

FRP에 대하여

孫 弘※

1. 序 言

플라스틱은 石油化學의 發達에 따라 그 原料가 天然 資源으로부터 石油資源으로 轉換됨으로서 그 發展에서도 刮目할 만한 狀態일 뿐만 아니라 種類, 形態 및 成形法の 開發과 그 應用分野도 넓혀지고 있다.

이에 따라 合成樹脂 自體가 갖고 있는 性質을 더욱 補強하고 強度 좋은 플라스틱의 要求에 의하여 樹脂에 補強物質으로써 纖維를 使用하는 플라스틱도 한 分野를 占有하게 되어 F.R.P.(Fiber Reinforced Plastic)이라는 用語를 創造하게 되었다.

補強材로 意味되는 F는 Fiber 혹은 Fabric의 略稱으로 불려지고 있으나 本來의 F는 Fiberglass의 첫 文字를 使用하였으며 차츰 補強材의 應用이 넓혀짐에 따라 合成纖維 혹은 自然纖維도 使用되어 그 意味가 넓혀지고 있다.

補強材 結合用 樹脂로는 poly ester樹脂, phenol樹脂, melamine樹脂, epoxy樹脂 등의 熱硬化性 樹脂가 實用되고 있지만 使用上의 理由에서 抵壓 成形用 熱硬化性 樹脂인 不飽和 polyester樹脂가 大部分이며 高壓成形用 積層品도 때로는 利用되고 있다.

이와 같이 F.R.P라는 用語가 普遍的으로 使用되는 意味는 fiberglass를 補強材로 한 抵壓 成形用 熱硬化性 樹脂의 積層品으로 定義되고 있다.

이러한 積層品의 特徵은 金屬材料에 比하여 光學的, 電氣의 特性이 우수하며 電波에 對한 妨害가 없고 觸感에 對하여도 金屬보다도 좋은 特性을 갖고 있을 뿐만 아니라 木材와 같이 나무결에 依한 強度 差異가 없

이 人爲的으로 결을 製造할 수 있으며 모든 方向에서 均一한 強度를 나타낼 수도 있으므로 새로운 工業材料로서 脚光을 받고 있는 것이다.

또한 成形法에서도 低壓積層 혹은 無壓積層이 可能하며 一般의인 플라스틱은 少量生産에 不適當하고 製品의 最低 生産單位가 크지만 FRP의 境遇 少量生産도 可能하다.

2. 樹 脂

FRP用으로 使用되고 있는 樹脂는 一般的으로 熱硬化性 樹脂가 使用되고 있으며 製品의 使用目的 혹은 成形方法에 따라 樹脂가 選擇되고 있지만 一般的으로는 低壓 및 高壓 成形用 Polyester, Epoxy Phenolic Urea, Melamine, Silicone Resin이 使用되고 있다. 특히 補強材를 連結시켜주는 樹脂가 熱可塑性 樹脂를 使用한 強化 플라스틱은 F.R.T.P(Fiber Reinforced Thermoplastic)이라는 用語로 FRP와 區別되고 있으나 強化플라스틱의 넓은 意味로 使用되고도 있다.

上記에 列擧된 여러 種類의 樹脂中 特別한 境遇를 除外하고는 製品의 價格 및 使用上의 便宜를 고려하여 不飽和 polyester樹脂가 使用되고 있으며, 本章에서도 polyester에 對하여 論하기로 하겠다.

가. Polyester의 合成

Polyester는 一分子內에 hydroxyl group(-OH)이 2個以上 所有하고 있는 多價 Alcohol과 反應性 carboxylic group(-COOH)이 두개 이상 所有하고 있는 二鹽基酸을 ester化시켜 만든 重縮合 有機 高分子이다.

이와 같이 polyester를 만들 수 있는 代表的인 多價 알콜과 二鹽基酸은 다음 表 1 및 2와 같다.

* 國防科學研究所

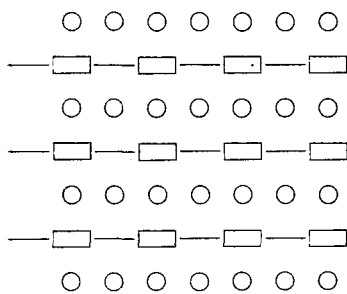
表 1. 代表的인 多價 알콜

	分 子 式	融 點 (°C)	沸 點 (°C)
glycerol	CH ₂ O HCHOH CH ₂ OH	—	290
ethylene glycol	HOCH ₂ ·CH ₂ OH	-13.2	197.2
pentaerythritol	C(CH ₂ OH) ₄	260	분해
propylene glycol	CH ₃ CHO HCH ₂ OH	—	188.2
Bisphenol A	HOC ₆ H ₄ C(CH ₃) ₂ · C ₆ H ₄ OH	157	—

表 2. 代表的인 二鹽基酸

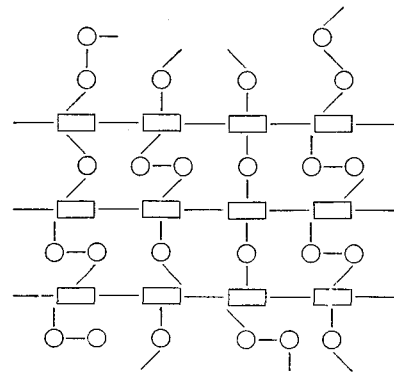
	分 子 式	融 點 (°C)	沸 點 (°C)
Maleic anhydride	(CH ₂) ₂ (CO) ₂ O	52.8	199.9
Fumaric acid	(CH ₂) ₂ (COOH) trans	287	290
Phthalic anhydride	C ₆ H ₄ (CO) ₂ O	206	—
Isophthalic acid	C ₆ H ₄ (COOH) ₂	330	—
Adipic acid	(CH ₂) ₄ (COOH) ₂	152	—
Benzoic acid	C ₆ H ₅ COOH	122	249

表 2에서 보는 二鹽基酸中 가장 널리 使用되고 있는 것은 phthalic anhydride이다. 이것을 原料로 한 樹脂는 機械的 強度, 物理的 強度 및 化學的 性質이 他 鹽基酸에 比하여 優秀할 뿐만 아니라 經濟的으로도 저렴하다는 점에서 많이 使用되고 있으며 phthalic acid의



不飽和 polyester 樹脂液

觸媒添加 →



硬化後의 polyester

—□—不飽和二鹽基酸基
○→反應性 單量體

다. 反應性 觸媒

不飽和 polyester의 初期縮合物 即 熱可塑性 狀態에서 딱딱하고 熱에 對하여 不融인 熱硬化性으로의 變化는 觸媒라는 有機 過酸化物에 依하여 polyester 內에 存在 하여있는 二重結合이 單一 結合化되면서 形成되며 다음 몇가지로 區分할 수 있다.

① Ketone peroxide와 Co.石鹼.

Ketone peroxide를 ROOH로 表現하면 다음과 같은

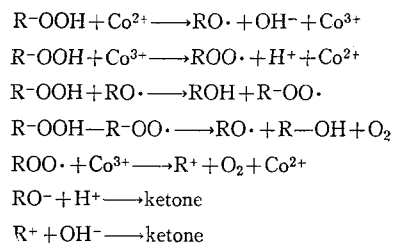
異性體인 isophthalic acid로 製造된 樹脂는 耐熱性, 耐藥品性을 向上시키는 同時에 F.R.P 製造時 glassfiber와 의 接着力이 向上되고 F.R.P의 強度를 增加시키는 利點이 있다. 또 長鎖狀 二鹽基酸은 樹脂의 柔軟性을 增加시키며 Halogen을 含有하고 있는 二鹽基酸을 使用한 樹脂는 自己 消火性을 부여하는 性質을 가지므로 製品의 使用 用途에 따라 樹脂가 選擇되어진다. F.R.P에서 使用되고 있는 不飽和 polyester 樹脂는 三次元的 網狀構造를 만들 수 있도록 重合할 수 있는 單量體에 녹히어 놓은 ester化合物의 混合物를 稱한다. 이 두 構成物은 過酸化合物 혹은 其他 反應性 觸媒에 依하여 熱可塑性인 狀態에서 딱딱하고 녹지 않는 熱硬化性인 狀態로 共重合한다.

나. Polyester의 硬化

不飽和란 말은 polyester 原料中 二鹽基酸內에 二重結合을 含有하고 있어 polyester의 初期 縮合物內에서 觸媒에 依하여 二重結合이 Free Radical로 破壞되어 單量體와 結合하거나 反應性 group으로 되면서 網狀構造를 形成한다.

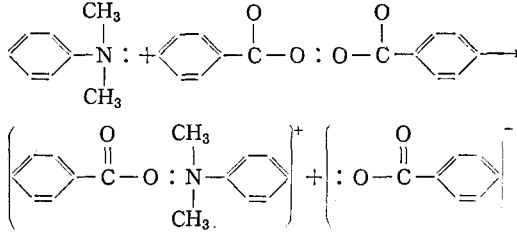
이와 같은 硬化反應은 phenolic 樹脂와 같이 물을 生成하면서 縮合 重合하는 것이 아니라 硬化時 副產物의 生成없이 아래와 같이 附加重合한다.

Cobalt의 酸化 還元을 통하여 free Radical이 쉽게 發生하는 것을 生覺할 수 있다.



② Benzoyl peroxide 와 三級 amine 의 反應.

이 組合型 硬化劑는 空氣에 依하여 表面이 粘着性이 있을 뿐만 아니라 光 特別히 紫外線에 依하여 黃變하는 短點을 가지고 있어 널리 使用되고 있지는 않으나 다음과 같은 反應機構에 의하여 硬化用 觸媒로 利用된다.



即 1 mol 의 Benzoyl peroxide 와 1 mol 의 三級 amine 에서 1mol 의 Benzoyl Radical 이 生成한다.

위에서 記述한 硬化 機構는 常溫에서 polyester 를 硬化시키는 것들이지만 이들은 完全히 製品으로 使用하기까지는 상당한 時間이 걸리게 되며 現在와 같이 1個의 成形品을 製造하는데 必要한 時間이 길게 되면 製作單價와 人件費의 上昇으로 빠른 時間內에 硬化成形이 必要하게 된다.

그러나 60°C 以上에서 pot-life(使用可能時間)와 硬化特性을 滿足할만한 過酸化物和 促進劑 組合品을 製造하는 것은 相當히 어려운 問題이다.

即 硬化時間이 길면 pot life 도 길고 硬化時間이 짧으면 pot life 도 짧게 되는 一長一短이 있다.

다음 表 3 과 그림 1 은 有機過酸化物的 保存壽命 및 gel time 을 나타낸 것이다.

表 3. Peroxide 種類

觸媒	성형온도	保存壽命
Methy ethyl ketone peroxide	常溫	2時間以內
Lauroyl peroxide	110~130°C	1~3日
Benzoyl peroxide	120~140°C	3~5日
Ter-Butyl perbenzoate	135~160°C	1~3개월
Di cumyl puroxide	145~170°C	3~6개월

F. R. P 에서 不飽和 polyester 를 많이 쓰는 理由는 다른 熱硬化性樹脂에 比하여

- ㉑ 作業성이 다른 樹脂에 比하여 優秀하며
- ㉒ 常壓에서 高壓까지 여러 가지의 成形方法이 있으며
- ㉓ 機械의 性能도 比較的 良好하며
- ㉔ 原料에 따라 耐藥品性を 갖고
- ㉕ 比較的 낮은 價格이며
- ㉖ 一次의 合成된 製品에 對하여 二次的인 變性制를 加하여 原來에 갖고있는 性質을 補完할 수 있기 때문이다.

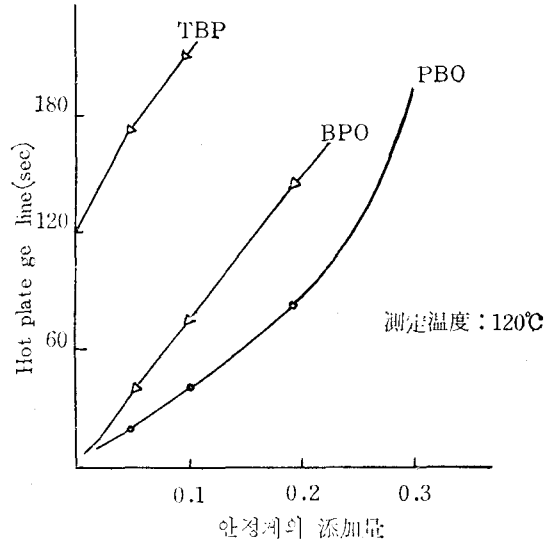


그림 1. 觸媒의 種類와 硬化性

3. 補强材

一般的으로 F. R. P 에서 使用되고 있는 補强材는 Glassfiber 가 使用되고 있지만 樹脂自體가 갖고 있는 強度를 增加시킬 수 있는 纖維狀의 物質이면 어느것이든 使用되어지고 있으나 F. R. P 가 要求하는 耐熱, 耐蝕, 高強度를 나타내는 同時에 製品의 重量이 가볍게 되는 補强材가 選擇되고 있으며 特殊한 用途에서는 steel wire 를 製造하여 使用하고도 있다. 表 4 는 補强材로 使用될 수 있는 纖維들의 強度 및 特性을 나타낸 것이다.

表 4. 補强材의 特性 比較

Fiber 혹은 Wire	比重	融點(°C)	引張強度 psi	modulus of elasticity
Aluminium	2.70	660	90 × 10 ³	1,060
Asbestos	2.50	1,480	200 × 10 ³	2,500
Boron	2.59	2,100	500 × 10 ³	6,000
Carbon	1.4	3,700	250 × 10 ³	2,700
glassfibe(E)	2.55	1,315	500 × 10 ³	1,050
Polyamide	1.14	249	120 × 10 ³	40
Steel	7.87	1,604	600 × 10 ³	3,000
Polyester	1.40	249	100 × 10 ³	60

가. 補强材로서의 Glassfiber 의 分類

① Glassfiber 의 形狀에 따른 分類

Glassfiber 는 溶融한 유리를 急激히 伸張시켜 가는 纖維狀으로 製造된 것의 總稱으로 이것은 크게 區別하면 表 5 와 같다.

表 5. Glassfiber의 分類

種 類	製 造 方 法	原纖維 結合 狀態	單纖維 直徑(μ)	용 도
連續長纖維製品	高速卷取法	纖維束	3~13μ	전기절연, FRP, 필타용
短纖維絲製品	吹付法		5~13	FRP, 필타, 기타공업용
連續單纖維 mat.	吹付法	薄膜法	10~20	防食, FRP 용
短纖維綿製品	吹付法, 遠心法	綿狀, 板狀	0.5~20	斷熱材, 吸音材, 防振材用

② 化學成分에 따른 分類

表 6. glassfiber의 性分

종 류	성 분												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	BeO	TiO ₂	ZrO ₂	CeO ₂
E(전기 절연 용)	54.0	15.0		17.0	5.0	8.0	0.6						
C(화학 용)	65.0	4.0		14.0	3.0	5.0	8.0	1.0					
A(일 반 용)	72.0	0.6		10.0	2.5		14.7						
S(고 강 도)	65.0	25.0			10.0								
YM-31-A	53.7		0.5	12.9	9.0				3.0	8.0	8.0	2.0	3.0

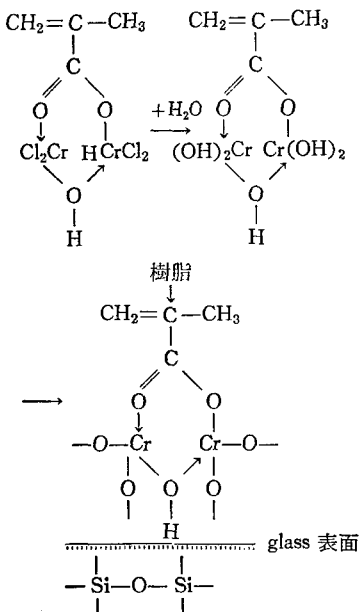
나. F.R.P用 glassfiber의 表面處理

glassfiber長纖維는 採絲工程에서 많은 數의 單纖維를 集束하여 單纖維 相互間의 接觸에 依한 摩擦損傷을 피하기 위하여 集束潤滑 保護劑를 塗布한다.

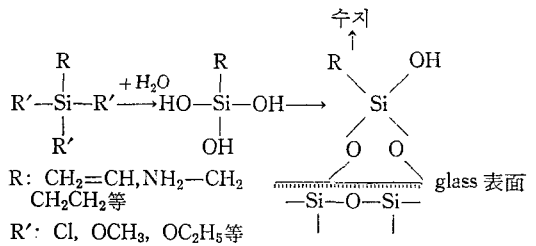
이러한 織物用 集束劑는 撚絲 혹은 編織工程間에는 不可缺하지만 플라스틱의 補強材로 使用할 때는 樹脂와의 親和性的의 결핍으로 glassfiber의 樹脂含浸性, 接着性이 좋지 않다.

이러한 現象을 防止하기 위하여 集束劑를 除去하고 아래의 接着反應 機構와 같은 크롬 혹은 비닐실란을 處理하여 樹脂의 重合反應에 添加시켜 化學結合을 일으킨다.

㉠ 크롬치리



㉡ silane 處理



4. 成形方法

F.R.P가 金屬에 挑戰하고 工業材料로서 많이 利用되고 있는 理由의 하나는 좋은 成形性에 있다.

F.R.P는 製品의 形狀, 生産數量, 要求性能에 따라 여러 가지의 成形方法이 있고 其他 여러 가지가 다른 材料에서 갖고 있지 않은 特徵을 갖고 있다.

이는 主原料인 不飽和 polyester 樹脂와 glassfiber가 갖고 있는 加工性, 性能 및 價格이 다른 材料에 比하여 優秀하며 比較的 原資材 獲得이 쉽다는 點이다.

現在 F.R.P는 表 6에서와 같이 大部分 Hand lay up 方法에 依한 成形이 主體를 이루고 있지만 차츰 量産

表 7. 各國 F.R.P 成形法 比率 (1970)

	美 國	일 本	서 독	프랑스
hand lay up 法	30	43	27	47
spray up 法	8	15	7	6
press 成形法	45	25	27	11
連續 panel 成形法	7	9	30	33
filament winding 및 기타	10	8	9	3

化 혹은 勞務事情의 惡化로 生産能率을 높이고 作業環境이 좋은 機械成形으로 轉換率이 높아가고 있다.

가. Hand lay up 法

加壓없이 室溫에서도 成形할 수 있는 polyester의 特徵을 利用한 F.R.P 成形方法의 하나이다.

型위에 glassfiber 혹은 補强材의 其材를 놓고 樹脂를 塗布하여 로라로 其材에 含浸시키는 同時에 強度에 影響을 미치는 氣泡를 除去한다.

같은 方法으로 몇장의 其材를 重疊하여(이와 같은 作業을 積層이라 부른다) 所定の 두께로 만들어 室溫에서 放置한 후 樹脂가 硬化되면 型으로부터 分離시켜 成形品을 얻는다.

이러한 Hand lay up 法은

① 型的 製作費가 低廉하며 少量生産 및 大型製品 製造에 適合하다.

② 生産準備期間이 짧다.

③ Gel-coating 이 可能하기 때문에 表面이 美麗하다.

製品表面에 나타나는 Gel coating 은 離型劑를 塗布한 型表面에 着色한 polyester를 0.3~0.4m/m 두께로 塗布하여 어느 程度 硬化한 후 所定の 其材를 積層硬化시키면 美麗한 表面을 形成한다.

Hand lay up 其材로는 주로 chopped strand mat 와 Roving cloth 를 서로 엮갈리어 積層한다.

脫型時期는 表面硬도가 完全 硬化時의 70% 程度에 달할 때 可能하지만 그 程度의 硬化狀態에서 脫型할 때에는 適當한 治具로 使用하여 製品의 變形을 防止하여야 한다.

離型제로는 필름狀의 polyvinyl Alcohol 이 良好한 效果를 나타내는데 乾燥時間이 긴 것이 缺點으로 되어있으며 簡單한 形狀의 成形品은 wax 로도 可能하다.

나 Spray up 法

Spray up 法은 Hand lay up 法에서의 原料·供給工程을 機械化方法으로 glass Roving 을 一定한 길이로 切斷하여 樹脂와 같이 spray 로 吹付하면서 積層하여 脫泡하는 方法이다. 이 方法에 使用되는 型, 離型劑 및 其他 成形工程은 Hand lay up 法과 同一하며 이 方法의 利點은 低廉한 roving 을 使用하여 Hand lay up 과 같이 其材를 成形品 크기에 맞추어 裁斷할 必要가 없으며 成形能率을 倍増하지만 작은 成形品이나 少量生産에는 適當치 않으며 製造에는 相當한 熟練을 要求한다.

다. 金型 成形法

壓縮機에 附着된 金型에 原料를 供給하여 加熱加壓

成形하는 方法으로 成形品의 內外面이 美麗하고 均一한 製品을 大量生産하는데 適合하지만 金型製造 및 多額의 設備投資를 要하며 生産準備期間이 긴 短點이 있다.

金型에 依한 成形法은 壓縮成形하기 前에 補强材를 製品과 유사한 形狀의 스크린 위에 glass roving 을 약 50mm 길이로 切斷하여 均一하게 累積시키고 同時에 形狀을 維持시키기 위하여 適當한 結合劑로 結合시킨 豫造物을 使用할 수도 있다. 成形方法은 製造된 金型에 所定の 其材를 놓고 polyester, 觸媒, 充填劑, 顏料 및 內部離型劑를 混合한 콤파운드를 供給하여 110~140°C 의 溫度에서 數分 加熱 加壓한다.

成形壓力은 加壓方向으로 總 投影面積으로 計算하여 10~30kg/cm² 을 加壓한다. 金型成形法에 使用되는 polyester 樹脂는 浴槽와 같이 美麗한 表面을 要求할 때는 熱可塑性 polymer 를 添加한 低收縮形이 使用된다.

充填劑는 加熱加壓時 樹脂流動의 調節, 硬化比縮의 減少 및 價格引下에 必要하고 通常 炭黃갈음이 사용되며 樹脂 100 部에 對하여 30~100 部를 添加시킨다. 內部 離型劑로는 스테아르酸 亞鉛이 一般적으로 使用되고 있으며 그 外에 有機 磷酸鹽도 利用된다.

加熱 硬化用 觸媒로는 小型製品의 境遇 Benzoyl peroxide 가 使用되고 있지만 大型製品의 境遇는 反應溫度가 높은 Tertiary Butyl perbenzoate 등을 使用한다.

라. Filament winding 法

樹脂를 glass roving 에 含浸시켜 自轉하는 만드렐(mandrel)상에 適當한 角度로 連續的으로 감아 加熱爐에서 硬化시키는 方法으로 파이프 製造에 適當하다.

filament winding 法의 特徵은 감는 角度의 調節로 任意의 方向性을 付與할 수 있을 뿐 아니라 Glassfiber 含有量도 60~70% 程度까지 높게 含有시킬 수 있어 F.R.P 成形方法中 가장 좋은 強度를 나타낸다.

아. 其他 成形法

上記 列擧한 成形方法外에 連續的으로 板을 製造하는 方法, Cold press 法, SMC(Sheet Molding Compound), BMC(Bulk Molding Compound)材料에 依한 金型成形法 및 要求되는 製品의 形狀에 따라 獨特한 成形方法이 開發되고 있다.

5. F.R.P 의 性質

Glassfiber 를 補强材로 製造된 F.R.P 는 動植物性纖維 또는 合成纖維를 補强材로 한 F.R.P 보다 대단히 강도가 높을 뿐만 아니라 金屬材料와 強度가 比較되며

單位重量當의 強度는 어떤 면에서는 높은 數値를 나타내고 있다.

더우기 濕한 狀態에서는 金屬의 電氣化學的 腐食이

쉽게 일어나지만 F.R.P의 境遇 쉽게 腐食되지 않는 점에서 金屬材料보다도 優秀하다. 다음 表 7은 各種 工業材料와 F.R.P와의 強度 比較이다.

表 8. 各種 構造材의 比較

	比 重	引張強度 (kg/mm ²)	比引張強度 (kg/m ²)	彈 性 率 (kg/mm ²)	衝 擊 強度 (kg·m/mm ²)
듀 알 루 민	2.8	38~44	13.6~15.7	7,000~7,500	2~4
알 미 늬	2.7	7~11	2.6~ 4.1	7,000	6~9
硬 鋼	7.85	58~70	7.4~ 8.9	20,900	4
强 化 木	1.3~1.4	19~20	14.3~14.6	2,400~2,900	0.8~0.9
phenol 수지 綿布積層品	1.3~1.4	7	5.0~ 5.3	730~86	0.1~0.2
polyester 수지 glassfiber 積層品	1.7~1.9	20~40	16.7~25.2	1,600~2,400	1~1.6

F.R.P의 機械的 強度에 미치는 影響은

- ① 樹脂의 種類
- ② 充填劑의 種類
- ③ 鋼媒系의 種類
- ④ 補强材의 種類와 方向
- ⑤ 樹脂, 充填劑 및 補强材의 比率
- ⑥ 硬化時間 및 溫度
- ⑦ 加熱速度
- ⑧ 成形壓力 等

의 要因에 따라 強度의 變化를 가져온다.

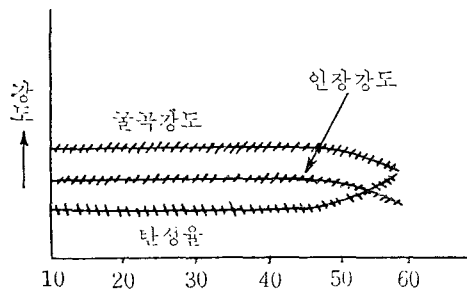
가. 製造條件이 機械的 強度에 미치는 影響

成形方法 F.R.P의 機械的 強度에 미치는 影響은 대단히 크며 이에 따라 製作者는 여러 가지로 條件을 變更하여 目的하는 製品의 強度를 維持하여야 한다.

이러한 強度變化 條件을 列擧하면

- ① 無機物 充填劑를 加한 境遇의 種類와 量
- ② glassfiber의 含有量
- ③ 에조물 成形時의 glassfiber 短纖維의 길이
- ④ glassfiber의 方向
- ⑤ 技術의 程度

一般의 積層品中의 樹脂量은 25% 以下는 좋지



樹脂中의 充填劑의 量(%)

그림 2. glassfiber 함량에 따른 強度 變化

않다. 그것은 樹脂가 補强材 사이에서 完全한 接着을 시켜 주지 못하기 때문이며 樹脂의 含有量은 그림 2에서 보는 바와 같이 굴곡 強度나 引張 強度는 Glassfiber의 含有量이 많을수록 增加하지만 壓縮 強度의 境遇는 強度의 變化가 거의 없다.

그림 3은 polyester에 充填劑를 加할 때의 影響이다. Glassfiber 短纖維를 補强材를 使用하는 境遇 充填劑의 適當量을 決定하기는 困難하지만 物理的 性質과 成形性의 양쪽을 考慮하여 決定하는 것이 좋다.

短纖維의 成形에 있어서는 強度를 低下시키지 않는 充填劑의 量은 30~40%가 適當하다.

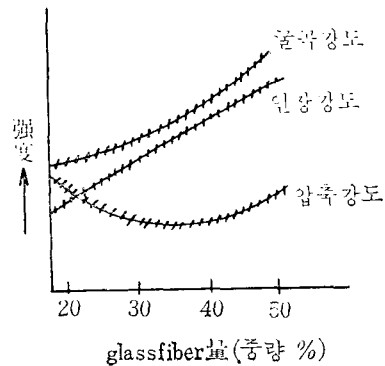


그림 3. polyester에 충전제를 가하였을 때의 影響

6. 應 用

가. 船 舶

船舶은 F.R.P가 出現하기 前에는 主로 木材로 裝作되었었다. 木材船舶은 木材自體의 強度散布가 다르며 製作時 熟練된 工具가 아니면 製造하기 힘들뿐 아니라 使用中 水分吸水로 因한 重量增加와 腐敗로 因한 老朽로 壽命이 短縮되었었다.

※ 31page에 繼續