)

Mixed Xylene → Meta-Xylene

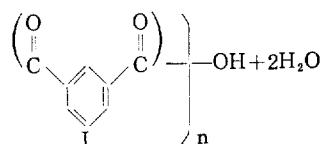
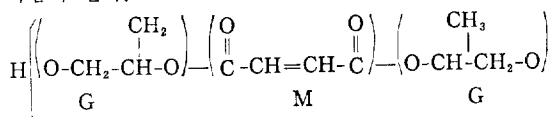
{ Meta-Xylene  
Para-Xylene  
Oftho-Xylene  
Ethyl Benzene

Meta-Xylene

Isophthalic Acid



다음과 같다.



M. W. = 900~3,500 G: Glycol, M: Maleic Acid, I: IPA

acid를 製造되고 있다.

다음에 Xylene 이성체의 物性和 *m*-Xylene의 酸化에  
依한 iso-phthalic acid의 反應을 소개한다.

IPA系 不飽和 polyester의 基本的인 化學構造式은

	O-Xylene	m-Xylene	p-Xylene	Ethyl benzene
構 造				
沸 點 °C 760mm Hg	144.411	139.104	138.351	136.186
融 點 °C	-25.173	-47.872	13.263	-94.975

通常 分子量은 960~3500 程度가 되나 耐藥品性的의 用  
途로 使用되는 것은 2000~2500 程度가 된다. 이는  
styrene에 溶解되면 不飽和二鹽基酸의 二重結合과  
styrene의 二重結合이 연결이 되어 硬化反應을 일으키  
게 된다.

이 構造式은 iso-phthalic acid와 maleic acid가 1  
mol:1mol의 比로 使用된 formulation의 경우의 것이  
며, propyleneglycol의 通常 10% 過剩로 使用됨으로  
2.2mol가 된다. 樹脂의 合成은 2段法이 採用하고  
있는데 第1段의 反應은 iso-phthalic acid와 propylene-  
glycol의 ester化反應이며, 다음에 maleic acid를 加해  
第2段의 cooking을 行한다. 反應은 充分히 行하여 酸

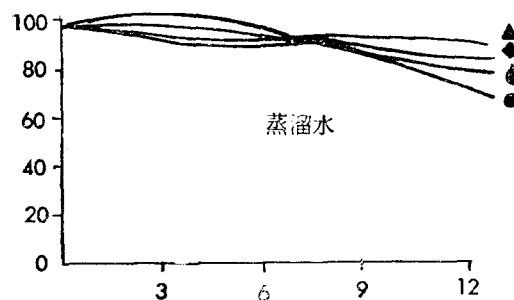
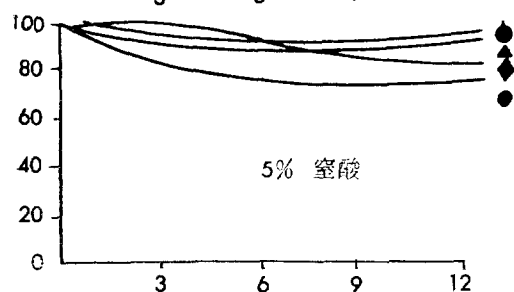
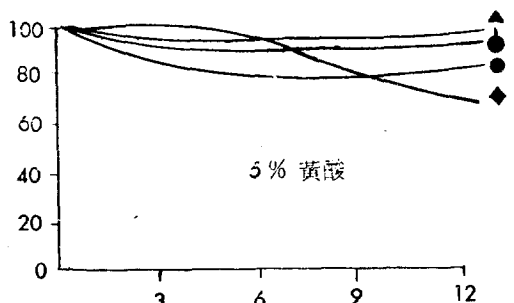
價를 10 以下로 띠러트릴 必要가 있다. 最終的으로 styrene을 40 % 程度가 되게 加하여 樹脂가 60 % 程度

#### 이소프타루酸—프로피렌글라이콜樹脂의 配合

Table. 3.

	mol 比	3 liter 規 模	1000 wt 比 率
IPA-SB	8.0	1329 g	440
후마루酸	8.0	929	308
프로피렌글라이콜 (PG)	17.6 (過剩率 10%)	1339	443
合 計		3597	1191
縮 合 水		576	191
理 論 收 量		3021	1000
重合禁止劑		0.29	0.1

實收量에 對하여 100ppm



가 되게 하며 分子量으로 2500 前後까지 cooking 해야 된다. 이때 OH 價는 40 以下로 35 前後가 된다.

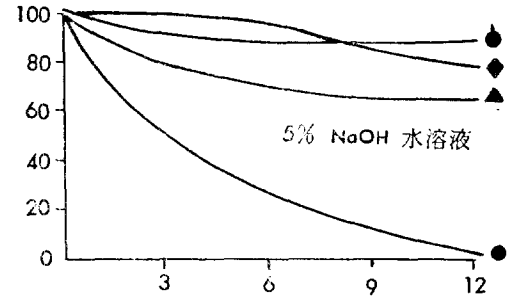
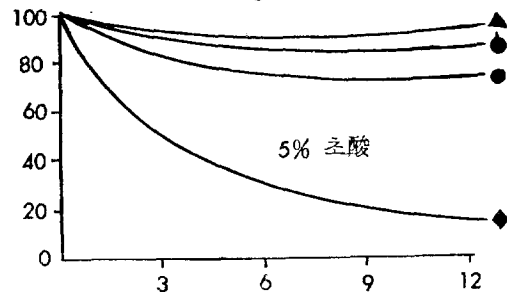
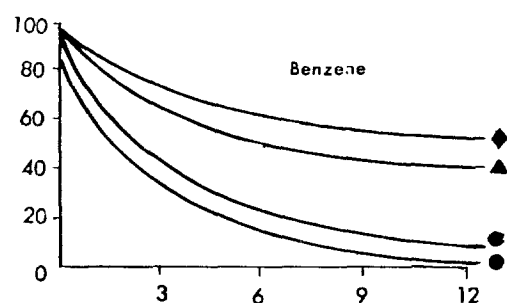
分子量을 M 라하고 1g 中の KOH 의 mg 數 10 OH 價를 35 라고 하면

$$M = 56.1 \times 2 \times 1,000 \times \frac{1}{10 + 35} = 2500$$

열 Table 3. 에 iso-phthalic acid-propylene glycol 樹脂의 配合例를 나타냈다.

#### 5. IPA 系 不飽和 polyester 樹脂의 特性

IPA 系 Polyester 樹脂의 特性中 가장 代表的인 것은 그 耐蝕性에 있다. 다음에 여러 형태의 IPA 系 樹脂中 耐藥品性의 IPA 系 樹脂의 特性을 다른 樹脂와 比較하



▲ Isophthalic Polyester      ● Phthalic Polyester  
● Bisphenol-A Polyester      ◆ Bispheno-IA Polyester

Fig. 4. 各種 FRP Laminate의 曲强度維持率

縱 軸: 曲强度維持率(%)

橫 軸: 月 數

여 그 優秀함을 나타내고져 한다.

### (1) 耐蝕性

各種樹脂를 使用하여 Hand Layup 法에 依하여 만든 FRP 試片을 Benzene, 5% NaOH, 蒸溜水, 5% 醋酸, 5% 黃酸 및 5% 窒酸溶液에 22°C 에서 1年間 浸漬시켜 그 FRP 의 曲强度의 維持率을 試驗해 보았다.

試驗에 使用된 4 種의 樹脂는 다음과 같으며,

1. Epichlorohydrin-Bisphenol-A Epoxy, Amine Cured
2. Bisphenol-A Type Polyester
3. 1/1 Isophthalic-Maleic Propylene Glycol Polyester
4. 1/1 Phthalic-Maleic Propylene Glycol Polyester

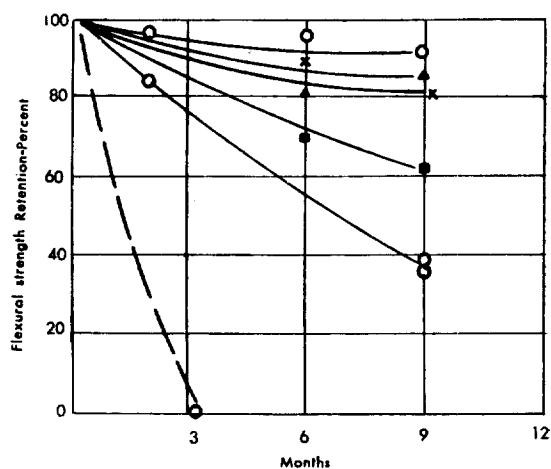
硬化는 常溫 즉 22°C 에서 10日間の curing 을 시킨 다음 使用했으며 glass mat는 3 ply 1½ oz/ft² Laminate 의 두께는 1/8 in. 試片의 크기는 4 in × 10 in로 했다.

5% 黃酸에 對한 試驗結果를 보면 Fig. 4 에 表示된 바와 같이 Epoxy 樹脂의 强度에 若干 떨어지는 것을 알 수 있다.

5% 窒酸에 對해선 全般的으로 良好하나 phthalic Polyester 樹脂의 强度低下를 볼 수 가 있다. 蒸溜水에 對해서도 全般的인 若干의 低下가 있으나 IPA 系 樹脂는 優秀한 强度 保持能力이 있음을 나타내고 있다.

한편 Benzene 液에 넣어 試驗한 强度曲線을 다타 낸 것을 보면 여기서 無水후라루酸系와 Bis-phenol系의 樹脂의 强度가 1年後에는 0으로 떨어진것을 알수가 있다. Benzene 은 強力한 溶劑로 IPA나 Epoxy系의 樹脂

로 1年後에는 相當한 强度低下를 초래하고 있으나 他



Resins Based on AMOCO IPA

○=1/1 Propylene Glycol

×=1/1 Neopentyl Glycol

□=1/2 Propylene Glycol

△=1/150 % Propylene Glycol

50% 1,4-cyclohexanedimethanol

Other Resins

○=1/1 Propylene Glycol, Phthalic Anhydride

○=Bisphenol-A polyester

Fig. 5. Flexural Strength Retention of Castings Immersed in Benzene for One Year at 72°F

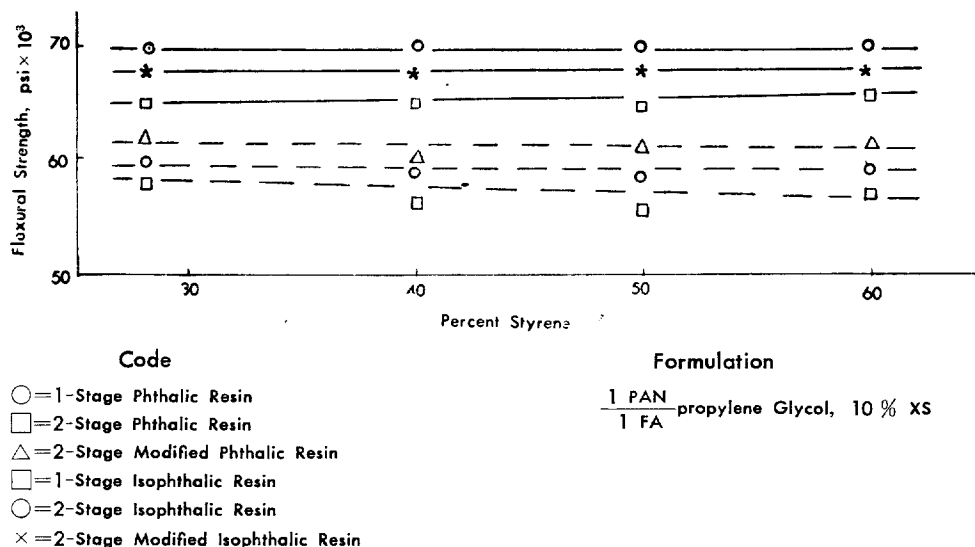


Fig. 6. Effects of Styrene on the Flexural Strength of Phthalic and Isophthalic Resins Processed by Three Methods 12-ply laminates

樹脂에 比하여 優秀한 耐藥品性を 나타내고 있음을 알 수 있다.

5% 초산에 의한 結果曲線을 보면 Epoxy樹脂와 초산에는 大端히 弱함을 나타내고 있다. 한편 無水후타루酸系樹脂는 알카리에 大端히 弱하여 5% 苛性소다에 强度가 1年後엔 0으로 떨어진것을 알 수있다.

이 試驗에 使用된 iso-phthalic acid系 不飽和 polyester樹脂의 組成은 iso-phthalic acid가 1 mol 無水마렌인酸

이 1mol 프로피렌 Glycol 이 2.2 mol로서 같은 IPA系 不飽和 polyester樹脂라 할지라도 그 組成이 다르면 耐蝕性에서는 相當히 差位가 있다. Fig 5은 glass fiber로 強化시키지 않은 各種樹脂의 casting 試驗片로 同一하게 試驗한 結果를 圖表化한것인데, bis-phenol系나 無水 부타루酸는 前試驗때와 마찬가지로 그 强度가 얼마안가서 低下되고 있으며 IPA系樹脂는 全般的으로 그 强度維持能力이 좋으나, IPA의 含量에 따라 그 優劣

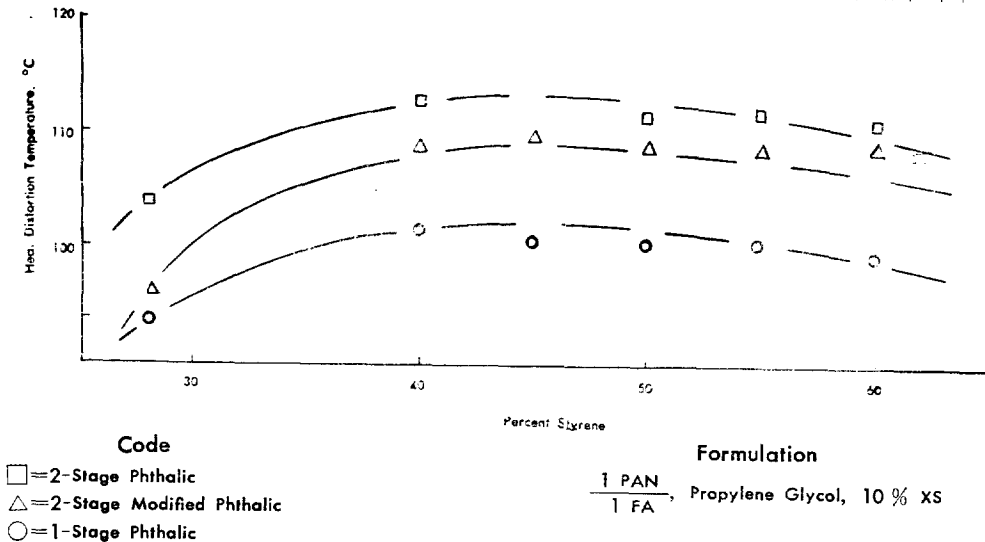


Fig. 7. Effects of Styrene Content of the Heat Distortion Temperature of Phthalic Resins Processed by Three Methods Unreinforced Castings

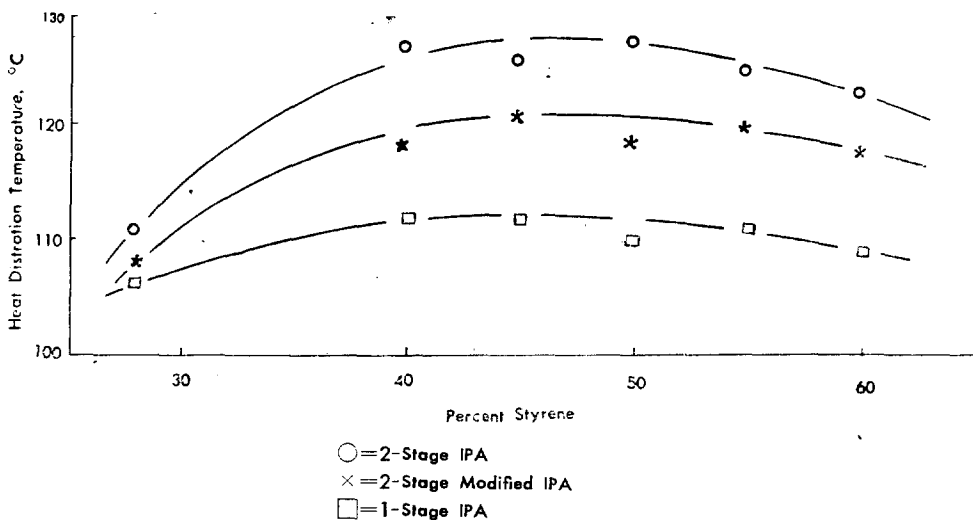


Fig. 8. Effects of Styrene Content on the Heat Distortion Temperature of Isophthalic Resins processed by Three Methods Unreinforced Castings



성이 比例하고 있음을 나타내 주고 있다.

## (2) 機械의 特性

耐蝕性 以外에 IPA系 樹脂는 機械的 強度가 强하다. Fig. 6에 無水후타루酸系와 IPA系 樹脂의 曲強度를 나타낸 曲線이다.

IPA系나 無水후타루酸系나 모두 3種의 woking 方法 즉 1段法, 2段法 및 2段改良法에 依한 樹脂의 特性을 나타냈으나, IPA系는 2段法에 依하여 woking 되는 것이 普通이며 無水후타루酸系는 通常 1段法에 依한다. 兩系 모두 不飽和酸과 飽和酸의 mol 比는 1對1이며, 使用된 試片은 12 ply의 cloth Laminate로 行 하였다.

이와 같은 兩樹脂의 強度를 49 % styrene 含量時를 기준하여 比較해보면 IPA系가 約 20 % 높은 48 kg/cm<sup>2</sup>를 나타내며 PA系는 40 kg/cm<sup>2</sup>를 나타낸다.

이 比較曲線에 또하나 알수 있는 것은 styrene의 含量은 強度에거이 無關하다는 事實이다. Styrene은 普通 30~60 %의 사이에서 使用되는데 耐藥品性의 樹脂로서는 40 %가 標準이 된다. 前項의 耐蝕試驗또 이 40 %를 基準한 것이다.

한편 熱變形溫度로서 無水후타루酸系와 IPA系를 比較하면 역시 IPA系가 優秀함을 알 수 있다. Fig. 7, 8에 各各 無水후타루酸系와 IPA系의 styrene含量에 따른 熱變形曲線을 나타 내었다. 比較는 역시 IPA系는 2段法 無水후타루酸系는 1段法으로 하는것이 通常이다.

## (3) 耐沸水性

IPA系 樹脂의 耐沸水性을 比較試驗하기 爲하여 無水후타루酸의 飽和二鹽基酸中の 占有率이 0 % 5 % 30 % 100 %인 樹脂를 만들어 styrene 含量 40 %로 하여 BPO 1.0 %로 60°C에서 3時間 80°C 2時間, 105°C 2時間 120°C 2時間으로 硬化시켜 두께 3 mm로 casting한 試片을 30日間 沸騰蒸溜에 넣어 그 外觀을 比較 檢査하였다.

100 %無水후타루酸을 使用한 것은 全面에 적은 금이 갈뿐 아니라, 不透明한 狀態가 될만큼 表面이 損傷하였다.

無水후타루酸이 5 % 10 % 30 % 包含되어 있는 樹脂는 모두 程度의 差位는 있으나 全般的으로 가는 금들이 생기어 耐沸騰水性이 없음을 나타내고 있다.

즉 耐沸水性이 要求되는 用途에는 無水후타루酸이 全然包含안된 IPA系 樹脂를 使用해야 한다는 結論이다. 다시말해서 bath tub用으로는 絶對적으로 IPA系 樹脂가 要求된다.

## 6. IPA系不飽和 Polyester樹脂 FRP의 用途

一般的인 用途로서는 너무多様하여 일일이 說明하기 어려움으로 1972年 2월에 美國의 Washington D. C에서 行한 SPI의 強化 Plastic 部門의 展示會에 出品된 것을 爲主로 例示하면 다음과 같다.

- (1) 耐沸水性을 利用한 Bath-Tub
- (2) 地下埋設用 Gasoline Tank
- (3) Chemical Tank((例)黃酸 15 %, 50 °C 20 m<sup>3</sup>)
- (4) 車體 (例)General Motors 社의 Corvet란 車種)
- (5) 大型漁船(通常 Gel Coat는 全部 IPA系)
- (6) 耐藥品性을 活用한 化工機械(Filter Press, Oliver Filter等)
- (7) FRP Pipe(例: 日本富士化工의 富士 Pipe)
- (8) 鐵路와 枕木과의 연결用 裝置(例: 日本東海道新幹線)
- (9) 大型 Oil Tank의 底部補修
- (10) 其他耐蝕性和 耐候性 또는 電氣絶緣性이 要求되는 分野

## 7. 結 論

지금까지 IPA系의 FRP가 耐蝕性이 大端히 優秀하여 化工裝置 機械의 有效한 構造材料로 使用될 수 있다는 點을 強調하였다.

이제 까지 從來의 金屬材料에 依한 化學工場의 裝置 機械는 化學工學을 專攻으로하는 Engineer가 塔槽類, 配管等의 size를 中心으로 한 design 또는 Know-How를 包含하는 裝置內部의 構造를 design하여 이를 機械工學系統의 Engineer가 인수하여 機械工學의인 設計를 하여 製作하여 手順으로 化學工學과 機械工學 사이에 일이 完成되는 것으로 생각되어 왔다.

그러던 것이 FRP를 化學裝置에 使用하게 되어 여기에 또하나 다른 技術 즉 樹脂의 成型이란 새로운 技術要素가 들어 가게된다. 즉 FRP를 化學裝置로서 活用하려면 化學工學, 材料力學을 包含하는 機械工學 및 樹脂의 成型을 包含하는 高分子 工學의 3가지 基本的인 技術이 調和가 되어 비로서 優秀한 FRP에 依한 化工機器 裝置가 完成되리라 생각된다.

이와 같은 FRP에 依한 化學裝置의 設計 및 製作은 美國이나 日本에서도 이제부터 本格化 되어가는 段階라고 할 수 있다. 여기 韓國에서도 새로운 技術分野라는 點에서 關心을 갖어 주기 바람에 여기에 紹介한 것이 多少라도 參考가 되어주면 그 以上 榮光이 없겠다.