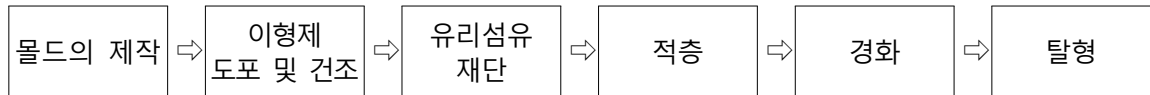


FRP 적층용 화학물질의 열적 안정성 평가 (1/2)

■ 핸드레이업(Hand lay up) 공법을 이용한 FRP선 적층 공정

- ✦ 몰드(mold) 위에 유리섬유를 놓고 경화제를 첨가한 수지를 붓 또는 롤러에 함침, 탈포하여 적층시키며 정해진 두께가 될 때까지 반복하여 일정시간동안 경화시킨 후 탈형하는 작업으로 요트, 어선 등 소형선박 제조에 사용됨.



[그림 1] FRP선 핸드레이업 과정

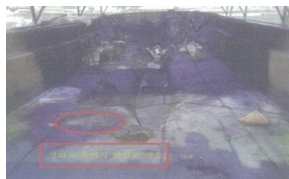
※ FRP(Fiber Reinforced Plastic, 섬유강화플라스틱)

■ 사고사례

- ✦ 2019년 4월 통영시 소재 FRP선 제조업체의 야외 선박건조장에서 불포화에스테르 수지, 경화제 및 유리섬유 등을 이용한 FRP선 적층작업 중 경화제 용기에서 냄새가 나면서 변색되어 외부로 옮기기 위해 이동하는 순간 화재와 동시에 폭발이 발생하여 건조선박 갑판 내부 15 m²가 소실되고 작업자 1명이 화상을 입음.



[그림 2] 사고당시 CCTV



[그림 3] 화재선박 갑판 모습



[그림 4] 화재선박 경화제 용기



[그림 5] 작업시 사용하는 경화제 용기

- ✦ 경화제 내 반응성 성분인 MEKPO(Methyl Ethyl Ketone Peroxide)는 유기과산화물로서 화학적으로 불안정하여 폭발적으로 분해되기 쉽고 열이나 충격, 마찰, 유기물, 금속이온과 같은 이물질과의 반응에 의한 폭발위험성이 크게 증가하는 것으로 알려져 있어 이물질 혼입에 의한 화학적 반응에 의해 화재가 발생한 것으로 추정

■ 평가대상 FRP 적층작업 원료물질의 주요 특성

물질명	구성성분	CAS No.	함량 [%]	끓는점 [°C]	증기압 [kPa]	인화점 [°C]	LEL [%]	UEL [%]
경화제	디메틸프탈레이트	131-11-3	55~70	282	0.0002	146	0.94	8.03
	MEKPO	1338-23-4	30~39	80	0.0013	82.2		
	MEK	78-93-3	1~5	79.6	10.3	-3.3	1.8	10
	혼합물	SADT* 60 °C, Ts Max** 25 °C (출처 : 제조사)						
수지***	불포화폴리에스테르		52~63					
	스티렌 모노머	100-42-5	37~48	145	1.26 (30 °C)	31	1.1	6.1

* SADT(Self Accelerating decomposition temperature) : 자기가속분해 온도

** Ts Max (Maximum storage temperature) : 최대 저장온도

*** 1 % 이내의 코발트계 함유(촉진제로 사용)

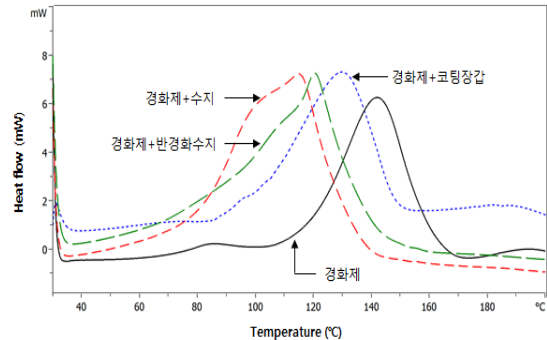
※ 세부내용은 홈페이지에 게시된 보고서 참고
(oshri.kosha.or.kr > 유해-위험성평가보고서)

FRP 적층용 화학물질의 열적 안정성 평가 (2/2)

경화제 및 혼합물의 열안정성 시험 결과

시차주사열량계(DSC) 시험 결과

시료	T _i [°C]	T _o [°C]	T _p [°C]	ΔH [J/g]	E _a [kJ/mol]
경화제	101	118	142	789	154
경화제+코팅목장갑	81	101	130	834	106
경화제+수지	37	77	115	1,296	80
경화제+반경화수지	37	98	121	1,238	45



[그림 6] 경화제 및 경화제 혼합물의 DSC curve

※ T_i : 반응이 시작되는 지점의 발열개시온도, T_o : 기준선과 발열그래프의 접선을 외삽하여 만나는 지점의 온도
T_p : 최대 발열온도, ΔH : 총 발열량(기준선과 발열곡선으로 둘러싸인 도형의 면적)

반경화수지 : 수지에 경화제를 넣어 약 20분 후 투명한 젤리상태에서 채취하여 시료 pan에 투입

✓ 경화제와 수지, 경화제와 반경화수지의 혼합물은 경화제 단일물질에 비해 발열개시 온도와 활성화에너지*가 낮아져 혼입시 분해의 용이성이 크게 증가함

* 활성화에너지 : 화학반응을 일으키는 데 필요한 최소한의 에너지

시차주사열량계(DSC) 시험 결과를 이용한 TMR 추정

시료		Starting temperature			
		15 °C	20 °C	25 °C	30 °C
경화제	TMR (분)	-	-	-	11,280
경화제+코팅목장갑	TMR (분)	14,800	7,192	3,591	1,835
경화제+수지	TMR (분)	221	129	77	47
경화제+반경화수지	TMR (분)	33	25	19	15

※ TMR(Time to Maximum Rate under adiabatic conditions) : 화학물질의 열분해시 자기발열에 의해 분해가 일어나기 시작하는 발열개시부터 자기발열이 최대가 되는 속도에 도달하기까지 소요된 시간

✓ 폭주반응의 사고가능성은 TMR을 기준으로 (15 ~ 30) °C 범위에서

- 경화제와 수지의 혼합물은 3.68시간 이내로 **High-probable**에 해당
- 경화제와 반경화 수지의 혼합물은 1시간 이내이므로 **High-Frequent**에 해당
→ 혼촉시 사고가능성이 매우 높으며 빈번하게 발생할 수 있는 폭주반응으로 추정 가능

FRP 적층용 화학물질 취급시 안전대책

❖ FRP 작업과정에서 이물질 혼입을 방지하기 위해 지정된 혼합구역에서만 경화제와 수지를 혼합해야 하며, 혼합작업시 수지에 경화제를 넣도록 하며 반대행위는 금지해야 함.

❖ 경화제는 원래의 용기에만 담아 사용하고 사용후 밀봉 처리해야 하며, 폐기과정에서 수지 및 코팅목장갑 등의 이물질이 혼입되지 않도록 주의해야 함.

※ 세부내용은 홈페이지에 게시된 보고서 참고
(oshri.kosha.or.kr > 유해-위험성평가보고서)