

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

• 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건 을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer 🖃





공 학 석 사 학 위 논 문

타이 코트의 조성에 따른 방오도료와의 접착 특성 연구



부 경 대 학 교 산 업 대 학 원

응용화학공학과

김 현 수

공 학 석 사 학 위 논 문

타이 코트의 조성에 따른 방오도료와의 접착 특성 연구

지도교수 문 명 준

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2020년 8월

부 경 대 학 교 산 업 대 학 원

응용화학공학과

김 현 수

金賢秀의 工學碩士 學位論文을 認准함

2020年 8月 28日



主 審 工學博士 孫敏榮 (印)

委 員 工學博士 趙 啓 龍 (印)

委 員 理學博士 文明俊 (印)

목 차

목 차	i
List of Tables ·····	III
List of Figures	IV
Abstract ·····	VI
제 1 장 서론	 1
TION A.	
제 2 장 이론적 배경 및 문헌 조사	 3
2.1. 해양 생물에 의한 오염과 방오도료	
2.2. 일반적인 선체 도장 사양과 타이 코트	13
2.2.1. 일반적인 선체 도장 사양	13
2.2.2. 타이 코트	14
2.3. 접착 강도	17
2.3.1. 소지에 대한 습윤성 ···································	17
2.3.2. 표면 및 계면 장력	18
2.3.3. 습윤성과 접촉각	
제 3 장 실 험	
3.1. 실험 재료	
3.2. 시편 전처리, 시험 도료 제조 및 시편 도장	
3.2.1. 시편 전처리	
3.2.2. 시험 도료 제조	
3.2.3. 시편 도장	\mathfrak{I}

제 4 장 결과 및 고찰
4.1. 체질 안료 입자 크기에 따른 부착영향 평가 33
4.1.1. 체질 안료 입자 크기에 따른 접촉각의 변화
4.1.2. 부착력 시험 평가 35
4.2. EVA resin 상태에 따른 부착영향 평가
4.2.1. SEM & FT-IR 분석 38
4.2.2. 부착력 시험 평가 41
4.3. 열가소성 탄화수소 수지 유무에 따른 부착영향 평가43
4.3.1. FT-IR 분석 ······· 43
4.3.2. UV Spectroscopy 분석 46
4.3.3. 부착력 시험 평가 51
제 5 장 결론 53
참고문헌 56

List of Tables

Table	1.	Tin-free SPC anti-fouling paint composition (general)	10
Table	2.	Main and new candidate biocide used in anti-fouling coatings	11
Table	3.	Tie-coat paint composition (general)	15
Table	4.	Materials used in the study	24
Table	5.	List of the tie-coats manufactured with lab scale	30
Table	6.	Spray condition for the application of all the coatings	32
Table	7.	Contact angle according to different particle size of feldspar	35



List of Figures

Fig. 1. Development processes of marine fouling. (Reprinted with permission
from Ref. [1] copyright 2006, EDP Sciences
Fig. 2. The species of marine fouling.
Fig. 3. Severe fouling cases in the marine business.
Fig. 4. The real case for proper Anti-fouling paint selection effect 6
Fig. 5. Timeline for key antifouling generations.
Fig. 6. Provides non-stick by fouling release coating.
Fig. 7. How to progress anti-fouling coating mechanism.
Fig. 8. General coating system on the hull area of the ship 14
Fig. 9. Real case for the delamination on the hull area
Fig. 10. Interfaces on the solid substrates (diagram not true to scale) 17
Fig. 11. Force diagram to explain surface tension.
Fig. 12. Interfacial or surface energy
Fig. 13. Wetting of a solid substrate by a liquid. ————————————————————————————————————
Fig. 14. Chemical structure of materials used in each tie-coat 23
Fig. 15. Surface Preparation according to standards. ————————————————————————————————————
Fig. 16. Overall manufacturing process of the sample for the tie-coat 27
Fig. 17. Manufacturing process of tie-coat for the raw materials 29
Fig. 18. Coating specification & system for the application 33
Fig. 19. Histogram report for the particle size (Feldspar) 34
Fig. 20. Assessing the result of a pull-off adhesion test 36
Fig. 21. Result of a adhesion test for the particle size effect
Fig. 22. Ethylene vinyl acetate resin pellet (Elvax 40W, Dupont) 38
Fig. 23. FT-IR spectrum for each EVA pellets
Fig. 24. SEM image of the transparent EVA pellets to the left and the

Study on adhesion properties of Anti-fouling coating by varying the composition of Tie-coat

Hyun Su Kim

Department of Applied Chemistry and Engineering,

The Graduate School of Industry,

Pukyong National University

Abstract

Hull condition for merchant ship is a key parameter in deciding the fuel efficiency of the ship. The application of anti fouling paints results in a smooth hull devoid of any marine fouling, which decreases the frictional resistance caused by the water flow and the anti-fouling paints have been identifying to decrease the load on the engine and increase fuel efficiency through the specified evaluation method.

With time, marine fouling and sea condition roughens the hull surface of the ship. As the frictional resistance caused by the water flow over the hull increases, the engine has to consume more fuel to overcome this resistance which adds on to the normal fuel consumption of the ship.

Ships while sailing or on the berth are always contacted with seawater and seawater contains several marine organisms which enter the ship along with the seawater and deposit and flourish on the parts of the ship's system. If preventive measures are not taken, the marine growth can cause to increase the load of ship and in case of serious, damage to the particular

part in the long run.

Because of these reasons, Anti-fouling is demanded on the hull area of the merchant ships and the process of removing or preventing the accumulation of marine organisms from the surface of hull and the paint used for this application is called anti fouling paint.

Anti-fouling paints that continuously release one or more biocides through the paint surface have been the primary method of anti-fouling prevention on ships and other marine vessels for more than a century.

Anti-fouling systems can be defined as the coating, paint, and surface treatment used on a solid (e.g., ship hull) to control or prevent the attachment of unwanted organisms. The main components of these compositions are biocides, which slowly "leached out" into the seawater, killing barnacles and other marine life that have attached to the solid surface.

Antifouling paints which are commonly used in the industry can be categorized largely as:

Fouling release coating; Traditional fouling release coatings consist of a silicone elastomer (PDMS) and rely on a low surface tension (hydrophobic) and a low modulus of elasticity, usually with a good initial foul free performance. With time, the coatings ability to self-clean is lowered, which results in a higher hull skin friction.

Self-polishing coating; Traditional SPC (Self-polishing coating) consist of acrylate coplymer based generally and sorted by the polishing rate to apply on the diverse vessels types. The paint is started to react with seawater and the biocides release into seawater and the paint film disappear over time. These coatings need continuous motion such as hydrating or hydrolysis reaction with seawater and they can be used in multi-season but there are

many parameters which give the effect to the reaction speed.

In the paper, the quoted Anti-fouling paint is acrylate copolymer based Self-polishing coating and consider the causes on the specific phenomenon commonly taken place on the specific coating system which is typically used in the marine business area. There are some cases which is anti-fouling paint is not performed well as expected such as earlier polished through or physical polished caused by peeled off from the other coat. It is not surprising that adhesion failure of anti-fouling is a common defect during the sailing.

The main agenda in the paper is to see how various changes in the tie-coat affect the adhesion of anti-fouling paint and focused to confirm what factors affect the adhesion properties of the interface through the specific analysis.

Only one anti-foluing paint which is acrylate copolymer based is used for the study and the tie-coats are used after manufactured with the different raw materials which can give the effect to the adhesion property. Adhesion property for each specimen is evaluated in the dry condition firstly and then try again after the immersion testing. Especially the contact angle is evaluated according to the different particle size of the extenders and it can be analyzed the existence of thermoplastic hydrocarbon resin from the immersion condition.

These are confirmed as main causes to make adhesion failure with long-term sailing condition.

제 I 장 서론

상선의 선체 조건은 선박의 연료 효율을 결정하는 핵심 변수이다. 시간이지남에 따라 해양 생물 등으로 인한 오염(Fouling)은 선체 표면을 거칠게 만들고 이로 인한 마찰 저항이 증가함에 따라 선박에 탑재된 엔진은 저항을 극복하기 위해 더 많은 연료를 소비해야 하며, 이러한 저항은 선박의 연료 소비를 증가시킨다. 이러한 오염을 방지하기 위해 해양 구조물의 침적 부위 및 선박의 선체 표면에서의 해양 유기체의 축적을 제거하거나 방지하는 일종의 프로세스로서 방오(Anti-fouling)의 개념이 필요하다.

또한, 항해 중이거나 정박 중인 선박은 항상 해수와 접촉하며 해수에는 해수와 함께 선박 내 시스템 일부에 침투하여 번성하는 몇 가지 해양 생물이 포함되어 있으며 이러한 것에 대한 예방 조처를 하지 않으면 해양 생물의 성장 및 집적도가 올라감에 따라 선박의 하중이 증가하고 심각한 경우 장기적으로 특정 부위의 노화가 가속화될 수도 있다.

이러한 이유로 선박의 선체 영역에는 방오(Anti-fouling)가 요구되며 선체 표면에서의 해양 생물 등으로 인한 축적이나 오염을 방지하는 과정이 고려되 어 제조된 도료를 방오도료(Anti-fouling paint)라고 한다.

방오도료(Anti-fouling paint)의 사용은 이러한 프로세스 중 가장 범용적인 방법으로 해양 생물 등으로 인한 오염으로부터 선체를 보호함과 동시에 매끄 러운 상태를 유지 시켜주며 그로 인한 마찰 저항을 감소하고 선박 내 엔진의 부하를 줄여 최종적으로 연료 효율을 높이는 데 그 목적이 있다.

최근 이러한 상관관계를 입증하기 위한 다양한 평가 방법 등을 적용함으로 써 실제 적정한 방오도료의 사용은 선박 내 엔진에 대한 연료 효율을 높이는 것으로 확인되었다.

이러한 방오도료(Anti-fouling coating)는 선체 표면에 대해서 원치 않는 유기체의 부착을 제어하거나 방지하기 위해 코팅 및 표면 처리의 방법으로 정의될 수 있고 이들 조성물의 주요 성분은 하나 이상의 살생물질로 구성되어 있

다. 이러한 살생물질들을 지속해서 방출하는 방법으로 1세기 이상 선박 및 기타 해양 건축물에 대해 방오(Anti-fouling)의 주요 방법으로 적용되어 왔으며, 업계에서 일반적으로 사용되는 방오도료(Anti-fouling coating)는 크게 SPC (Self-polishing coating) 과 FRC (Fouling release coating)으로 나누어진다.

이러한 역할을 제대로 하기 위해 밑에서 돕는 중도 (Tie-coat)는 방오도료 만큼 선체에 대한 도장 시스템 내에서 중요한 역할을 하며 하도와 상도인 즉, 방오도료 사이의 가교 역할을 전담한다고 할 수 있다.

페인트 및 코팅의 가장 중요한 특성 중 하나는 접착력이며, 이것은 각 코팅 충(Coating layer) 사이의 결합 강도를 나타내며 중도(Tie-coat)는 이전 코팅층과 새로운 코팅층에 접착 및 부착을 도와주는 접착제 역할을 한다.

이처럼 선박 및 해양 건축물에 대한 방오도료(Anti-fouling coating)의 역할 은 매우 중요하지만, 도장 시스템 내에서의 중도와 방오도료와의 상용성 및 부착성의 문제로 인해 방오도료의 제 역할을 제대로 수행하지 못하는 경우가 수시로 보고되고 있고 특히 방오도료의 부착 실패로 인한 결함이 항해 중에 흔한 일이라는 것은 놀라운 일이 아니다.

본 연구에서는 국내 조선 시장에서의 선박 및 해양 건축물에서 사용되는 범용적인 도장 시스템을 인용하고 일반적으로 이러한 도장 시스템에서 발생하는 특정 현상의 원인과 특히 중도(Tie-coat) 내에서의 다양한 변화가 방오도료와의 부착력에 어떤 영향을 미치는지 알아보고 다양한 분석을 통해 계면의 접착력에 어떤 요소가 영향을 미치는지 확인하는 데 그 목적이 있다.

제 2장 이론적 배경 및 문헌 조사

2.1. 해양 생물에 의한 오염 (Fouling)과 방오도료 (Anti-fouling coating)

해양 생물에 의한 오염(Fouling)은 해수와 접촉되어 침적된 표면에 다양한 해양 유기체의 접착과 축적으로 인해 선박 운항과 관리에 비용이 많이 들고 복잡하며 특히 선박 또는 해양 구조물에 부정적인 영향이 많음으로 제거하는데비용이 많이 들고 환경에도 이롭지 않은 현상이다.

일반적으로 해양 생물에 의한 오염의 과정은 두 가지 주요 단계로 나뉘어 질수 있다. [1]

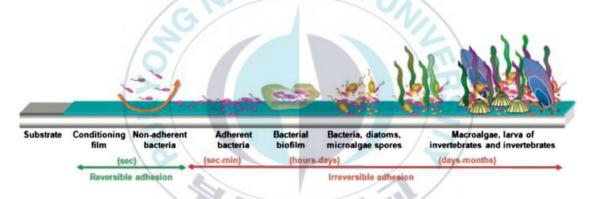


Fig. 1. Development processes of marine fouling.

(Reprinted with permission from Ref. [1] copyright 2006, EDP Sciences

Fig. 1.에서 볼 수 있는 것처럼 마이크로 단위(Micro unit)의 해양 생물 오염이 형성되는 동안 바이오 필름(Biofilm)이 형성되고, 이어서 박테리아가 부착하기 시작하며 마크로 단위(Macro unit)의 해양 생물 오염단계에서는 유기체가 부착되기 시작한다.

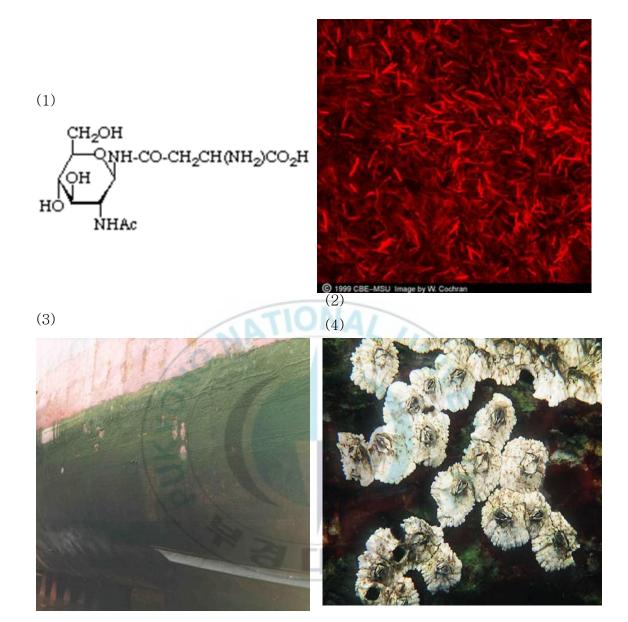


Fig. 2. The species of marine foulings

- (1) chemical structure of conditioning film
- (2) Bacterial film (Cyanobacteria)
- (3) Green algae on the hull area of ship
- (4) Adult barnacles

각 해양 생물 오염의 단계는 결국 표면을 덮어 정착할 수 있지만 부착되는 해양 생물 오염의 유형은 종종 이전에 정착된 것에 의해 영향을 받기도 한다. [2]

Fig. 3.에서와 같이 해양 생물에 의한 오염의 축적 및 군집은 특히 조선 시장에서 선체 표면의 거칠기(Roughness)에 종종 심각한 영향을 미치게 되고 이것은 유체 역학적 항력의 증가로 연료 소비 증가로 이어지고 선박이 항해하는데 있어 운항 속도 및 기동성 감소로 이어진다. [3]

선박의 성능에 이러한 연쇄적인 악영향을 미치는 해양 생물에 의한 오염은 미국 해군의 경우 연간 약 10억 달러의 비용을 소모할 만큼 심각하다. [4]



Fig 3. Severe fouling cases in the marine business

또한, 선박에 의한 유기체의 부착 및 방출은 해양 생물 자체의 수송을 초래하며 이러한 사례는 뜻하지 않은 외래종의 유입으로 토종 해양 생태계를 위협하는 일을 초래할 수도 있다. [5] 따라서 해양 생물에 의한 오염에 대한 최선의 해결책은 선체를 방오도료로 처리하는 것이고 이와 관련한 가장 초기의 기술은 역청 물질(Pitch), 타르(Tar), 왁스(Wax), 중금속인 납 (Lead) 또는 비소계 (Arsenic-based)을 이용한 코팅이었다. [6]

선박의 선체 및 해양 구조물을 보호하기 위한 방오도료(Anti-fouling paint) 개발의 역사는 고대로 거슬러 올라가지만, 여전히 해결하기 어려운 중요한 문제로 남아있는 연구주제이기도 하다.

초기 나무 선체는 위에서 언급한 이용 가능한 다양한 재료로써 선체를 덮기 위해 노력했으며 이러한 고대 방법의 대부분은 선체를 보호하는 데 부분적으 로 효과적이었고 사실 재산과 생명을 지키기엔 충분하지 않았다. [7, 8]

1800년대부터 유기주석 화합물(Organic tin compound)의 사용이 많아질 때까지 상기 언급된 모든 독성 물질들은 해양 생물에 의한 오염을 방지하기 위해적용되었고 실험에 사용되었다.

특히 트리부틸주석(TBT, Tributyltin)은 자기 마모형 공중합체 도료 (Self-polishing copolymer paint)에 적용하기 위해 널리 사용되었다. [9, 10] 이는 광범위한 살생물질 역할을 하며 코팅에서 방출되도록 페인트에 적용될 수있었고 최대 5년 동안 해양 생물에 의한 오염으로부터 선체를 효과적으로 보호할 수 있었다. Fig. 4.에서 보듯이 이 페인트는 1990년 중반 당시 선박 신조시장에서 가장 유용한 방오도료였으며 재도장 및 연료 절감에도 기여하여 선박 산업에 57억 달러를 절약할 수 있을 것으로 추정했다. [11]



Fig. 4. The real case for proper Anti-fouling paint selection effect

이러한 유기주석 화합물 기반의 방오도료는 그 성능은 우수했지만, 선박당해양으로 상당한 양의 독성 물질이 방출되었고 매우 낮은 농도에서도 트리부틸주석(TBT, Tributyltin)의 유출은 오염과 무관한 해양 생물에도 해로운 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다. 따라서 Fig. 5.에서와 같이 해양 생물 오염을 방지하기 위해 사용되었던 트리부틸주석(TBT, Tributyltin)은 전 세계적으로 사용을 제한하도록 유도되었으며 결국 2003년 1월 1일부터 이러한 유형의 살생물질을 페인트에 적용하는 것을 금지하고 2008년 1월부터는 이러한 페인트가 적용된 선박은 항해를 금지하는 법이 적용되었다. 따라서 페인트 제조 산업은 TBT 기반 제품을 대체 할 수 있지만 동일한 이점을 제공하며 해양 환경에 덜해로운 영향을 미치는 제품을 개발하도록 촉구되었다. [12]

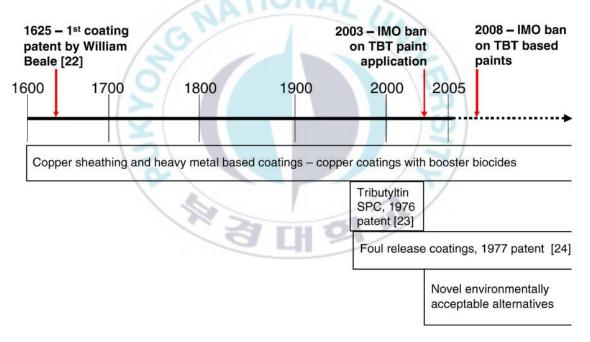


Fig. 5. Timeline for key antifouling generations [12]

TBT 사용 금지에 따라 대안으로서 구리계 방오도료 또는 높은 함량의 구리를 포함하는 새로운 형태의 방오도료의 사용이 점차 증가하였고 이러한 도료에는 구리염(Copper salts)과 구리염에 대한 내성이 있는 생물막(Biological slime, Biofilm)의 극복을 위해 부스터 살생물질 (Booster biocides)등이 사용되었다. 이러한 물질들 또한 TBT보다는 적지만 여전히 자연과 해양 환경에

부정적인 영향을 미치고 있으며, [13] 최근 레저 보트에 구리계 방오도료를 사용하는 것은 미국 내 샌디에이고와 워싱턴 항구에서 금지되었고 이러한 사례는 과학계 및 해당 산업계에서 다른 유형의 방오도료 메커니즘을 평가하고, 도입하도록 유도하며 살생물질이 없이 낮은 표면 에너지를 이용한 파울링 릴리즈 코팅 (Fouling release coating, FRC)을 개발하는데 관심을 두기 시작했다. [14]

Fig. 6.에서 보듯이 FRC는 유기체가 처음부터 부착되는 것을 방지하거나 부 착되는 것들의 접착력을 감소시켜 선박 이동 및 기계적 세척 장치의 비교적 낮은 힘에 의해서 생성된 전단력에 의해 쉽게 제거할 수 있는 코팅이다. [15]



Fig. 6. Provides non-stick by fouling release coating for the macro-fouling

스틸 및 알루미늄으로 만들어진 선체와 호환되는 SPC(Self-polishing copolymer coating) 타입의 방오도료는 해수에서 쉽게 가수 분해(Hydrolysis) 될수 있는 아크릴(Acrylic) 또는 메타크릴 공중합체(Methacrylic copolymer)가 주로 사용된다. 살생물질과 혼합된 이러한 공중합체는 물과 접촉하는 내내 매끄러운 표면을 유지하고 마모 속도를 제어함으로써 코팅 및 살생물질의 용출 속도를 조절하게 된다. [16]

앞서 언급한 바와 같이, 환경에 대한 TBT 화합물의 유해한 부작용에 대한 우려는 TBT가 없는 (Tin-free) 방오도료 및 선체 도장 시스템의 연구 개발에 상당한 투자가 이루어졌고, 유기 주석 화합물이 없는 자기 마모형 공중합체 방오도료는 이제 TBT 기반의 자기 마모형 방오도료와 같이 해수에서 동일한 반응 메커니즘을 위해 구리, 아연 등의 살생물질들과 실릴계 공중합체 등의 혼합을 기반으로 개발되기 시작했다. 이러한 타입의 공중합체 방오도료는 효 과적인 살생물질을 직접 생성하지는 못하지만 해양생물에 대한 독성을 가진 다양한 안료를 포함함으로써 매우 효율적인 방오도료의 성능을 보여준다.

Table 1.은 최근 널리 적용되고 있는 SPC 방오도료의 일반적인 구성과 함량 (Composition)등을 나타내며, 이 중 사용되는 방오제(Biocide)의 함량을 고려하 였을 때 방오도료의 성능에 미치는 가장 중요한 요소임을 알 수 있다.

Table 1.에서와 같이 SPC 방오도료에서 사용되는 안료 중 산화아연(Zinc Oxide, ZnO)의 경우 불용성 안료로 사용되나 아연 이온은 방오도료의 높은 마모 속도에 기여하고 아산화 구리(Cuprous Oxide, CuO)로의 전환은 마모 속도를 감소시키고 특히 해조류에 의한 오염에 대해 더 좋은 효과를 보여주고 있다. 시간이 지남에 따라 해수는 더 많은 안료 입자를 용출시켜 그 영역을 확장시키고 해수에 의해 공중합체는 부서지기 쉽게 되어 코팅의 새로운 영역이 드러나는 것을 더욱더 쉽게 반복하게 해준다. Fig 7에서와 같은 프로세스는 지속적이고 예측 가능한 살생물질 등의 용출을 가능하게 할 뿐만 아니라 코팅표면을 실제로 부드럽게 하여 선박 성능을 향상시킨다. 이러한 유형의 방오도료는 최대 5년의 서비스 수명으로 설계되고 적용되고 있다. [17]

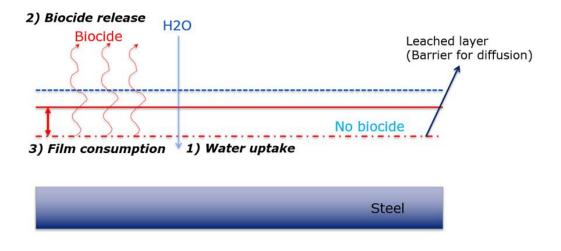


Fig. 7. How to progress anti-fouling coating mechanism

Table 1. Tin-free SPC anti-fouling paint composition (general)

Sort	Chemicals	Content (wt%)
Binders	Acrylic polymers Rosins (natural or synthetic)	20-25
Pigments (including biocides)	Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ Cu ₂ O, CUSCN, ZnO	40-45
Extenders	Silicates, Carbonates, Sulphates	5-10
Additives	Rheological additives Organic biocides	5-10
solvents	Aromatic solvents Aliphatic solvents	15-20

실제로 안전하고 효과적인 방오제를 만드는 데 필요한 특성의 조합은 찾기는 쉽지 않다. 수은, 비소 및 이들의 화합물과 유기 주석 화합물은 환경 또는 인 간에 대한 유해한 위험으로 인해 용인될 수 없는 물질임에도 불구하고 방오제 로써 사용되어 왔음을 인정하지 않을 수 없다. 방오제로서 부작용을 유발할 수 있는 잠재적 요인은 크게 주목받고 있으며 반드시 방오제 혹은 방오제를 포함하고 있는 방오도료는 현재 규제되어야 하고 승인이 필요하다.

Biocide	Alternative name	CAS number
Copper		7440-50-8
Dicopper oxide (cuprous oxide)		1317-39-1
Copper thiocyanate		1111-67-7
Bis(1-hydroxy-1H-pyridine-2-thionate-O,S) copper	Copper pyrithione	14915-37-8
Zinc complex of 2-mercaptopyridine-1-oxide	Zinc pyrithione	13463-41-7
N-dichlorofluoromethylthio-N',N'-dimethyl-N- phenylsulfamide	Dichlofluanid, preventol	1085-98-9
N-dichlorofluoromethylthio-N',N'-dimethyl-N-p-tolylsulfamide	Tolylfluanid, Preventol	731-27-1
4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothazolin-3-one	Sea-Nine211,Kathon287T	64359-81-5
Zinc ethylene bisdithiocarbamate	Zineb	12122-67-7
N'-tert-butyl-N-cyclopropyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diamie	Irgarol 1051, Cybutryne	28159-98-0
Triphenylboron pyridine complex ^a	TPBP	971-66-4
2-(p-chlorophenyl)-3-cyano-4-bromo-5-trifluoro- methyl pyrrole ^a	Tralopyril, Econea	122454-29-9
N-[(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) methyl]-8-methylnon-6-enamide ^a	Capsaicin	404-86-4
4-[1-(2,3-dimethylphenyl)ethyl]-3H-imidazole ^a	Medetomidine, Selektope	86347-14-0

^a New candidate biocides

TPBP triphenylborane pyridine

Table 2. Main and new candidate biocide used in anti-fouling coatings. [18]

Table. 2는 현재 방오도료에 사용되고 있는 주요 방오제 목록을 제공하고 있으며 방오제 지침에 최근 언급되고 있는 새로운 방오제 목록도 함께 보여준다. [14]

이러한 모든 화합물은 작용 방식, 환경 지속성 및 독성학적 특성이 모두 다르며 일반적으로, 유기 방오제(Organic biocide)는 구리화합물의 활성 스펙트럼을 확장하기 위해 부스터 방오제(Booster biocide)로 주로 사용된다.

최근 이러한 방오제 사용에 관해 친환경적인 연구가 진행되고 있으며 이러한 예로 다른 해양 유기체를 이용해 방오 역할을 하는 환경친화적인 접근이 시도되고 있다. [19-21] 하지만 낮은 독성, 광범위한 스펙트럼 확장 및 생산 용이성의 필수 기준을 충족시키는 천연 제품을 찾는 것은 여전히 시도되고 있으며지금까지 기존 독성학적으로 유해한 방오제 등을 대체할 수 있는 성공적으로 상용화된 제품은 아직 없다. [14]



2.2. 일반적인 선체 도장 사양 및 타이 코트

2.2.1. 일반적인 선체 도장 사양

우리나라 조선 산업은 정부의 중화학 공업 육성정책 및 수출 드라이브 정책에 힘입어 세계시장에 본격적으로 뛰어든 '70년대 초 이래 '73년과 '78년의 2차례 유류파동에도 불구하고 꾸준한 성장을 거듭하면서 '79년에 세계 2위의 자리에 올라섰으며 이후 1993년부터 최근까지 세계시장 점유율 1위를 고수하고 있다. [22]

또한, 우리나라 조선 산업은 육성 초기부터 저임금의 가격경쟁력을 바탕으로 세계 조선 시장에 진출하기 위한 수출전략산업으로 육성하였지만 기반 기술이 취약한 한계를 벗어나지 못하고 있다. 이러한 상황에서 업계 및 국책연구소, 대학 등의 연구뿐만 아니라 외국으로부터의 기술도입 등 다각적인 형태의 기술개발 활동을 전개하여 조선 관련 기술이 꾸준히 향상됐으나 전반적인 건조기술은 일본, 노르웨이, 미국 등 조선 선진국과 비교해 열세를 보인다. [23]

선박이 건조될 때 규정에 따른 철강으로 건조되는 선체의 부식방지를 위한 도장 사양에 관하여 국내외 규정 및 규격을 기반하고 있으나 철강 및 재료에 직접적인 보호 외 해양 생물에 의한 오염을 방지하는 목적으로 사용되는 방오도료(Anti-fouling coating)를 적용하기 위한 도장 사양은 페인트 제조업체의 추천 및 선박 건조사의 협의를 통해 정해지기도 한다.

이러한 협의를 통해 도출된 일반적인 도장 사양은 선박 건조 기간 및 항해 시도료 공급 및 제조업체에 의한 보증기간 동안 약속된 성능이 발휘되어 선체를 보호하기 위한 목적으로 정해진다.

특히 방오도료의 적용을 위해서는 각 도료 제조사가 추천하는 타이 코트를 반드시 적용해야 한다. 따라서 Fig. 8. 는 선체 중 해수에 잠기는 부분에 대한 방오도료를 포함하는 일반적인 도장 사양이라 할 수 있다.



Fig. 8. General coating system on the hull area of the ship

2.2.2. 타이 코트 (Tie-coat)

타이 코트(Tie-coat)라 함은 Fig. 8에서와 같이 프라이머(Primer) 또는 특정 도장 사양 내 언더 코트(Undercoat)와 상층의 코팅층(Topcoat layer)사이에서 가교역할을 하는 코팅의 종류라 말할 수 있다. 즉 타이 코트(Tie-coat)는 강한접착력을 제공함으로써 2개의 개별 코팅층과 각각 접착하거나 접착력을 향상시키는 전이 층을 제공하는 목적으로 사용된다. 이러한 유형의 코팅은 인접한코팅층을 함께 엮는 듯 결합하여 접착하기 때문에 업계에서는 소위 중도 및타이 코트(Tie-coat)라 부르고 있다.

따라서 이러한 타이 코트는 새로운 코팅층과 이전 코팅층 사이에서 부착을 돕는 소위 접착제 역할을 하게 되며 가장 중요한 특성 중 하나는 접착력 및 부착력이고 이것은 도장 사양 전체의 내구성에도 영향을 준다.

Table 3.에서와 같이 일반적으로 업계에서 가장 많이 사용되고 있는 타이 코트의 종류는 2액형 에폭시 기반(2-pack epoxy based)의 타이 코트이며 폴리아미드 기반의 경화제를 섞어 사용된다. 기본적으로 에폭시 기반의 코팅이 형성되므로 주로 2액형 에폭시 기반인 프라이머(Primer)와의 부착력 확보와 2액형폴리우레탄 기반(2-pack polyurethane)의 상층의 코팅 층 및 아크릴레이트 (Acrylate) 기반의 방오도료와의 부착력 확보가 가장 중요하다.

Table 3. Tie-coat paint composition (general)

Sort	Chemicals Content (wt	
Binders	Epoxy (Liquid or solid type) Vinyl Acetate (VA) Hydrocarbon resin	10-15
Pigments	Fe ₂ O ₃ , TiO ₂	10-15
Extenders	Silicates, Carbonates, Sulphates	35-45
Additives	Rheological additives Defoamers Wetting agents	5-10
solvents	Aromatic solvents Aliphatic solvents	10-15
Curing agent	Polyamine or Polyamide Curing booster (3 rd amine etc.)	90-100

특히 방오도료와의 부착력은 각각 서로 다른 기반의 코팅으로서 물성이 다르므로 도료 개발자에 있어 부착성에 대한 장기간의 신뢰성 평가는 가장 중요한물성으로 여겨야 하며, 사용자는 반드시 공급업체와의 협의를 통해 추천된 도장 사양과 도료를 사용해야 한다. Fig. 9에서 보듯이 제대로 검증이 되지 않은도장 사양의 경우 해당 선박의 선체를 제대로 보호할 수 없을 뿐만 아니라 방오도료의 획일적인 성능을 기대할 수 없다. 또한, 방오도료의 부재로 인해 발생된 해양 생물에 의한 오염은 제거와 재도장과 관련하여 많은 비용이 소요되

기 때문에 방오도료를 포함하는 도장 사양에서의 타이 코트의 부착력은 매우 중요하다.



Fig. 9. Real case for the delamination on the hull area

2.3. 접착 강도 (Adhesion)

2.3.1 소지에 대한 습윤성 (wetting of substrates)

접착 강도는 피도체로부터 기계적인 제거를 위한 코팅에 대한 저항의 척도라할 수 있다. 코팅 기술 범위에서의 접착 강도에 대한 일반적인 측정 단위는힘(Force)/면적(Area) (N/mm²; Mpa)이고, 습식 조건 (under wet condition)을 포함하는 영구적인 접착 강도와 도장 사양 전체에 대한 기본 전제 조건은 보호효과(Protective effect)라 할 수 있다. (e.g. corrosion protection)

Fig. 10.에서와 같이 코팅에 있어 우수한 접착력을 위해 필요한 전제 조건은 액체인 페인트를 적용할 때 소지면에 대한 적절한 습윤(Wetting)이다. 이것은 공기와 접촉하고 있는 소지의 계면에서 액상의 페인트와 소지와의 계면 상태로의 전환을 말하며 이후 건조 및 경화 단계를 거쳐 고상의 필름이 형성된다.

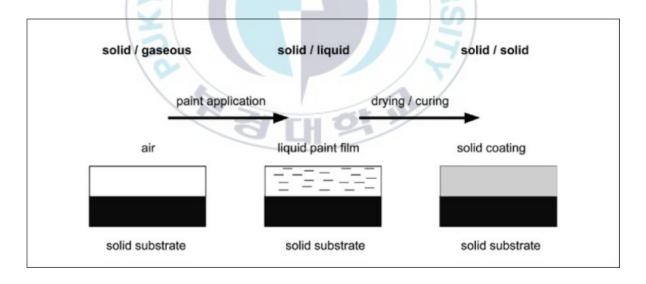


Fig. 10. Interfaces on solid substrates (diagram not true to scale) [24]

2.3.2 표면 및 계면 장력 (surface and interfacial tension)

물과 같은 액체에서 벌크 상의 모든 분자는 이웃 분자로 균일하게 둘러싸여 있다. 따라서 이 분자들에 작용하는 인력은 공간의 모든 방향으로 동일한 방법으로 확장되어 서로 상쇄된다.

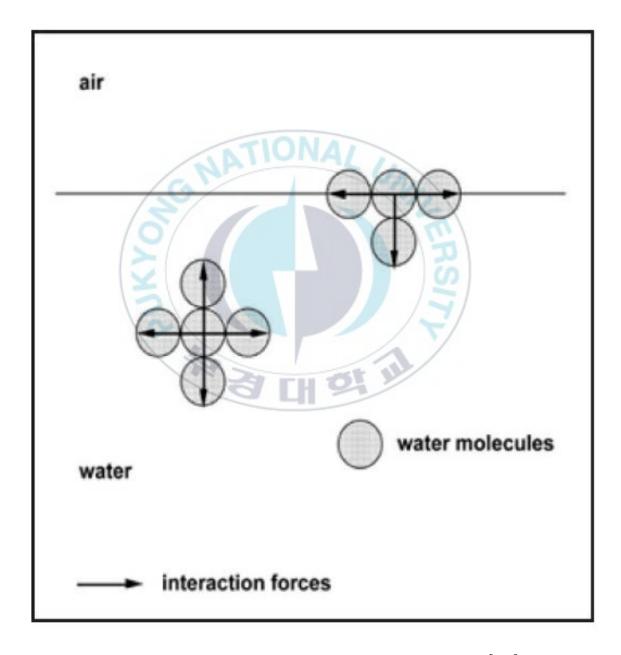


Fig. 11. Force diagram to explain surface tension [25]

물과 공기의 경우 해당 계면(Interface)에서만 물 분자가 다른 물 분자들에 의해 둘러싸여 있으므로 인력의 힘은 서로 상쇄되지 않고 액체의 내부 방향으로 물 분자의 힘이 작용한다. 이러한 힘의 효과는 액상의 표면적이 작으면 작을수록 더욱 커지며 이것이 바로 중력이 없는 공간에서 물방울이 구형인 이유이다. 이 힘은 정량화될 수 있고 계면에서의 장력(Interfacial tension, y)은 둘사이의 가상 경계의 1m를 따라 작용한 힘이라 할 수 있다. [힘(Force)/길이(Length)=N/m; mN/m]

만약 이 중 하나의 상이 공기라면 우리는 그 힘을 표면 장력이라 부를 수 있다.

표면적을 좀 더 넓히기 위해서 분자는 내면에서 표면으로 이동해야 하고 서로 당기는 힘을 극복하고 에너지를 소비해야 한다. 다음 수학적 변환은 에너지(energy)/면적(Area)이 힘(Force)/길이(Length)와 같다는 것을 보여주며 표면 장력은 표면 에너지의 측정값으로 표현될 수 있다.

$$\frac{\text{energy}}{\text{area}} = \frac{J}{m^2} = \frac{N \cdot m}{m} = \frac{\text{force}}{\text{length}}$$

Fig. 12. Interfacial or surface energy

표면 장력이 높을수록 각 단계의 응집력은 향상되고 이에 따라 해당 단계의 원자 또는 분자 사이의 상호작용하는 힘도 강해진다. 물 분자의 경우 수소 결 합 때문에 서로 밀접하게 연결되어 있으며, 이는 높은 수준의 응집력과 표면 장력을 생성한다.

물의 표면 즉, 수면은 피부와 같이 거동하며 액체의 극성이 적을수록 표면 장력은 낮아진다.

2.3.3. 습윤성(Wetting)과 접촉각 (Contact angle)

Fig. 13.은 소지면(Substrate)에 대한 액체의 습윤성(Wetting)을 설명하며 단순화하여 보여준다. 습윤성(Wetiing)은 소지면과 적용된 액체 방울 사이에서 접촉각 Θ(contact angle)을 측정함으로써 알 수 있으며 접촉각이 작을수록 습윤성이 좋다고 할 수 있고 이를 다음과 같이 Young's equation으로 설명할 수있다.

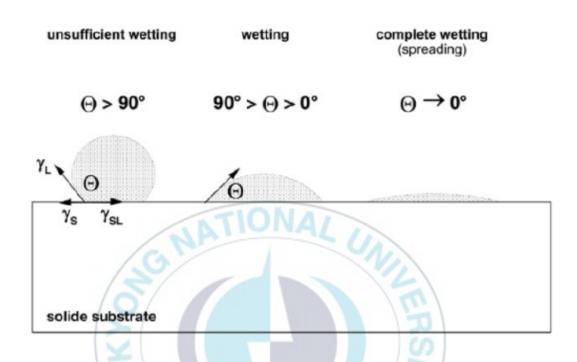
$$y_S = y_{SI} + y_I \cdot \cos \Theta$$

소지 위에서 액체가 완전히 퍼져 확산된 경우 이는 완전한 습윤이라 할 수 있고, 이에 대한 접촉각 θ = 0° 즉 $\cos\theta$ =1 이라 할 수 있다.

이처럼 완전한 확산의 경우 Young's equation은 아래처럼 표현할 수 있고,

$$y_s = y_{sl} + y_l$$

만약 페인트와 같은 액체가 소지의 표면을 완전히 적셔야 하는 경우 액체의 표면 장력은 소지의 표면 장력보다 작아야 하며, 반대로 액체의 표면 장력이 더 클 경우 습윤성은 떨어진다고 말할 수 있다.



- y_s Surface tension of the solid substrate
- γ₁ Surface tension of the liquid
- γ_{sl} Interfacial tension between solid substrate and liquidt
- Contact angle of the liquid on the substrate

Fig. 13. Wetting of a solid substrate by a liquid

제 3 장 실험

3.1. 실험 재료

방오도료의 장기적 성능 평가를 위해 사용된 재료로는 상용화되어 판매하고 있는 2액형 에폭시 하도와 실험실 규모로 제조된 2액형 에폭시 중도, 그리고 1액형 silyl계 방오도료 등이 사용되었다.

특히 2액형 에폭시 중도에는 상도인 방오도료와의 장기적인 부착성에 영향을 줄 수 있다고 판단되는 여러 가지 원재료가 각각 아래와 같이 적용되었다.

그 중 첫 번째는 표면 에너지 상태를 달리하여 접촉각의 차이 여부를 확인하기 위해 입자크기가 각각 다른 두 가지 장석 (Feldspar)을 체질 안료로써 사용하여 적용하였고 두 번째는 방오도료와의 부착성 개선을 위해 범용으로 사용되는 Ethylene acetate vinyl copolymer (40% VA EVA resin) 가 사용되었다. 사용된 Ethylene acetate vinyl copolymer의 경우 둥근 반원 형태의 모양을 지니고 있으며 일부는 무색투명하지만, 일부는 불투명한 특징을 가지고 있었다. 세 번째는 2액형 에폭시 하도 및 중도에 흔히 사용되는 열가소성 탄화수소 수지를 사용하였고 이것은 베이스가 되는 에폭시 등과 상용성을 가지면서 유연함을 부여하는 목적으로 주로 사용된다. 최근 휘발성 유기화합물의 문제가 대두되면서 코팅의 일부 부피 고형분을 채우는 역할을 하고 히드록시기 (-OH)등의 함유량에 따라 부착증진의 효과를 부여해주며 다양한 역할을 코팅 내에서 하기 위해 사용한다.



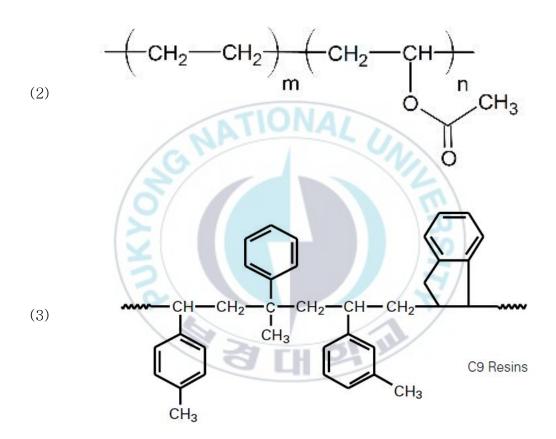


Fig. 14. Chemical structure of materials used in each tie-coat

- (1) Feldspar (KASi $_3$ O $_8$) crystal (18×21×8.5 cm) from Jequitinhonha valley, Minas Gerais, southeastern brazil
- (2) Ethylene vinyl acetate
- (3) Thermoplastic hydrocarbon resin

본 연구에 사용한 시편은 열간 압연 강판이며, 모든 시편은 ISO 8501, ISO 8504등의 규격을 참조하여 Blasting 처리 후 Acetone(Daejung)으로 세척한 다음 아래 코팅 사양으로 도장 되었으며 FT-IR 분석 및 UV 분석에는 Xylene (SK종합화학)이 시료로써 사용되었다. 자세한 내용은 Table 4.에 정리하였다.

Table 4. Materials used in the study

	Chemical name	manufacture	Cas No.
Raw materials	Feld spar (Low particle size) Feld spar (High particle size)	Sambo	68476-25-5
for tie-coat	Ethylene vinyl acetate	Dupont	9003-20-7
\	Hydrocarbon resin	RUTGERS	93572-35-1
Carbon Steel Cleaning	Acetone 99.5%	Daejung	1009-4410
Analysis	Xylene	SK 종합화학	1330-20-7

3.2. 시편 전처리, 시험 도료 제조 및 시편 도장

3.2.1. 시편 전처리

본 연구에 사용된 모든 시편은 열간 압연 강판을 aluminium oxide 2µm의 grit를 사용하여 Fig 15.에서와 같이 SA2_{1/2} 규격에 맞게 Blasting으로 전처리 (surface treatment) 되었으며 전처리 이후 초음파 세척기를 이용하여 Acetone (Daejung)으로 세척 한 다음 하도 및 중도로 도장하기 위해 사용되었다.

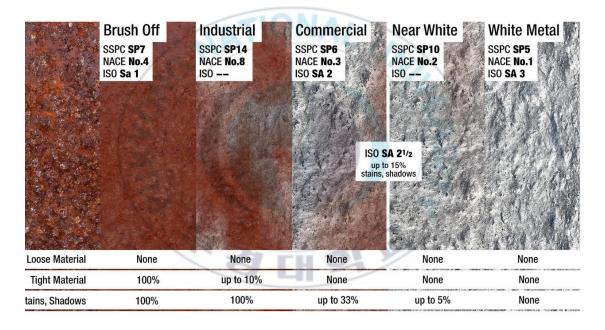


Fig. 15. Surface Preparation according to standards

3.2.2. 시험 도료 제조

본 연구를 위한 중도는 위에서 언급된 여러 원재료를 적용하여 각각 3리터씩 아래와 같은 과정으로 제조되었으며 전체 제조 과정은 Fig 16.에 나타내었다. 일정량의 에폭시 수지와 적합한 용제를 사용하여 모두 녹인 후 분산 공정을 위해 첨가제 등을 투입하고 색상 안료 및 입자 크기가 서로 다른 Feldspar를 각각 투입하여 55℃가 될 때까지 고속 교반하였다.

이후 속도를 점차 낮추어 균질한 상태가 될 때까지 교반하고 용제를 첨가 하여 점도를 조절하였다.

Fig. 17.에 나타낸 것처럼 이러한 과정을 여러 차례 반복하여 본 실험에 사용된 각각의 원재료를 적용하였으며 각 원재료가 따로 적용된 시료의 이름과 정보는 Table 5. 에 나타내었다.

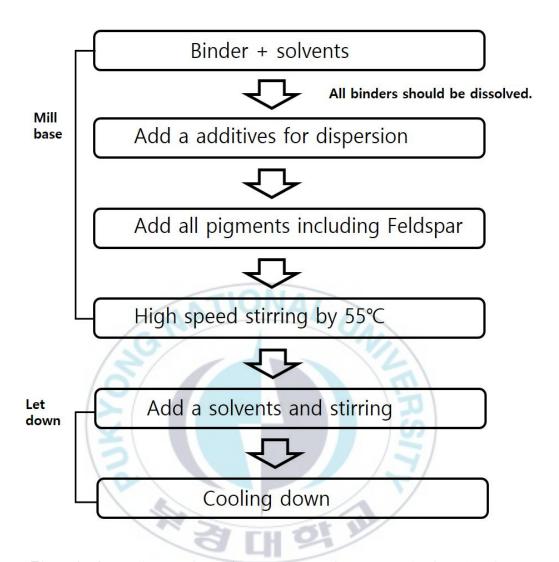
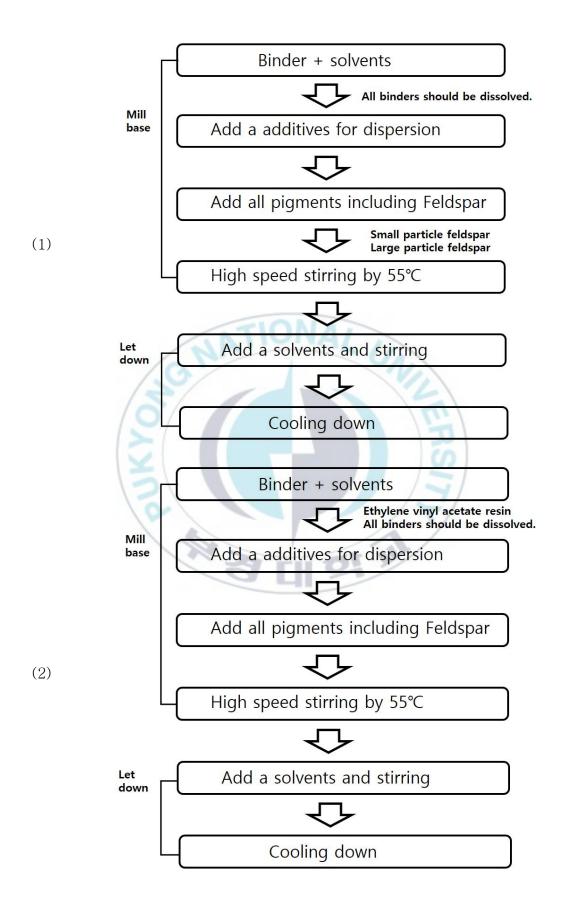


Fig. 16. Overall manufacturing process of the sample for the tie-coat



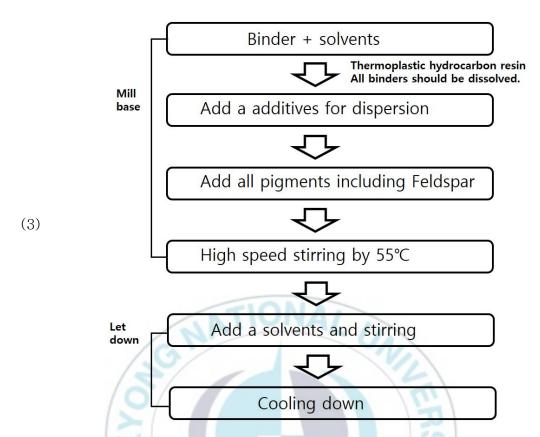


Fig. 17. Manufacturing process of tie-coat for the raw materials

- (1) Feldspar, (2) Ethylene vinyl acetate resin
- (3) Thermoplastic hydrocarbon resin

Sample name	Feldspar	EVA resin	Hydrocarbon resin
Tie-coat 1	O (Small particle)	O (Transparent)	O
Tie-coat 2	O (Large particle)	O (Transparent)	Ο
Tie-coat 3	O (Large particle)	O (Transparent)	Ο
Tie-coat 4	O (Large particle)	O (Opaque)	O
Tie-coat 5	O (Large particle)	O (Transparent)	Ο
Tie-coat 6	O (Large particle)	O (Transparent)	X

Table 5. List of the tie-coats manufactured with lab scale

3.2.3. 시편 도장

본 연구를 위해 각 시편들은 아래 Fig 18. 에 표기된 것과 같은 도장 사양으로 도장되었다. 전처리 및 세척을 한 열간 압연 강판 위에 에폭시 하도 및 중도, 방오도료를 각각 1회 평균 추천 도막두께로 도장하였으며 도장 간격은 24시간으로 설정했다. 도장 후 건조 온도는 섭씨 23℃~25℃이었으며 상대습도 (Relative humidity)는 약 50%로 유지하였다. 방오도료 도장 후 완전 경화를 위해 7일간 건조되었다.

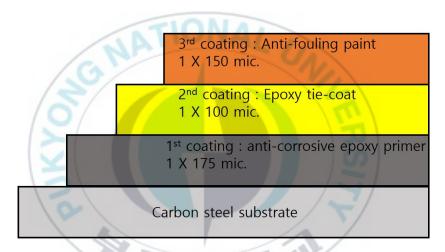


Fig. 18. Coating specification & system for application 또한 압력비 63:1의 Airless pump를 사용하였으며 전체 도장 조건은 Table 6. 에 나타내었다.



Airless pump	II I	C	Т
Pressure ratio	Hose Length	Spray pressure	Temperature
63:1	15m (Pump to spray gun)	3 bar (3.06 kgf/cm²)	Room temperature

Table 6. Spray condition for the application of all the coatings



제 4 장 결과 및 고찰

4.1. 체질 안료 입자 크기에 따른 부착영향 평가

4.1.1. 체질 안료 입자 크기에 따른 접촉각의 변화

Fig. 19. 에는 입도 분석을 통해 두 가지 다른 입자 크기에 대한 분석 결과를 나타내었고, Fig.에는 입자 크기가 서로 다른 체질 안료를 같은 wt%로 각각 적용하였을 때 발생하는 표면 에너지의 차이를 접촉각 측정을 통해서 나타내었다.

입도 분석을 통해 작은 입자 크기 (Particle diameter : 40 ~ 50µm)의 장석을 적용한 tie-coat No. 1과 보다 큰 입자 크기 (Particle diameter : 80 ~ 90µm)의 장석을 적용한 tie-coat 2 는 각각 앞에서 언급한 조건으로 도장 후 건조되었고 도장 표면의 거칠기 차이는 손의 느낌으로도 구별할 수 있을 만큼의 차이를 보여주었다.

이러한 거칠기의 차이는 광학현미경을 이용하여 100배율로 촬영했을 때에 도 확인할 수 있을 만큼 그 차이가 명확하다는 것을 알 수 있다.

Table 7.에서 알 수 있는 것처럼 화학 조성으로는 다르지 않지만 서로 다른 입자 크기의 체질 안료를 각각 적용했을 때 보여주는 접촉각의 차이는 표면 장력의 차이를 의미하고 이에 따라 방오도료와의 부착성에 영향을 주는 인자로써 작용 여부를 확인하기 위해 부착성 시험을 동시에 진행하였다.

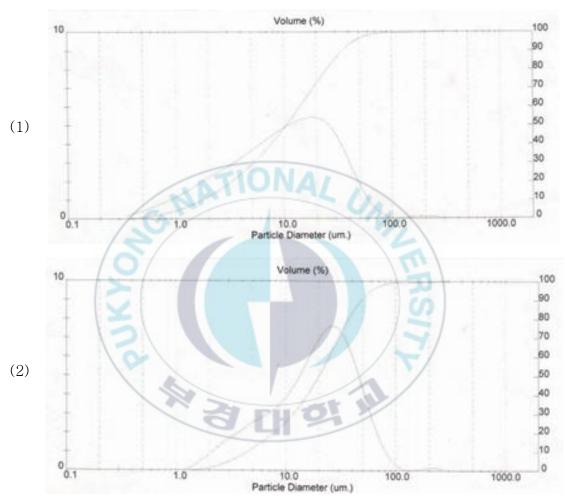


Fig 19. Histogram report for the particle size (Feldspar)



Table 7. Contact angle according to different particle size of feldspar

4.1.2. 부착력 시험 평가 (Pull-off test)

본 연구를 위해 적용한 도장 사양으로 에폭시 하도 및 중도, 그리고 방오도료를 각 1회 평균 추천 도막 두께로 도장하였으며 도장 간격은 24시간으로 설정했다. 도장 후 건조 온도는 섭씨 23℃~25℃이었으며 상대습도(Relative humidity)는 약 50%로 유지하였다. 방오도료 도장 후 완전 경화를 위해 7일간건조하였다. 에폭시 중도의 경우 서로 다른 입자 크기의 Feldspar를 적용한Tie-coat 1, Tie-coat 2를 각각 다른 시편에 적용하였고 이에 따른 방오도료와의 부착을 ASTM D 4541 규격을 이용하여 평가하였고 결과 값의 표기방법도ASTM D 4541 규격에 따라 표기하였다. 7일간의 건조시간을 각각 시편에 부여한 후 Pull-off test를 진행하여 평가하였고 3개월간 40℃의 바닷물에 침적한

후 시편을 꺼내어 흐르는 물에 washing하고 50℃ 오븐에 24시간 건조시켰다. 그 다음 ASTM D 4541 규격에 따라 Pull-off test를 다시 진행하였다.

Fig 21. 에는 이러한 과정을 거쳐 평가한 값과 dolly가 떨어진 시편의 상태로 부착성의 차이를 나타내었다. 입자 크기가 상대적으로 작은 Feldspar를 적용한 에폭시 중도와 방오도료 간의 부착성은 입자 크기가 큰 Feldspar를 적용한 것에 비해 침적 상태와는 무관하게 부착성이 크게 떨어지는 것을 볼 수 있었다.

하지만 체질 안료의 입자 크기의 차이가 부착성의 차이를 만들어 내는 유 일한 요건인지의 여부를 확인하기 위한 다음과 같은 실험을 진행하였다.

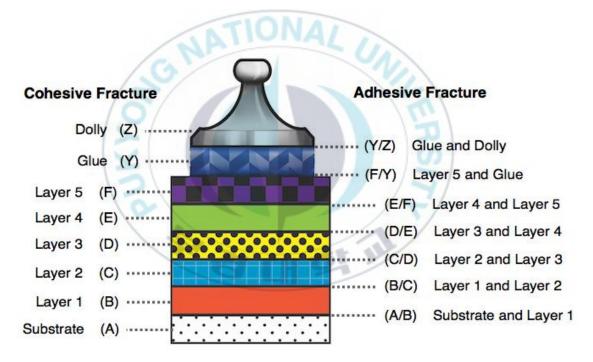
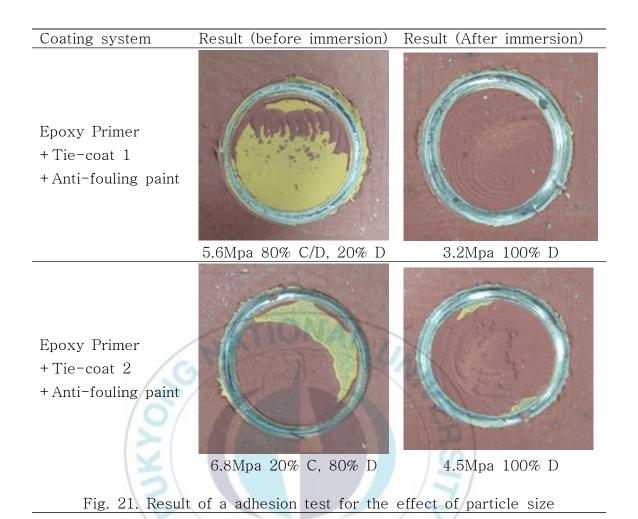


Fig. 20. Assessing the result of a Pull-off adhesion test



4.2. EVA resin 상태에 따른 부착영향 평가

4.2.1. SEM & FT-IR 분석

본 연구를 위해 수집된 Ethylene vinyl acetate resin은 Fig. 22.에서 보이는 것처럼 일부는 무색투명하고 일부는 불투명한 외관을 가진 고체형 pellet으로 구성되어 있었다. 이러한 외관의 차이가 방오도료와의 부착성에 영향을 주는 지를 확인하기 위하여 먼저 FT-IR (with Spec ATR)로 각각의 외관이 다른 pellet을 2배수로 확인하였다. Fig. 23.는 이에 관한 결과를 나타내고 불투명한 pellet에서 차이를 보여주었다.

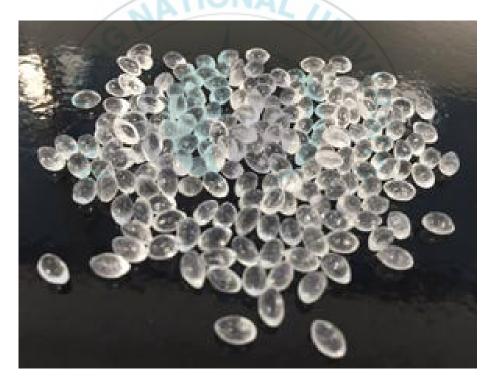


Fig. 22. Ethylene vinyl acetate resin pallet (Elvax 40W, Dupont)

이러한 차이에 대해 SEM-image (Scanning Electron Microscope)으로 조사했고 EDS(Energy Dispersive Spectrometry)를 이용하여 소량의 Ti가 검출됨을 알수 있었다. 또한, 각각의 외관이 다른 pellet을 THF (Tetrahydrofuran)로 녹여희석하고 폴리 아미드의 양을 정량화할 수 있는지 분석하였지만 무색투명한 pallet은 폴리 아미드의 양이 너무 적으며 용해된 Ethylene vinyl acetate의 스펙트럼에는 나타나지 않았고 불투명한 pellet은 상대적으로 폴리 아미드 함량이 높게 검출되는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 23. 는 전체 샘플에 대한 오버레이를 나타내고 있으며 1735cm⁻¹은 Ethylene vinyl acetate의 COO 그룹을 나타내며, 1640cm⁻¹은 불투명한 EVA pallet 표면의 폴리 아미드 코팅에 대한 아미드 밴드임을 알 수 있었다. 각각의 peak 사이의 비율을 확인하여 불투명한 EVA pellet에서 상대적으로 높은 양의 폴리 아미드가 검출되었음을 알 수 있

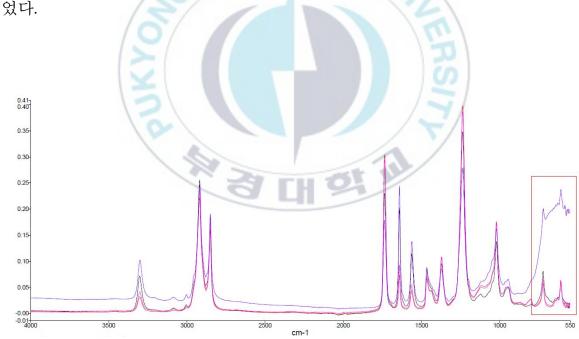


Fig. 23. FT-IR spectrum for each EVA pellets

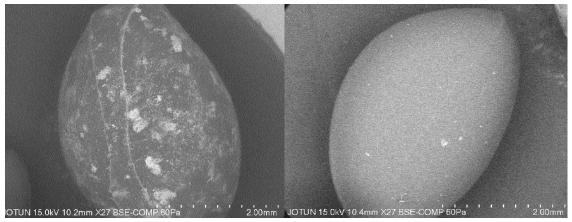


Fig. 24. SEM picture of the transparent EVA pallets to the left and the opaque EVA pallets to the right

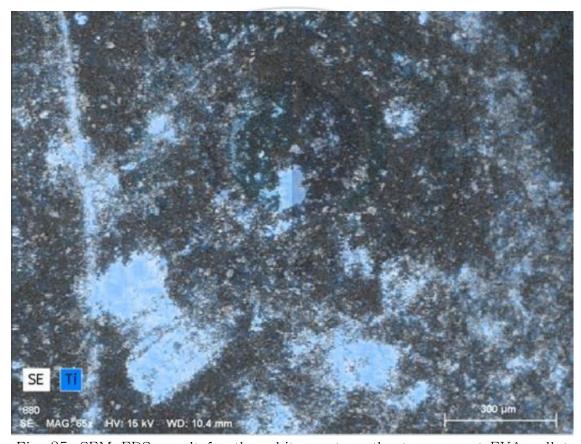


Fig. 25. SEM-EDS result for the white spot on the transparent EVA pallet

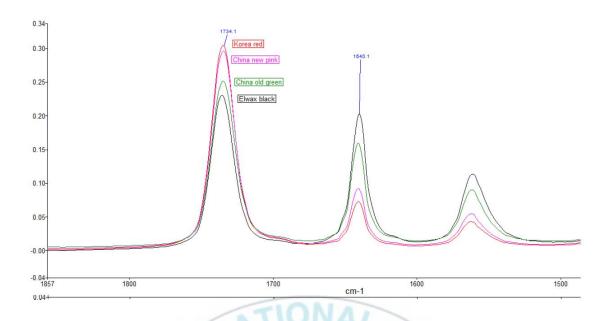


Fig. 26. FT-IR spectrum for the treated EVA pellets

4.2.2 부착력 시험 평가 (Pull-off test)

본 연구를 위해 적용한 상기 언급된 도장 사양과 같은 에폭시 하도 및 중도, 그리고 방오도료를 각 1회 평균 추천 도막 두께로 도장하였으며 도장 간격은 24시간으로 설정했다. 도장 후 건조 온도는 섭씨 23℃~25℃이었으며 상대습도(Relative humidity)는 약 50%로 유지하였다. 방오도료 도장 후 완전 경화를 위해 7일간 건조하였다. 에폭시 중도의 경우 서로 다른 외관(transparent & opaque)의 Ethylene vinyl acetate resin을 각각 적용하였고, 적용한 Tie-coat 3, Tie-coat 4를 각각 다른 시편에 적용하였다. 이에 따른 방오도료와의 부착을 ASTM D 4541 규격을 이용하여 평가하였고 결과값의 표기방법도 ASTM D 4541 규격에 따라 표기하였다. 7일간의 건조시간을 각각 시편에부여한 후 Pull-off test를 진행하여 평가하였고 3개월간 40℃의 바닷물에 침적한 후 시편을 꺼내어 흐르는 물에 washing하고 50℃ 오븐에 24시간 건조시킨후 ASTM D 4541 규격에 따라 Pull-off test를 다시 진행하였다.

Fig. 27. 에는 이러한 과정을 거쳐 평가한 값과 dolly가 떨어진 시편의 상태로 부착성의 차이를 나타내었다. 분석을 통해 불투명한 EVA(Ethylene vinyl acetate) pellet에서 검출된 폴리 아미드의 유무에 따른 에폭시 중도와 방오도로 간의 부착성의 차이는 거의 없었고 침적 전이나 침적 후의 조건에서도 부착력의 큰 차이를 볼 수 없었다. 검출된 폴리 아미드의 양에 따라 부착력의 차이가 나타나는지를 확인하기 위해서는 추가적인 실험이 필요했지만, 업계에서 사용하는 양을 고려했을 때 추가적인 실험은 불필요하다고 판단된다.

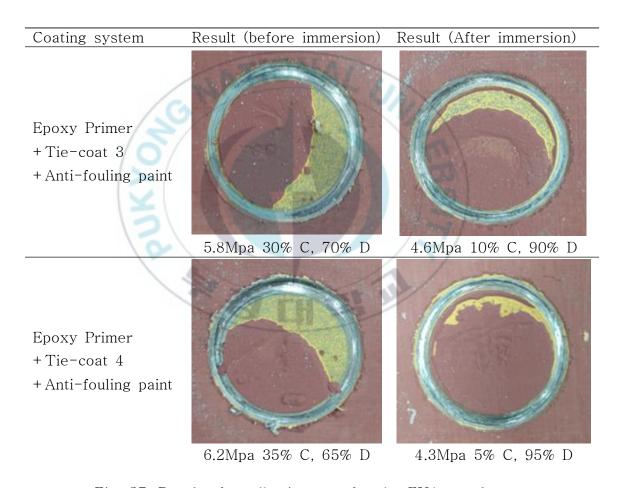


Fig. 27. Result of a adhesion test for the EVA copolymers

4.3. 열가소성 탄화수소 수지 유무에 따른 부착영향 평가

4.3.1. FT-IR 분석

본 연구를 위해 적용한 상기 언급된 도장 사양과 같은 에폭시 하도 및 중도까지 각 1회 평균 추천 도막 두께로 도장 하였으며 도장 간격은 24시간으로 설정했다. 도장 후 건조 온도는 섭씨 23℃~25℃이었으며 상대습도(Relative humidity)는 약 50%로 유지하였다. 도장 후 완전 경화를 위해 7일간 건조하였고 에폭시 중도의 경우 표면에서의 Thermoplastic hydrocarbon resin의 검출 여부를 확인하기 위해 제조된 Tie-coat 1을 Reference로 두고 상대 비교를 위해 좀 더 큰 입경 사이즈의 체질 안료(Extender)를 적용한 Tie-coat 5와 Tie-coat 6를 적용하였다. Tie-coat 6의 경우에는 Thermoplastic hydrocarbon resin이 적용되지 않았다.

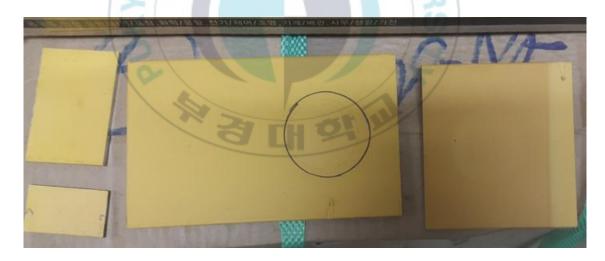


Fig. 28. The panels applied with the tie-coat for analysis

완전 경화 이후 각 시편을 Fig. 28.과 같이 분석에 용이한 크기로 절단하고 그 표면을 FT-IR(Fourier transform infrared, Nicoloet is10, Thermoscientific U.S.A) ATR(Attenuated Total Reflection)로 분석하였고, FT-IR은 ATR(Attenuated Total Reflection) kit를 사용하여 표면 분석을 진행하였고, ZnSe window에 Data spacing은 0.482cm⁻¹과 4000 ~ 650cm⁻¹의 범위의 조건에

서 측정하였다.

Tie-coat 1 와 Tie-coat 5는 비슷한 거동을 보여준 것에 비해 Tie-coat 6는 1540cm⁻¹부근에서 미세한 차이를 보여주었다. (Fig. 29.)

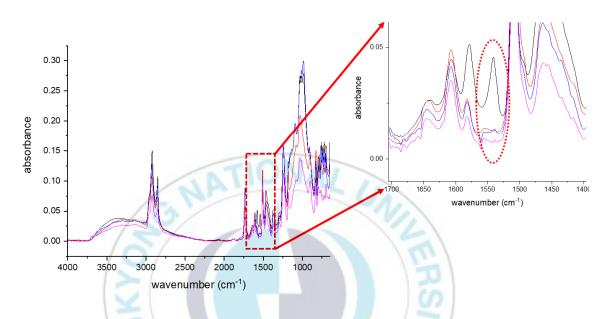


Fig. 29. FT-IR spectrum for the surface of each tie-coat

완전 경화된 각 시편 표면의 거동을 FT-IR ATR(Attenuated Total Reflection) 분석으로 확인 후 침적을 통해 표면에서 용출되는 물질 여부를 확인하기 위해 먼저 각 시편을 50℃로 가열한 D.I. water (distilled water)에 24시간 침적시켰다. 위에서 언급한 침적 시험을 Fig. 30.에서 보여주는 것처럼 진행하였다.



Fig. 30. Extraction test at 50°C for 24 hours

침적 시험이 종료된 후에 시편 표면의 이물질은 D.I. water로 세척하여 모두 제거하였고 이후 가열한 물에 침적한 시편과 침적하지 않은 시편의 표면 차이를 분석하기 위해 Fig. 31.에서 나타내는 것처럼 FT-IR (Fourier transform infrared, Nicoloet is10, Thermoscientific U.S.A)을 통해 정성 분석을 재진행하였다.

이전과 분석 환경과 동일하게 FT-IR은 ATR(Attenuated Total Reflection) kit를 사용하여 표면 분석을 진행하였고, ZnSe window에 Data spacing은 0.482cm⁻¹과 4000 ~ 650cm⁻¹의 범위의 조건에서 측정하였다.

하지만 물에 침적되었던 각 시편은 그 표면에 대해서 FT-IR 분석 결과 및 경향성에 대해 큰 차이를 보이지 않았다.

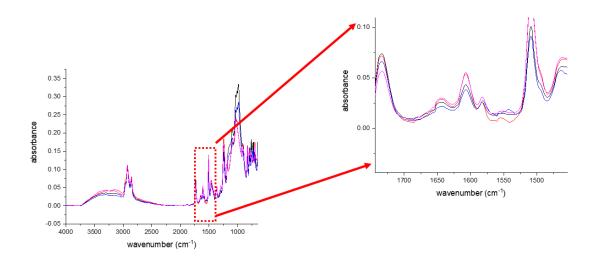


Fig. 31. FT-IR spectrum for the surface of each tie-coat after extraction test

4.3.2. UV spectroscopy 분석

회수한 물로부터 미지의 유기물의 추출(Extraction)을 위해 Xylene을 사용하여 교반하고 충분리를 만든 후 Xylene을 KBr에 도포하여 증발시킨 후 분석하였으나 Carbon hydrate로 예상되는 peak이 관찰되었다. 하지만 ppb이하의 농도 측정이 가능한 정밀 분석이 필요하다 판단되었고 물에 녹아서 제거되었을 수도 있다는 판단 하에 물을 회수하여 UV 분석을 진행하였다.

침적 시험을 진행한 뒤 물질이 용출되어 물에 녹아 있는지 여부를 확인하기 위해 침적 시험 후 물을 0.2 µm syringe filter를 통해 이물질을 제거하고 회수하였다. Fig. 31.과 Fig. 32.에서 볼 수 있듯이 UV-vis 측정을 통해 (mega-2100, scinco, Korea) 물에 녹아 있는 유기물질 존재 여부를 확인하였다. UV측정은 190~600nm의 범위에서 1nm data spacing 측정 조건으로 2회에 걸쳐 진행되었다.

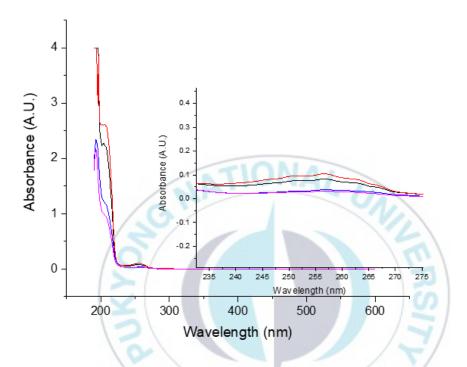


Fig. 32. 1st trial for UV spectroscopy analysis (water)

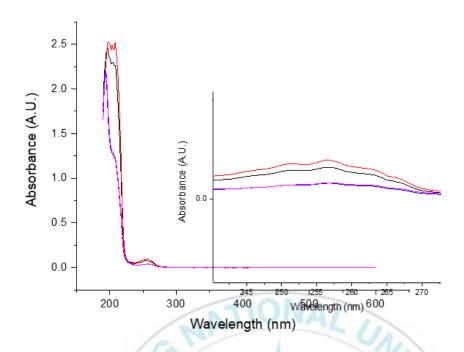
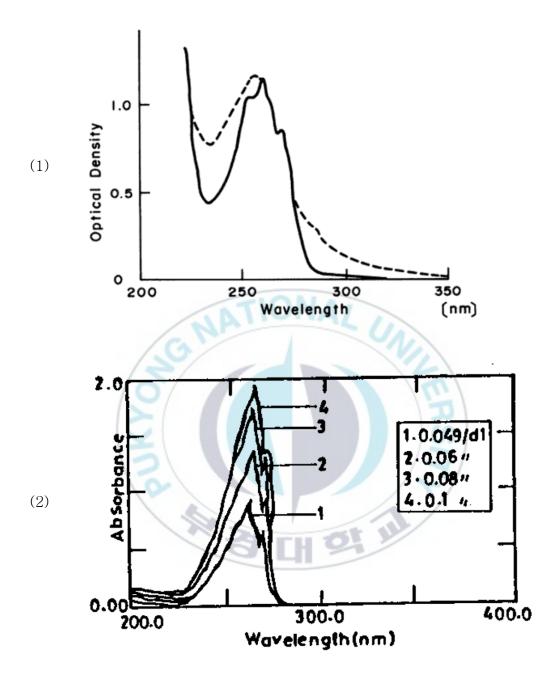


Fig. 33. 2nd trial for UV spectroscopy analysis (water)

UV 분석 결과 시편 침적 후 물에서 추출된 미지의 물질로 예상되는 240 - 270nm의 Peak는 모두 Tie-coat 6를 제외한 Tie-coat 1과 Tie-coat 5에서 확인되었고, 확인된 Peak에 해당하는 물질을 찾기 위해 아래와 같이 여러 Reference와 비교 대조하였다. Fig. 34.는 Reference와 비교 대조되어 검출된 미지의 물질이 Polystyrene이라는 것을 보여준다.



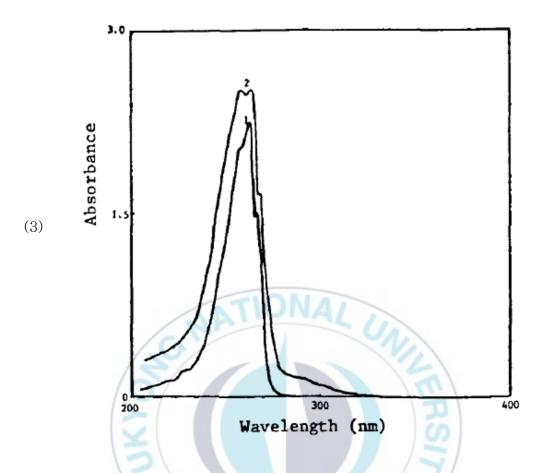


Fig.34. Reference for Polystyrene by UV specroscopy analysis

- (1) Ultraviolet spectra of a polystyrene film before and after exposure to light [26]
- (2) Absorption spectra of Polystyrene in 1,2-dichloroethane at six temperature (10 $^{\circ}$, 20 $^{\circ}$, 30 $^{\circ}$, 40 $^{\circ}$, 50 $^{\circ}$, 60 $^{\circ}$) [27]
- (3) Absorption spectra of 1. ethylbenzene 2. PSt (in chloroform, concentrations are 10^{-2} M [28]

4.3.3. 부착력 시험 평가 (Pull-off test)

본 연구를 위해 적용한 상기 언급된 도장 사양과 같은 에폭시 하도 및 중 도, 그리고 방오도료를 각 1회 평균 추천 도막 두께로 도장되었으며 도장 간 격은 24시간으로 설정했다. 도장 후 건조 온도는 섭씨 23℃~25℃이었으며 상 대습도(Relative humidity)는 약 50%로 유지하였다. 방오도료 도장 후 완전 경 화를 위해 7일간 건조하였다. 실험에 사용된 에폭시 중도의 경우 Tie-coat 1, Tie-coat 5에는 열가소성 탄화수소 수지(Thermoplastic hydrocarbon coppolymer)가 적용되었고 Tie-coat 6는 포함하지 않는다. 이에 따른 방오도료 와의 부착을 ASTM D 4541 규격을 이용하여 평가하였고 결과값의 표기방법도 ASTM D 4541 규격에 따라 표기하였다. 7일간의 건조시간을 각각 시편에 부여 한 후 Pull-off test를 진행하여 평가하였고 3개월간 40℃의 바닷물에 침적한 후 시편을 꺼내어 흐르는 물에 washing하고 50℃ 오븐에 24시간 건조시킨 후 ASTM D 4541 규격에 따라 Pull-off test를 다시 진행하였다.

Fig 35. 에는 이러한 과정을 거쳐 평가한 값과 dolly가 떨어진 시편의 상태로 부착성의 차이를 나타내었다. 분석을 통해 검출된 열가소성 탄화수소 수지의 여부에 따라 에폭시 중도와 방오도료 간의 부착성은 확연한 차이를 보여주었고 침적 전이나 침적 후의 조건에서도 같은 경향을 알 수 있었다.

또한, 방오도료와의 부착성에 대해 계면에서의 열가소성 탄화수소 수지의 존재 여부뿐만 아니라 체질 안료의 입자 사이즈에 따른 열가소성 탄화수소 수 지의 추출여부가 달라질 수 있다는 것도 확인할 수 있었다.

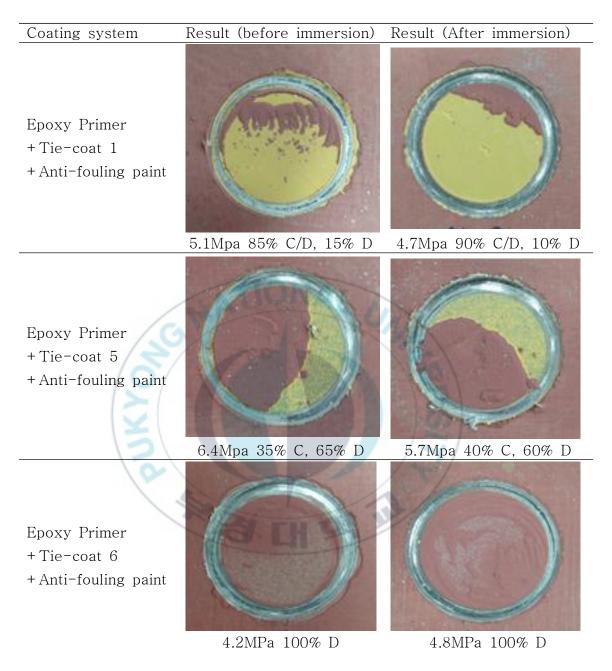


Fig. 35. Result of a adhesion test for thermoplastic hydrocarbon resin

제 5 장 결론

본 연구는 일반적인 에폭시 중도에 사용되는 원재료 중 부착력에 관련한 3가지 원재료를 선정하여 이에 따른 방오도료와의 접착 특성에 대해서 조사하였다. 입자 사이즈(Particle size)가 현저히 다른 체질 안료를 사용하여 표면의 거칠기(Roughness)의 변화에 대한 접촉각의 차이를 조사하였으며 서로 외관이다른 Ethylene vinyl acetate resin의 표면을 조사하여 검출된 폴리아미드의 영향을 조사하였다. 또한, 침적 시험을 통해 열가소성 탄화수소 수지(Thermoplastic hydrocarbon resin)의 검출에 대한 조사도 진행하였다.

아크릴 레이트 공중합체 기반의 한가지 방오도료만이 연구에 사용되었으며 적용된 방오도료와의 실제 부착력을 확인하기 위해 모든 변수를 각각의 에폭시 중도에 적용하여 2가지 조건에 Pull-off test를 진행하여 경향성을 알아보았다. 각각의 원재료가 방오도료와의 부착성에 어떤 영향을 미치는지에 대해서 조사하였다. 중도의 경우 부착성에 위에서 언급한 것처럼 다양한 원료를 각각 적용하여 제조된 후에 사용되었고 각 시편에 대한 부착 특성은 먼저 건조된 상태에서 평가된 후 침적 테스트 후에 진행하여 재평가되었고 이것은 Pull-off test를 이용하여 평가되었다.

1. 입자 사이즈가 전혀 다른 Feldspar는 체질 안료로써 에폭시 중도에 각각 적용되었고 이는 도장 이후 표면의 다른 거칠기를 제공했으며 접촉각의 확연한 차이를 만들었다. 따라서 접촉각의 차이는 후속 도장에 대한 습윤성(Wetting)을 분명 달리하여 부착력에도 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. 이 사실은 상도로써 방오도료를 포함하는 도장 사양에서 완전 경화가 끝난 이후와 3개월 간의 해수 침적 시험 이후 진행된 Pull-off test 결과를 통해서 확연히 알 수 있다.

2. 일반적으로 EVA(Ethylene vinyl acetate) resin은 아크릴수지를 기반으로 하는 방오도료와의 부착력에 궁정적인 영향을 주기 위해 사용된다. 하지만, 본연구에 적용된 EVA resin은 같은 batch임에도 불구하고 그 외관(Appearance)에서 차이를 보여주었고 이것은 방오도료와의 부착에 대한 부정적인 영향을 줄 수 있을 것으로 예상되었다. FT-IR 분석과 SEM-EDS 분석을 통해 표면에 폴리아미드의 검출을 확인하였고 폴리 아미드의 경우 경계면에서 접착력에 대한 부정적인 영향을 주는 것으로 알려져 있었다. 하지만 그 양은 부착력에 영향을 줄 만큼의 양이 검출되지 않았으며 각각 외관이 다른 EVA resin을 적용한 에폭시 중도는 방오도료와의 부착력에 있어 큰 영향을 보여주지 못했다. 방오도료를 포함하는 도장 사양에서 완전 경화가 끝난 이후와 3개월간의 해수침적 시험 이후 진행된 Pull-off test 결과 서로 다른 에폭시 중도와 방오도료사이의 부착력은 큰 차이가 없었으며 이것은 적용된 EVA resin 표면의 폴리아미드가 부착력에 영향을 줄 수 있는 원인으로 확인하기는 어려웠다.

3. 에폭시 중도에서의 열가소성 탄화수소 수지(Thermoplastic hydrocarbon resin)사용의 주목적은 높은 수준의 지방족 수지(high level of aliphatic resin) 를 적용함으로써 접착력을 증대시키는 것에 그 목적이 있다고 할 수 있다.

하지만 특정 조건에서 이러한 수지가 계면으로 스며 나옴으로써 확인된 Polystyrene은 적용된 열가소성 탄화수소 수지의 일부임이 확인되었으며, 이러한 현상이 선박의 장기간 항해 중 발생 됨을 고려한 침적 시험을 거쳐 부착력을 Pull-off test로 평가하였다.

중도로부터 계면으로의 열가소성 탄화수소 수지의 삼출은 방오도료와의 부 착에 부정적인 영향을 끼친다는 것을 FT-IR 및 UV분석을 통해 확인하였으며 삼출의 가능성도 입자 사이즈가 보다 큰 체질안료를 사용함으로써 현저히 낮 출 수 있음을 확인하였다. 이와같이 입자 사이즈가 다른 체질 안료 적용에 따른 접촉각 측정 및 침적 조건으로부터 시편 표면으로부터 열가소성 탄화수소 수지의 존재를 분석할 수 있었다. 이렇듯 다양한 분석과 방법을 통해 확인된 요소들은 장기 항해 조건 에서의 부착 실패를 일으킬 수 있는 주요 원인으로 확인되었다.



참고문헌

- [1] Harar D (2006) Biofilms et altérations des matériaux: de l'analyse du phénomène aux stratégies de prevention. Mater Tech 93:27-41
- [2] Roberts D, Rittschof D, Holm E et al (1991) Factors influencing initial larval settlement:temporal, spatial and surface molecular components. J Exper Mar Biol Ecol 150(2):203-221
- [3] Schultz M, Bendick J, Holm E et al (2011) Economic impact of biofouling on a naval surface ship. Biofouling 27(1):87–98
- [4] Callow ME, Callow JA (2002) Marine biofouling: a sticky problem. Biologist 49(1):10–14
- [5] Piola RF, Dafforn KA, Johnston EL (2009) The influence of antifouling practices on marine invasions. Biofouling 25(7):633-644
- [6] Callow M (1990) Ship fouling: problems and solutions. Chem Ind 5:123–127
- [7] ebra D, Kiil S, Dam-Johansen K (2004) Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. Prog Org Coat 50(2):75–104
- [8] Hellio C, Yebra D (2009) Advances in marine antifouling coatings and technologies. Woodshead Publishing, Cambridge, pp 1–15
- [9] Evans S, Birchenough A, Brancato M (2000) The TBT ban: out of the prying pan into the fire?. Marine Poll Bull 40(3):204-211
 - [10] Milne A, Hails G (1976) International paint. GB Patent 1,457,590
- [11] Rouhi AM (1998) The squeeze on tributyltins. Chem Eng News 76(17):41–42
- [12] L.D. Chambers, F.C. Walsh, R.J.K. Wood, K.R. Stokes, World Maritime Technology Conference, ICMES Proceedings, The Institute of Marine Engineering, Science and Technology, March 2006.

- [13] Ytreberg E, Karlsson J, Eklund B (2010) Comparison of toxicity and release rates of Cu and Zn from anti-fouling paints leached in natural and artificial brackish seawater. Sci. Total Environ 408(12):2459–2466
- [14] Lejars M, Margaillan A, Bressy C (2012) Fouling release coatings: a nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings. Chem Rev 112(8):4347–4390
- [15] Callow JA, Callow ME (2011) Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings. Nat Commun 2:244 doi:10.1038/ncomms1251
- [16] Omae I (2003) General aspects of tin-free antifouling paints. Chem Rev 103(9):3431-3448
- [17] Feng Zhou (2015) Antofouling surface and Materials_From Land to Marine Environment. Springer:140-141
- [18] Feng Zhou (2015) Antofouling surface and Materials_From Land to Marine Environment. Springer:138
- [19] Clare AS (1996) Marine natural product antifoulants: status and potential. Biofouling 9(3):211–229
- [20] Clare AS (1998) Towards nontoxic antifouling. J Mar Biotechnol 6(1):3-
- [21] Rittschof D (2000) Natural product antifoulants: one perspective on the challenges related to coatings developments. Biofouling 15(1–3):119–127
- [22] 양부근 (2001) 조선기자재산업의 수출입 및 경쟁력 현황과 수출증대 방 안에 관한 연구: 14-26
 - [23] 산업연구원, '부품산업발전전략' 1999
- [24] (EUROPEAN COATINGS library_ European Coatings) Müller, Bodo_ Poth, Ulrich - Coatings Formulation An International Textbook-Vincentz

Network (2017): 37

[25] (EUROPEAN COATINGS library_ European Coatings) Müller, Bodo_ Poth, Ulrich - Coatings Formulation An International Textbook-Vincentz Network (2017):39

[26] Handbook of polymer science and technology 317 page of No.1

[27] Jounal of the chemical Society of Pakistan, 24, 2002

[28] Polymer bulletin, 25, 211-215, 1991

