

材料로서의 高分子物質의 發達과 化工裝置에 利用

漢陽大學校 工科大学

高分子工學科 金 啓 用

1910年 L. H. Bakeland 에 依한 Bakelite 가 金屬代用高分子材料로 發明된 以來 挑躍的인 發展으로 20世紀中葉부터는 高分子材料時代에 到達하여 數 많은 種類의 高分子物質이 우리 人類의 生活周邊에서 使用되고 있는데 그 代表的인 例를 列擧하면 合成樹脂 合成纖維 合成 고무 및 合成皮革 等이라 하겠다.

한편 各種 工業材料의 需要에 對한 將來의 전망은 석유위기의 問題로 인해서 가정이 좀 달라질지는 모르겠으나 Fig. 1 및 2에 表示한바와 같이 1980年~1985年에 가서는 生産容積으로 볼때 鐵鋼生産을 앞지르며, 2000年에 이르러서는 1인當全材料 消費量도 現在의 8배로 上昇할 것으로 豫想되며 그때의 工業材料의 主役은 Plastics로 代替될것으로 豫測된다. 이와같이 Plastics 가 各種 材料에 使用하게된 重要한 理由는 金屬, 鈾業 및 木材에 못지않은 여러가지 長點이 있기 때문이다. 우선 高分子材料를 用途別로 區分하면 Table 1과 같다.

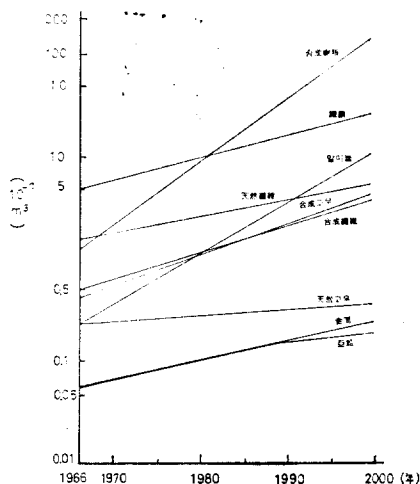


Fig. 1 各材 種料 消費量의 豫測 1)

Table 1

生活材料; 衣類, 雜貨, 食品, 寢具, 신발類
包裝材料; 食品包裝, 輸送用 상자, 카-바
建築材料; 內裝材, 양탄자, 斷熱吸音材, 塗料, 接着劑
電氣材料; 絕緣材, 燈具, 電線被覆, 테프
機械材料; 齒車, 피스톤, 브레이크, 링
構造材料; 自動車, 車輛, 航空機, 船舶等의 強度材料, 콘크리타類
防振材料; 고무, 타이아, 防振고무, 防舷材
耐蝕材料; 化學裝置, Coating, 塗料
土木材料; 工事用材, 防水處理, 接着劑
印刷材料; 寫眞材料, 印刷材料, 情報記憶材料
其 他; 醫療品, 食品(添加劑), 水産(漁網等), 化粧品, 醫藥用品

A. 高分子材料의 發達

最近에 飛躍的인 發展을 한 複合材料인 FRP (Fiber reinforced plastics)와 FRTP (Fiber reinforced thermoplastics)는 構造材料로서 機械, 電氣, 建築, 航空機, 宇宙, 車輛 및 船舶 等에 널리 사용되고 있다. 美國의 FRP의 將來 展望과 그의 材料로서의 特性을 Table 2와 3에 나타내었다. 大略 增加率이 每年 21%에 達하고 있다.

Table 2. 美國의 FRP 增加展望

(單位 1000ton)		
用 途	1969년	1975년
農 業 設 備	15.9	74.9
航 空 宇 宙	18.2	63.5
設 備 裝 置	17.2	54.5
構 造 材	54.5	299.0
消費者用製品	29.5	86.0
電 氣 機 器	38.6	79.0
Pipe, tank	43.1	145.0
輸 送	95.5	327.0
其 他	19.1	72.0
合 計	440.0	1405.0

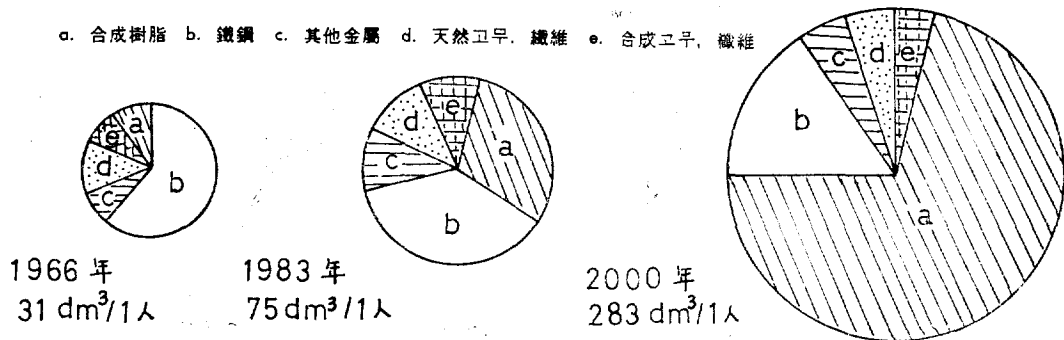
Fig. 2. 2000 년까지의 各種材料 消費量の 推移¹⁾ (1人當 容積)

Table 3. 高强度金属材料과 FRP의 强度

	引張強度 $\sigma(\text{kg/cm}^2)$	密 度 $\rho(\text{kg/cm}^3)$	比強度 $\sigma/\rho(\text{cm})$
Epoxy-glass 纖維法(FW法)	6.0×10^3	2.0×10^{-3}	3.0×10^6
Beryllium 合金(98%)	4.9×10^3	1.8×10^{-3}	2.72×10^6
超 高 强 力 鋼	20.0×10^3	7.8×10^{-3}	2.56×10^6
Polyester-glass 섬유	4.9×10^3	2.1×10^{-3}	2.33×10^6
Aluminum 合金75ST6	6.0×10^3	2.8×10^{-3}	2.14×10^6
Epoxy-glass 섬유(積層)	4.2×10^3	2.0×10^{-3}	2.1×10^6
Phenol-glass 섬유(積層)	4.2×10^3	2.0×10^{-3}	2.1×10^6
4130 鋼	9.5×10^3	7.8×10^{-3}	1.21×10^6

이와같이 FRP의 生産量이 急速히 增加하고 構造材料로써 各광을 받고 있는 理由는 金属材料의 特性인 强度를 이것이 가진 때문인데 오히려 比強度에 있어서 表3에서 보는바와 같이 FRP쪽이 우수하다. FRP에서 絶對量으로는 glass fiber에 Polyester를 複合시킨 것이 많지만 glass fiber 代身 耐熱성이 큰 炭素纖維, Boron 纖維 또는 Ceramics나 金屬으로된 Whisker에 phenol, epoxy, Silicon 및 Furan Resin 등과 複合시켜 만든 FRP를 特殊用途의 構造材料로써 宇宙開發이나 海洋開發용으로 使用하고 있다. 이 중 Rocket나 宇宙船에서 要求되는 가벼우면서도 强度가 크고 比較的 短時間이나나 超高温에 견디는 재료로서 FRP가 사용되는 理由로는 여러 長點이 있으나 특히 熱傳導도가 낮으며 이로 인한 超高温에서의 ablation이 적은데 起因된다. Rocket의 Nozzle Throat에서 噴射된 燃燒 gas의 溫度는 $2000 \sim 3000^\circ\text{C}$ 에 達하며 宇宙船이 大氣圈에 再突入時에는 1分 以內라는 짧은 時間에 $3000 \sim 7000^\circ\text{C}$ 까지 上昇하게 된다. 이때 그의 表面이 炭化되어 分解한 Plastics의 分解生成物은 氣化熱로 表面에서 發生한 熱

을 吸收하여 溫度上昇을 억제하며 同時에 炭화된 表面은 熱傳導도가 낮아지기 때문에 内部材料는 侵害를 받지 않게 된다. 海洋開發用 深海潜水船은 6000m라는 潜水深度를 가지므로 外壓에 對한 船體의 安全때문에 金属材料로는 自體重量이 增加하여 自身の 排水量만으로는 浮力を 가져오지 못함으로 이 역시 가볍고도 강한 材料가 要求된다. 현재 사용되는 材料는 Plastics나 유리로 만든 micro balloon(微小中空球)을 均一하게 나열하고 여기에 樹脂를 浸透시켜 만든 Syntactic form을 使用한다.⁴⁾ 美國에서 實用되고 있는 것으로는 Emersion and Cuming社의 IG-101, FT-102, Minnesota Mining and Manufacture Co.의 B-35D, B-40D 등이 있다.

한편 高分子材料는 有機物質이 主軸이 됨으로 種類에 따라서는 可燃性이라는 缺點이 있다. 특히 難燃性 高分子材料가 절실히 要求되는 分野로는 建築材料, 電氣部分品材料, 車輛內裝材料 및 纖維 등이다. Plastics의 難燃化는⁵⁾ 磷酸 ester, Halogen 化合物, antimon系 化合物 및 亞鉛化合物 등의 難燃劑를 添加하여 行해지고 있는데 美國에서의 難燃 Plastics의 總消費量은 大略 Plastics 生産의 1% 程度이다. 纖維의 難燃化는 磷酸안티몬, 硼酸의 鹽類以外에 포스포카본산아미드의 메틸올 化合物등 有機系 難燃劑를 첨가하거나 難燃性인 Vinyl Chloride 또는 Vinylidene Chloride를 可燃性纖維와 共重合시키거나 難燃性纖維와 Blend 紡糸하여 難燃化하고 있다.⁶⁾ Plastics의 특징은 溫度依存性이 크다는 것이다. 대개의 Plastics는 $數10^\circ\text{C}$ 에서 100°C 를 上廻하여 軟化한다. 耐熱성이 크다고 하는 Silicon 및 Teflon도 그의 使用範圍가 200°C 前後이다. 工業材料로서 使用할때 重要な 것은 熱變形溫度 및 熱分解溫度

가 높아야 한다. 이와같은 短點을 改善키 위한 꾸준한 研究結果 耐熱性樹脂 및 耐熱性纖維 分野에서 많은 成果를 거두어 지금은 融點이 250~300°C의 PPO (General Electric Co.), Polysulfone(Union Carbide Co.) 및 Polymer 360(Minnesota Mining and Manufacture Co.) 등의 耐熱性 高分子가 商品化되었다.⁷⁾

이보다 높은 350°C 이상의 軟化點을 가진 纖維로서는 Polymetaphenylisophthal amide로부터 만든 “Nomex”가 Du Pont Co.에서 販賣되고 있다. 또한 耐熱性 接着劑로서는 Polyimidazole 系의 “Imidite” “Al-polymer type 10” 등이 開發되었다.

한편 比重 및 熱傳導性이 작은것을 利用하여 製品化한 것으로써 發泡製品을 들수가 있는데 建築材 電氣材의 絶緣材 또는 包裝材로서도 使用되고 있다. 몇가지 Plastics 發泡製品에 對한 熱傳導度는 Table 4와 같다.

Table 4 高分子發泡體의 熱傳導度

	熱傳導率 cal/sec·cm ² (deg/cm)×10 ⁻⁵
軟質 Polyurethane form	9~10.5
硬質 Polyurethane form	4~6
Phenol resin form	9~
Urearesin form	8~
Polystyrene form	9~
Polystyrene-acrylonitrile form	10~
Polyethylene form	10~

Plastics는 film 成形性이 좋고 光透過性이 좋아서 包裝材 또는 農業分野의 溫床用으로 使用하는 것은 周知의 事實이며 氣體透過性과 吸水性이 작으므로(表 5 참조) 食料品 및 醫藥品등의 長期保存을 위하여 眞空包裝 또는 包裝內의 空氣를 窒素等の 不活性 gas로 置換한 不活性 gas 包裝等이 최근에 많이 使用되고 있는데 無毒性

Table 5 Plastics film의 氣體透過性(20°C)

高 分 子 材 料 名	透 過 係 數 (g·cm/cm ² ·sec·cmHg)×10 ¹⁰			
	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂
天 然 고 무	45.5	20.2	7.6	104.5
Polytetrafluoroethylene	23.0	9.5	3.8	23.0
Polypropylene	11.1	1.3	0.70	3.9
Polyethylene(低密度 0.926)	6.5	2.1	0.65	7.9
Polyvinylchloride(704DOP90)	~	1.4	0.42	7.2
Polyethylene(高密度 0.951)	2.8	0.83	0.27	3.8
Polyvinylchloride	2.7	0.55	0.18	1.4
Triacethylcellulose	7.8	0.85	0.17	3.8
鹽 酸 高 무	1.1	0.047	0.010	0.28
Polyethyleneterephthalate	0.55	0.028	0.005	0.16
Polyamide	0.035	0.0007	~	0.003

인 polyethylene film, polypropylene film 등이 사용 된다.

새로운 高分子材料의 利用分野는 情報記憶材料과 印刷材料이다. 電子計算機의 發達은 主로 半導體 物理學에 基礎를 두고 있다. 트랜지스터 등에 半導體素子의 使用에서 集積回路(I.C) 및 大規模 集積回路(LSI)化로 記憶容量을 증가시키고 있으나 限界點에 到達하여 최근에는 光波 또는 波動의 干涉性을 利用하여 物體에서 나오는 信號波를 Hologram에 記錄하고 이 Hologram에 다른 光波를 照射後 再生하여 읽는 Holography 方法을 사용하고 있다. 感光材料로서 熱可塑性樹脂(T.P)와 光導電體(P.C)에 高分子化合物이 사용 된다.^{8,9)}

多量의 記憶, 記錄의 敏速性, 再生 및 壽命 등은 光導電體(P.C) 表面에 塗泡한 TP와 PC의 感度에 依存되는데 熱可塑性 感光材料로(T.P)는 水添 Rosin ester, Styrene 및 Styrene-methacrylate copolymer를 쓰고 光導電體로(P.C)는 Polyvinylcarbazole 또는 感度 증진제로 여기에 2,4,7-trinitro-9-freone를 添加하여 使用 한다.

한편 印刷分野에서 感光材料로 사용하던 從來의 重 크롬산鹽卵白感光液 代身 O-quinonediazide와 Novolak 混合物의 平版用 음세트 感光材料는 耐熱性이 커서 10萬枚 以上을 印刷할 수 있게 되었으며, Kodak社의 P-phenylenedioxyacrylate 系의 “Kodak LN”은 20萬枚 以上の 印刷力을 가진 材料이다. 以外 油墨—블록 製版用 methacrylicacid의 Copolymer가 美國의 Grace社로부터 開發販賣되고 있다.¹⁰⁾

接着劑로서의 高分子物質은 從來의 無機系의 珪酸소다, 시멘트 그리고 有機系의 澱粉 Asphalt 등의 制限된 用途를 떠나서 優秀한 接着性으로 수많은 用途에 多樣性 있게 使用되고 있다. 최근에 開發된 것으로서 接着속도가 빠르고 接着性이 좋은 瞬間接着劑로 Cyanoacrylate 接着劑, 耐熱性接着劑로 航空機, 人工衛星等에 使用되는 Polyimidazole樹脂나 Polyimide系樹脂는 比較的 짧은 시간에는 1000°C 以上の 온도에서도 使用할 수 있다.

醫療用으로서의 高分子材料는 他材料가 代할 수 없는 特殊한 分野이다.

人工血管, 人工心臟, 人工辨, 人工肺, 人工義手, 義足, 眼球, 人工齒, 人工皮膚, 콘택트렌즈, 血液 및 縫合糸에 이르기까지 이루어야 할수없이 많은 곳에 사용되고 있다. 醫療用 材料로 사용할때 문제점은 生體조직등에 依하여 變化하지 않고 化學적으로 不活性이어

야 하며 더욱이 炎症이나 癌등을 유발치 않아야 한다. 그리고 體内外에서 長時間 使用하여도 機械的機能의 損失을 가져오지 않아야 하는 등 복잡한 문제가 많다. 高分子材料中 種類에 따라서는 위에 不適合한 것도 많이 있으나 오랜 임상실험의 결과 다음과 같은 재료가 사용되고 있다. 人工血管에 Polyvinylalcohol, Nylon, Teflon, Silicon, 人工心臟 人工瓣등에는 Polyurethane, Silicon rubber 그리고 콘택트렌즈에는 Methyl methacrylate 또는 2-Hydroxyethylacrylate의 중합체가 사용되고 있다. 外科手術用으로 사용되는 溶解性 縫合糸는 羊, 豚, 馬 등의 腸에서 抽出된 膠質로부터 만든 실 代身 Polyglycolic acid, Polyvinylalcohol 및 Polypeptide로 만든 실을 사용한다. ¹¹⁾

前述한바와 같이 Cyanoacrylate의 高性能瞬間接着劑는 接着時間이 짧고 接着력이 좋아서 外科醫의 手術에도 사용된다. 縫合糸代身 接着劑를 使用함으로써 手術時間을 단축할 수 있다. 以外 皮膚, 腹膜 등의 接着 및 藏器 등의 止血劑로도 사용된다. 현재 市販되는 것 중 예를 들면 "Estman 910" (Methyl-2-Cyanoacrylate)이 있다. 透光性이 優秀하여 電氣照明器具로 사용되는 Polymethylmethacrylate로 된 hard type의 콘택트렌즈가 實用화된 것은 오래전 일인데 角膜表面에 주는 壓迫 때문에 사용상 곤란한 점이 있었으나 이점을 시정한 제품으로 Soft type의 콘택트렌즈가 PVA 또는 2-Hydroxyethylacrylate의 重合體로 開發되었다. ¹²⁾ 이와같이 高分子材料는 性能이 좋아서 우리 주위의 各種分野의 材料로서 各광을 받고 있는 실정이다.

Plastics의 뛰어난 耐蝕性 때문에 化工裝置材料로 사용되고 있는 것은 周知의 事實이다. Plastics가 化工裝置에 使用하기 始作한 것은 1930~1940年頃이며 phenolresin의 lining이 最初였다. 1950年以後부터는 化工裝置製作에 R. PVC (Rigid polyvinylchloride)가 사용되었고 이어서 Epoxy樹脂, Polyester樹脂 및 이들의 FRP에 의한 Lining이 盛行하였으며 現在에도 耐蝕材料의 主流를 이루고 있다. 化學工業의 發達과 더불어 取扱하는 化工藥品의 種類도 激增하여 從來에 使用하던 金屬 및 窯業材料로서는 이의 要求를 充足시킬 수 없게 되었다. 유사한 例로서 鹽素 gas系工業에서 耐蝕材料로 使用하는 鹽化비닐이 만들어지지 않았다면 現在와 같은 急速한 發展을 이루지 못하였을 것이다. Plastics를 有効適切하게 化工裝置에 使用하기 위하여서는 材料의 力學的性質인 Glass轉位點, 融點 其他의 熱的性質들 卽 Creep現象, 應力緩和現象 또는 耐藥品性 加工條件 및 接着性 등의 充分한 檢討가 先行되어야 한다.

Plastics의 化工裝置에의 利用으로서는 裝置自體를 plastics로 하든가 또는 金屬, 木材 및 其他 裝置에 耐蝕材로써 Lining 및 Coating을 하여 사용한다.

이중에서 防蝕施工方法은 大略 다음과 같다.

1. 單體 또는 複合體에 依한 構成
 - a. 板溶接加工~tank, 送風機類, 塔槽類
 - b. FRP 板構成~上同
 - c. 複合材構成~發泡 plastics과 FRP의 複合 P.P, FRP 및 PVC와 FRP의 複合
 - d. Engel process~主로 PE의 容器類
 - e. 射出 및 押出成形~PVC, PP, PE 및 ABS 등의 比較的 작은 容器類

2. Lining
 - a. Sheet

a. 接着法	{ 加熱接着~鐵槽類 常溫接着~콘크리트槽
b. 나사조임法	~平鐵板裝置
 - b. FRP~積層法, Spray法
3. Coating
 - a. Flame spray法
 - b. Dispersion法 { 燒成硬化(熱風 또는 赤外線)
 - c. 流動浸漬法 { 外線
 - d. Roller 塗裝法~常溫硬化, 燒成硬化

現在 耐蝕材料로 使用하는 化工裝置를 製造分野別로 보면 다음과 같다.

B. 高分子材料의 化工裝置에 利用

a. Gas 洗條裝置

SO₂나 弗素 및 其他의 腐蝕性 gas에는 從來의 鉛板代身 鐵板에 R. PVC나 R. PVC로 만든 FRP Sheet를 붙여 使用함으로써 耐蝕效果를 거두고 있으며 美國의 Aluminum Refining Co.에서는 弗素化合物洗條裝置에 線膨脹係數가 6~8×10⁻⁵/°C의 R. PVC를 使用하고 있다. ¹³⁾ 最近 製鐵工業에서 Gas 除害塔에 從來使用하던 PVC나 PP(polypropylene)代身 Bisphenol系 Polyester樹脂의 FRP sheet를 사용하고 있는데 特히 美國 캐나다 등에서 盛行하고 있으며 더운 鹽酸의 Spray에도 耐蝕성이 우수하다는 것이 알려져 있다. ¹⁴⁾

b. 鐵鋼 및 Stainless鋼의 連續洗條裝置

薄鋼板酸洗條槽에는 硝弗酸 및 黃弗酸이 사용됨으로 Polyisoprene 또는 PVC lining이 適當하다. 70°C以上の 硝弗酸貯藏槽에는 HT. PVC (High temperature PVC) 또는 HT. PVC로 된 FRTP가 적당하다.

c. 石油精製裝置

熱交換器의 耐蝕材로 Epoxy樹脂 lining이 實施되고 있으며 海水를 冷却水로 할 때의 導入管에는 R. PVC 또는 P.P를 鋼 파이프에 接着 lining 하든가 또는 P.P

Table 6. Lining 材料의 用途

	Epoxy resin	Furan resin	Polyester resin	Phenol resin	Polyethylene resin	PVC resin	鹽素化 Polyether resin	三弗化樹脂	四弗化樹脂
貯藏槽	○	○	○	○	○	○	○	○	
攪拌槽	○	○	○	○		○	○	○	○
反應槽		○		○				○	
反應塔	○	○	○	○					
Rotary tank								○	
熱交換器				○				○	
Valve				○	○	○		○	○
Pump	○			○	○		○		○
Pipe	○			○	○	○		○	
Ejector				○				—	
遠心分離機	○	○		○					
콘크리트槽	○	○	○			○			

나 Polyester를 直接 使用한다. 최근 石油化學工業에서 파이프 材料로 25% 程度가 P.P 및 Polyester 파이프이며 앞으로는 더늘어날 것이다. 各種 樹脂의 lining 材料의 用途와 Plastic 파이프의 使用溫度範圍를 Table 6 및 7에 나타내었다.

Table 7. Plastics 파이프의 使用溫度範圍

Plastics 파이프	使用溫度範圍
Polypropylene	-20~120
高密度 Polyethylene	-60~65
Rigid PVC	0~60
ABS	-40~80
Polycarbonate	-100~135
Polyacetal	~100
Polyester FRP	-80~180

d. 纖維類製造裝置

從來使用하던 鉛, 고무 등의 耐蝕材代身 R. PVC, Polyester系 FRP 및 P.P 등을 使用하며 Viscose rayon 제조용에는 CS₂를 使用함으로 耐蝕성이 좋은 Furan resin coating이 좋다. PVA(Polyvinylalcohol) 纖維合成用 Acetal 裝置에는 R.PVC가 大部分 使用되고 있다.

e. 其 他

食鹽의 電解槽, 次亞鹽素酸소다의 貯藏槽 및 鹽素系 Gas holder 등에도 前述한바와 같이 PVC系 Plastic이 耐蝕성이 좋아서 大部分 사용되는데 이때의 PVC는 可塑劑가 含有되지 않아야 하며 耐熱性を 고려하여 HT. PVC가 使用된다.

高分子材料의 開發은 아직 初期段階라고 할 수 있다.

겨우 複合材料가 高强度의 耐蝕材로 쓰이고 있으며 앞으로의 化工裝置材料로서 高分子材料의 利用은 빠른 속도로 증가할 것이 예상되며 따라서 各種 형태의 複合材料의 役割이 클 것이다. 또한 현재의 高分子材料의 短點을 重合方法 및 物性 兩面에서 동시에 改良한 새로운 형태의 材料가 開發될 것으로 생각된다.

<참 조 헌 문>

- 1) R. Houwink: Das Zeitalter Der Chemiewerkstoffe, Kunststoffe, Kunststoffe, **56**, 8 (1966) 597-598. J.C. Gerritsen: Plastica 14 (1961) No. 1, 2, 3, 4.
- 2) Plasticsnenkang (kokyojosakaihen) (1970) 284.
- 3) C & EN, Nov. **17** (1969) 18-19
- 4) D.H. Kallas: Ocean Eng., **1**, 421-431 (1969)
- 5) McGraw Hill Inc: Mod. Plast. Encyclopedia, 1970-1971, **47**(10A), 854(1970).
- 6) J.W. Lyons: The Chemistry and Use of Fire-Retardants, p. 14 (1970).
- 7) Y. Imai, Kobunshi **20**, 232. 510(1971).
- 8) 高分子學會編: 高分子의 工學的性質 p. 128.
- 9) H. Hoegl: J. Phys. Chem. **69**, 755(1965).
- 10) T. Tsunoda: Kobunshi **21**, 247, 519 (1972).
- 11) M. Tsuzuki: Kobunshi **22**, 261, 647 (1973).
- 12) J.L. Bitonte, R. H. Keates: "Symposium on the Flexible Lenz" The C.V. Mosby Co. (1972).
- 13, 14) 高分子學會編: 高分子材料便覽 p. 613(1973)-