

SELF-POLISHING COPOLYMER FOR ANTI-FOULING PAINT

고려화학 중앙연구소

책임연구원 / 수지 1 팀장

김 범성

I. 서론

방오도료란 해수중에서 선체에 해중미생물이나 해저 식물이 부착 및 성장을 방지하여 운항중 물의 마찰계수를 줄이기 위해 사용되어지는 도료이다. 해중에서 서생하고 있는 물체의 종류는 동물류 약 600 여종 식물류 약 1300 여종에 이르며 이들중 물체에 부착 성장하는 해저 생물이 선체에 부착하게되면 선박의 마찰저항을 증대시키고 선박의 속도저하, 연료 소비량 증대로 인한 운항경비의 증대를 초래하게 되며 노르웨이 선박연구소 발표에 의하면 선체의 불균일성(ROUGHNESS)가 10 μ m 증가함에 따라 약 1%의 연료가 더 증가한다는 내용을 미루워 볼때 해저 미생물 부착에 따른 경제적 손실은 수없이 많다는 것은 더이상 언급할 필요가 없다.

이러한 문제를 해결하기 위한 선박용 방오도장의 기원은 목조선박에 동화합물을 사용한 고대에 까지 거슬러 올라가게 된다. 이러한 도장 방법들이 근대에 들어와서는 아산화 동과 같은 방오제를 수지 BINDER 에 혼합사용하는 형태로 전환이 이루어진다. 이 도장 방법의 원리는 독성물질이 서서히 방출됨으로써 선체에 들러 붙은 유충의 세포내에 침투하여 세포의 단백질 구조를 파괴

하거나 세포내의 효소 활동을 저해 시키는 작용을 하게 된다. 그후 트리부틸 틴계 화합물이 방오제로써 동화합물에 비해 10~20 배 정도 효과가 높다는 사실이 밝혀지면서 트리부틸 틴 산화물과 기타 유기 주석(트리부틸 틴 플루오르 화합물, 트리페닐 틴 플로로르 화합물등)화합물이 동화합물과 혼합 사용되기 시작하였다. 이러한 경우 사용되어지는 수지 형태는 일반적으로 두가지로 분류될 수 있다. 첫번째로는 해수에 불용성인 염화고무나 비닐수지를 수지로써 사용하고 방오제로써 아산화 동과 유기 주석계 화합물을 사용하는 경우이다.(INSOLUBLE CONTACT TYPE) 도막 전체에 걸쳐서 동 산화물의 안료입자의 밀도가 높고 입자의 밀도가 높으면 독성물질의 방출이 계속어지게 된다. 즉 안료입자 한개가 용해되면 두번째 입자가 용출되어 나오는 형태로 용출후 수지표면이 벌집형태의 구조를 이루게된다. 이러한 형태의 방오도료는 일반적으로 선박의 마찰저항이 증가하고 도막의 요철부위의 오염으로 일정기간이 경과한 후 선박오염이 심해져 방오성능이 현저히 저하되는 단점이 있다. 또다른 형태로는 독극물(방오제)의 입자들이 해수에 가용성인 산성계통의 로진(ROSIN)수지에 혼합되어 약알칼리인 해수중에서 서서히 용해되면서 아산화 동과 같은 방오제를 용해시키는 방법이다.(SOLUBLE MATRIX TYPE) 이경우 역시 첫번째 경우의 단점인 표면 요철 문제를 어느 정도 개선할수 있으나 장기 방오성은 기대하기 어렵다. 1960 년대에 이르러 트리부틸 틴의 방오제를 함유한 유기주석계 아크릴 수지가 공중합되어 있는 자기 연마형(SELF-POLISHING COPOLYMER) 수지 형태가 개발됨으로써 방오도료의 새로운 장을 열게 되었다. 자기연마형 수지는 해수와 접촉시 방오성을 가진 주석계 화합물이 공중합된 고분자로 부터 가수분해되어 분리되고 잔존하는 수지부분은 물에 가용화 되어 함께 용해되어

진다. 이러한 경우 수지의 설계를 통해 원하는 마모율을 자유롭게 조절할 수 있으며 기존의 방오도료의 형태에 비해 방오성이 뛰어나고 표면이 매끄러워 표면이 거칠때보다 물의 저항을 덜받게 되므로 선박의 연료 소모량을 현저히 감소시킬 수 있다. 현재에는 이러한 형태의 도료가 신조선의 85%를 점유하고 있는 실정이다. 그러나 이런 우수한 장점에도 불구하고 주석을 함유한 자기연마형(SPC) 형태의 방오도료속에 독성을 부여하는 주석이 최근 연안 어패류의 생장에 중요한 영향을 미치게 되는 등 해양을 오염문제가 야기 됨에 따라 미국, 일본등 선진 각국에서 주석계 화합물에 대한 제한과 전면 규제 움직임이 80년대에 이르러 대두하기 시작하였고 미국, 영국의 경우 25M 이하 소형선에 사용금지, 일본의 경우 1987년 이후 어망과 어장에 주석계 방오도료의 사용금지 또한 트리부틸 틴 산화물의 사용을 금지 시켰다. 그러한 환경에 대한 규제로 인해 전세계적으로 오염문제를 최소화 할수 있는 도료의 개발이 공동 관심사로 떠오르게 되었다. 다음의 표 1에 각국의 주석계 방오도료의 규제동향을 나타내었다.

이미 십 수년전부터 영국의 IP사, 일본의 우수한 선박용 도료 업체는 많은 인력과 투자로 이 분야의 연구개발에 참여하게 되었다. 소위 무공해 방오도료(TIN FREE A/F)의 개발에 박차를 가하게 되었다. 최근 중국도료도 “SEA GRANDFRIX” 라는 자기연마형 방오도료를 출시해 놓고 있는 상태이다. 그러나, 현재 출시되고 있는 많은 제품들이 실제 주석을 사용한 방오도료와 같이 자기연마형(SPC) 형태의 방오도료로 보기 어려운 것들이 많고 과거의 로진(ROSIN)을 사용한 봉괴형의 형태일 가능성이 높은 상태이며 그제품들의 방오성이나 도막물성이 만족할 상태에 이르지 못하는 실정이다. 고려화학도 ‘91년 789A의 상품명으로 제품이 출시된 상태이며 많은 선박에 적용실적을 가지고 있

다. 그후 기존의 무공해성 방오도료의 문제점을 보완한 새로운 형태의 자기연마형 방오도료의 연구를 계속해 오고 있다. 이러한 제품에 대한 국내 특허가 이미 20~30 건 정도 출원되어 있다. 또한 3~4 년간의 방오 침적 결과, 균일마모성 결과, TNO 의 시험결과, 그외 각종의 물성시험 결과를 확보하고 있으며 이미 시생산을 거쳐 선박 실차 시험에 들어가 있는 상태이다. 특히 '95 년초 일본 미쓰이 조선소에서는 중국도료, 간사이, 일본페인트, 고려화학 4 개사를 선정 자기연마형 무공해 방오도료를 선박에 동시 적용해 공개 평가시험 절차를 거치고 있는 중이다. 이분야의 연구는 세계적으로 영국의 COUTAULDS, 일본의 일본페인트, 중국도료, 한국의 고려화학이 주도하고 있으며 고려화학은 세계 우수도료업계에 비해 연구인력이 부족하고 연구기간이 짧은 것에 비해 기술적 수준은 세계 어느 기업에도 뒤지지 않는다고 자부할수 있다. 해외 기업들이 지난 15~20 년간 이분야에 대한 연구가 집중적으로 되어 왔지만 새로운 형태의 화학적 개념의 적용이 기술적으로 어려움이 많기때문에 현재까지도 기존의 주석을 사용한 자기연마형 방오도료에 견줄만한 제품을 출시하고 있지 못한 상태이다. 이러한 새로운 분야에 대한 기존의 한국 도료업계의 규모나 연구투자의 미흡으로 외국기업의 기술의 모방에 그치던 기술형태에서 고려화학은 이미 세계 선진국과 기술우위의 경쟁대열에 동참하고 있는 단계에 이르고 있다. 기술종속의 탈피라는 대명제는 한국기업의 기술과 인력에 대한 막대한 투자가 따를수 밖에 없는 것이다. 무공해 방오도료의 고려화학의 투자는 이러한 방향속에서 전개되고 있는 것이다.

해양 환경은 인류가 이용할 수 있는 무한한 가능성이 있는 자원으로써 우리 인류 모두가 보존하고 지켜야 할것이다. 이러한 측면에서 유해한 독성물

질의 사용을 규제하는 환경규제 방안이나 제한은 극히 당연한 일이다. 따라서 금후 무공해 형태의 방오도로 개발은 더욱 활성화 될 것이며 여러 새로운 형태의 방오도로의 시대가 가까운 장래에 도래할 것이다.

표 1. 각국의 주석계 방오도로의 규제동향

국가	규제내용
일본	1982-3 : 국회 논의, 환경청에서 조사 착수 1985 : 전국 어업연맹에서 규제책 결정 1987 : 방오도로, 어망에 트리부틸 틴 전면억제
미국 (1988)	선장 25M 이하의 소형선에 트리부틸 틴 사용금지 선장 25M 이상의 선박에 트리부틸 틴의 평균 용출량 제한
영국/프랑스 (1987/1982)	선장 25M 이하의 소형선이나 어장용 장비에 트리부틸 틴 화합물도장 금지 선장 25M 이상의 선박에는 규제 없음

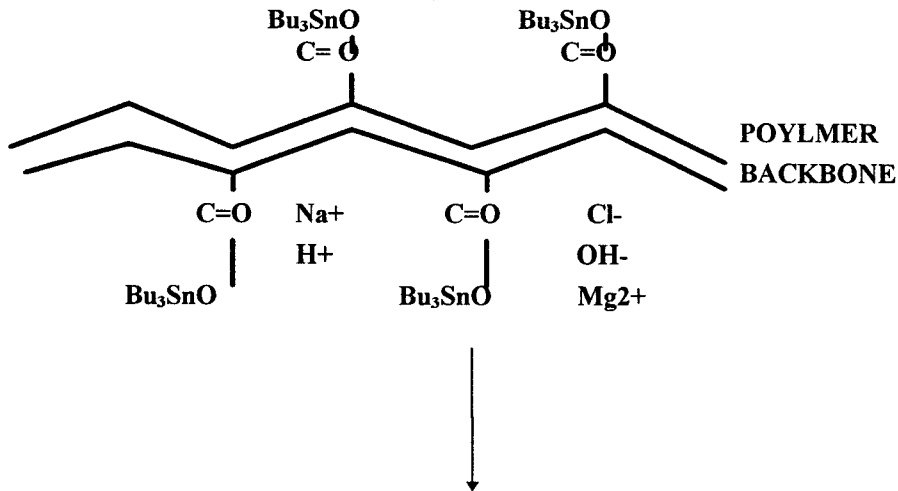
II. Tin-Base A/F 도료용 수지

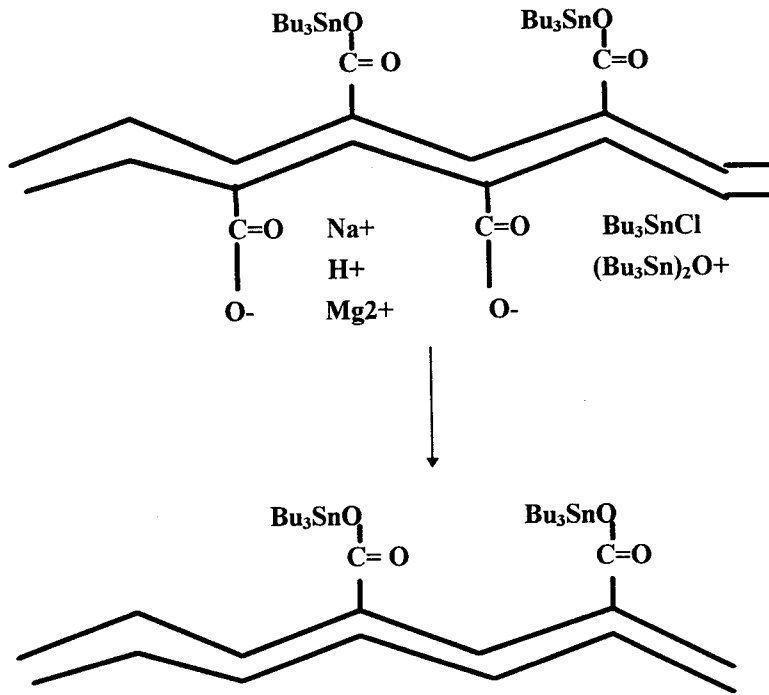
2-1. Tin-Base 방오도로용 수지 및 용출 Mechanism

선저방오도로를 사용하는 목적은 해수에 침적되는 선저부위의 해저생물 부착을 방지하는데 있다. 전체 선박 도장시 방오도로가 차지하는 물량은 약

10% 정도이지만 항해시 선박의 연료 소비와 관계되는 운항 스피드에 절대적인 영향을 미치기 때문에 그 중요성은 이루 말할 수 없다. Tin-Base SPC(Self-Polishing Copolymer)형 방오도료는 지난 70년대초의 오일파동과 그 후 몇차례 계속된 오일쇼크로 인해 그 개발과 적용이 급속히 확산되었다. 오일쇼크로 유가가 급속히 치솟음에 따라 각 조선소들은 연료 소비량을 최소화할 수 있는 경제적인 선박 설계에 관심을 가지게 되었고, 각종 실험결과 연료 소비량을 증대시키는 주요인이 선체의외판의 부식과 해초류 등의 부착에 의한 저항 증가에 있음을 밝혀냈다 그에따라 각 도료업체들은 종전에 사용되던 킨펜서닐 타입의 방오도료가 안고있는 방오력 및 방오기간의 한계등을 보완한 Tin-Base SPC 형 방오도료를 개발.적용하기 시작했다.

Tin-Base SPC 형 방오도료의 해수에서의 용출 Mechanism





해수중의 용출 Mechanism 은 상기 그림에서 볼수 있듯이 수지의 골격인 아크릴 수지에 Pendant 되어 있는 유기 틴 에스터 결합부분이 해수의 약알칼리성에 의한 가수분해가 이루어지면서 틴크로라이드나 틴하이록시는 해수로 용출되면서 방오성을 발휘하게 되고, 남아있는 수지는 수용화가 되면서 서서히 녹아나가게 된다. 이와같은 용출과정이 계속적으로 반복되므로 마모의 평활성이 유지되고, 균일한 방오제 용출및 장기 방오성이 보장될수 있다.

2-2. Tin-Base SPC 형 수지 제조 Process

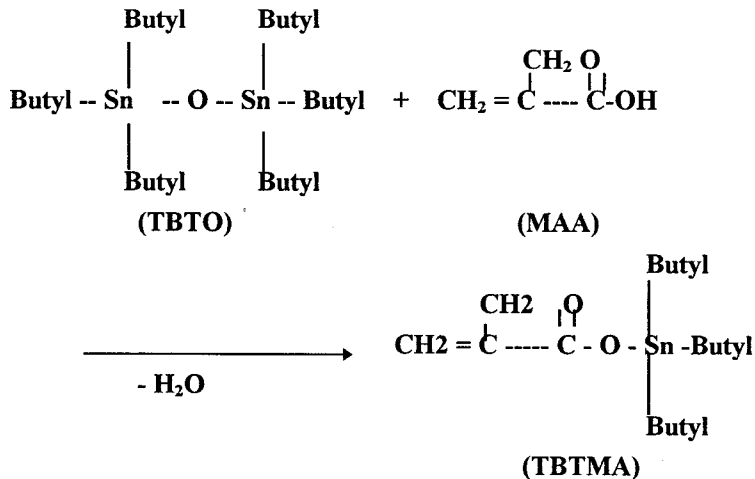
유기 틴 함유 SPC(Self-Polishing Copolymer)형 폴리머의 제조 방법은 크게 세가지로 나눌 수 있다. 첫번째는 TBTMA(트리부틸틴 메타크릴레이트)를 제조한 후, 2 단계로 중합이 가능한 아크릴모노머와 함께 폴리머를 합성하는 방법이

고, 둘째로는 TBTO(비스트리부틸틴 옥사이드)를 중합 가능한 아크릴 모노머와 혼합하여 부가반응(Addition Reaction)과 에스터화 반응(Esterification Reaction)을 동시에 진행하여 중합하는 방법이며, 셋째로는 에시드 폴리머 제조후 에스터화 반응을 진행하여 중합하는 방법이다.

2-2-1. TBTMA 모노머 제조후 Tin-Base A/F 수지를 합성하는 방법

(A Process)

1) TBTMA 모노머 제조방법(Monterroso 방법 참조, 1 단계)



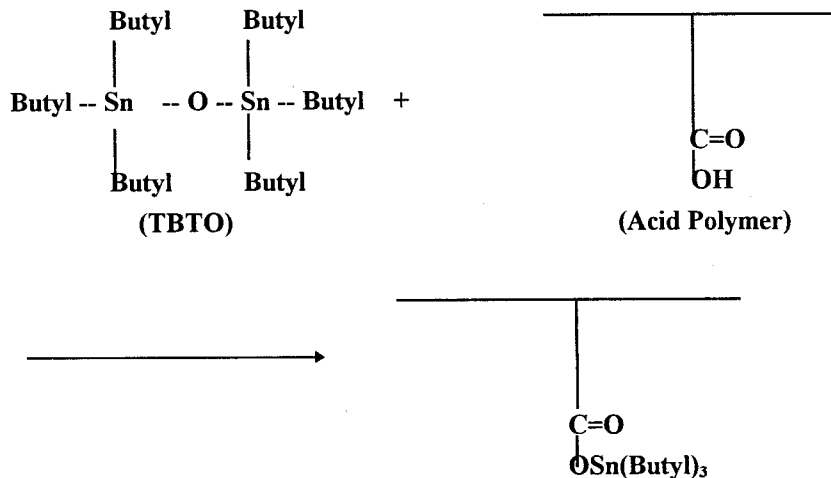
2) 유기 틴 함유 SPC 폴리머의 제조 방법(2 단계)

상기와 같은 방법으로 합성된 TBTMA 와 MMA, BMA 등의 아크릴 모노머를 사용하여 다른 아크릴 폴리머와 동일하게 라디칼 중합으로 제조한다.

2-2-2. 에시드 폴리머 제조후 에스터화 반응을 진행하여 중합하는 방법

(B Process)

메타크릴릭 에시드와 아크릴 모노머를 라디칼 중합시켜 에시드 폴리머를 제조한 후 TBTO 를 첨가하여 에시드 폴리머 체인내의 카르복실기와 에스터화 반응을 반응 말기에 진행하여 유기 틴 함유 SPC 폴리머를 제조하는 방법이다. 이와 같은 중합방법은 초기에 생성된 에시드 폴리머내에 다량의 카르복실기가 함유되어 있어서 일반 유기 용제내에서의 상용성 문제가 발생할 수 있다.



1) 슬러리(Slurry) 중합법

솔벤트로 라이트 페트롤륨(Light Petroleum)이나 나프타(Naphtha)등을 사용하며 중합이 진행될수록 반응계는 슬러리 상태로 변하게 되는데 이때 주의해야 할 점은 중합반응계의 안정성이다. 따라서 중합반응계의 안정성을 부여하기 위해 단량체중에 C6 - C12 의 (메타)아크릴 모노머를 다량 사용하여 용제에 대한 용해성을 다소 부여하여 안정하게 한다.

2) 산기함유 아크릴 수지 제조후 에스터화 반응을 진행하는 방법

슬러리 중합법과는 달리 솔벤트로 자일렌과 이소프로필 알콜을 혼합하여 사용함으로써 과량의 카르복실기를 함유한 폴리머를 거의 클리어(Clear)한 상태로 얻은 후 TBTO 를 첨가하여 에스터화 반응을 진행한다. 반응중에 생성되는 물은 이소프로필 알콜과의 공비로 제거한다. 이런 중합 방법은 카르복실기를 함유한 모노머의 조성에 따라 용제 선택에 주의해야 한다.

2-2-3. 부가반응과 에스터화 반응을 동시에 진행하여 합성하는 방법

(C Process)

슬러리 중합법의 경우 재현성 및 현장 작업성의 어려움이 있고, 산기 함유 아크릴 수지 제조후 에스터화 반응으로 중합하는 방법은 이소프로필 알콜 등의 불필요한 용제를 사용하게 되어 원가가 상승되는 단점을 지니고 있는 반면 동시에 중합법은 저가 용제인 자일렌 등을 사용하여도 상용성에 문제가 없고 1 단계의 반응이기 때문에 재현성 및 현장 작업성이 양호하다.

III. TIN FREE 방오도료용 수지

현 방오도료의 추세는 앞에서 언급한 TRI BUTYLTINOXIDE 를 아크릴 주쇄에 도입한 가수분해성 POLYMER 를 바인더로 하여 아산화동을 방오제로 하여 가장 널리 이용되고 있다. 그러나 POLYMER 로 부터 가수분해되는 TRI

BUTYLTINOXIDE 는 해양 동식물에 축적되어 괴멸시키거나 종의 변화를 일으키고 있어 각국은 점차 규제 대상의 대상으로 삼고 있다. 그러므로 선진 각국은 TIN 을 함유하지 않은 방오도료를 점차 이용하는 추세이다.

표 2. 미국 EPA 보고 어개류에 대한 TBT 화합물의 독성

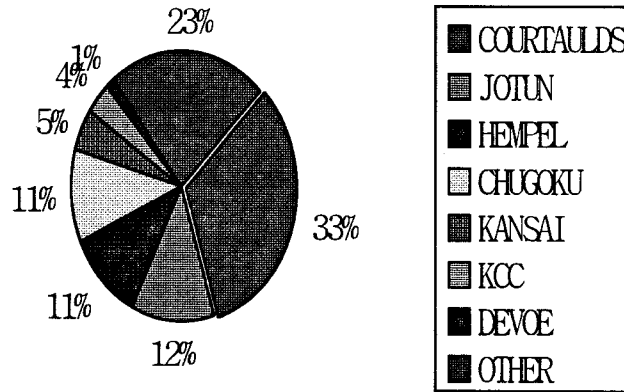
	어 류	이 폐류	권 폐	갑 각류	
급성독성 ppb	0.96 - 24.0	0.9 - 2.3	> 0.01	0.42 - 2.2	0.1 - 0.35
만성독성 ppb	> 0.2	0.02 - 0.05	0.002 - 0.02	>0/09	
생물농축 배	200 - 4300	2000 - 6000		4400	800 - 30000

TIN 을 함유하지 않은(TIN-FREE) 제품은 선박에서의 방오성능을 발휘하는 기능적인 면과 환경친화성을 동시에 만족해야 하므로 그 개발이 어려워 아직 전반적인 방오도료의 추세는 TIN 을 함유한 기존의 도료가 약 70% 정도 점유하고 있는 실정이다. 특히 TIN-FREE 도료의 경우 기술적인 면에서 장기간의 방오기간을 갖기 어려움으로 DRY DOCKING INTERVAL 이 짧아 비용이 많이 들어가고, 선주의 선호도가 낮아 판매적인 면에서도 어려움이 있다. 그러나 세계의 GREEN ROUND 에 대처하기 위해서는 해양을 오염시키는 TIN 함유 방오도료를 대체 할 만한 물성의 TIN-FREE 도료의 개발은 필수적이며, 중대한 문제점이기도 하다.

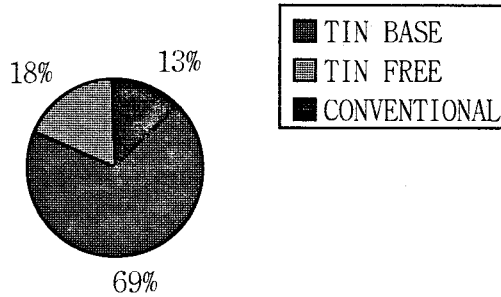
3-1. 방오도료의 시장 추이 및 MARKET LEADER 의 시장 진출

앞에서 언급한 바와 같이 선박의 건조 능력은 도료의 판매추이를 예상하

게 된다. 1970년대 80년대 초기 까지 선박의 건조능력은 유럽이나 동유럽 공산국 및 일본이 대부분을 점유하고 있다. 그러나 1980년대 중반이후 한국,일본, 등의 아시아 국가로 많이 편중 되었으며 이러한 이유로 세계 유수의 방오도로 MAKER 도 일본 한국 및 아시아 국가로 진출 하게 되었다.



특히 세계 최대의 방오도로 MAKER 인 COURTAULDS CO.,는 일본의 NIPPON PAINT사와 JOTUN 은 NIPPON OIL & FATS CO.,와 JOINT 를 하였으며 일본의 KANSAI 는 자국내의 판매에서 벗어나 한국의 MARKET 영역을 확장하고 있는 추세 이다. 방오도로의 시장은 약 70%가 TIN 을 함유한 것이 이용되고 있으나 1997 년도에는 유럽(EU)에서는 금지 될것으로 COURTAULDS CO.,는 예측하고 있다.(C&EN, Marine Coating Industry Adopts New Technologies For Shifting Markets, p23 - 25, May 1(1995). 특히 GREEN ROUND 에 의한 환경 친화성의 방오도로의 공급이 급격히 증가 되리라고 예측 할 수가 있다.



세계 방오도료 타입별 점유 현황

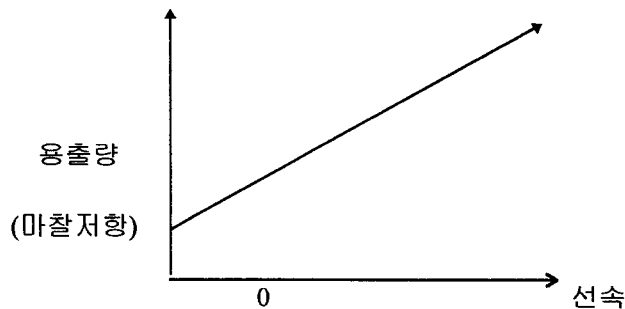
3-2. TIN-FREE 방오도료 기술동향

현 방오도료의 기술개발 방향은 무독성화(환경 친화성 제품)와 장기 방오 성능 발휘하는 제품을 사용자에게 제공 하는 것이다. 1990년대초 부터 세계 유수의 기업이 제공하는 TIN-FREE 제품은 기존의 ROSIN BASE 의 도료를 장기 방오성능을 갖을 수 있도록 보완하여 제공하고 있다. 그러나 특허상에 분석되는 개발의 방향은 TIN BASE 와 같은 SPC 형의 TIN-FREE 바인더를 제조하거나 실리콘이나 불소와 같은 비점착성을 갖는 바인더를 개발하는데 중점을 두고 있는 것으로 판단 된다. 특히 TIN 을 대체할수 있는 다른 금속을 이용하여 SPC 형의 바인더를 제조하려는 노력이 현재 기술의 주류를 이루고 있다. 타사의 경우 이러한 SPC 이외에 저마찰의 장기 방오성능을 개선하기 위하여 바인더 뿐만 아니라 신규방오제에 대한 특허도 다출원 되고 있고 개발 방향은 완전한 무공해의 저마찰로 최종의 목표를 정하고 있는 것으로 판단이 된다. 그러나 비점착성에 의한 저마찰용 바인더는 그 원료 자체가 고가이며 도막의 성능 이나 장기 방오성면에는 아직 미흡 함으로 현재로서는 개발에 상당한 어려움을 겪고 있는 것으로 보인다. 현재의 기술개발 전략과 동향을 정리하면

- ❶ TIN 을 대체한 SPC 형 바인더의 개발
- ❷ 중 장기적인 장기 방오성능을 갖는 비점착형 바인더로 한 방오도로 개발
- ❸ 기업의 다국적화 (특허권 공유 및 합작)등 3 가지 정도로 정리 할 수 가 있다.

❶ TIN 을 대체한 SPC 형 바인더의 개발

TIN 을 대체한 SPC 형 바인더는 크게 2 가지 방향에서 볼수 있다. 첫째는 유기 SPC 형 바인더의 개발과 둘째로 TIN 을 대체한 여타의 METAL 을 바인더에 도입하여 해수(PH 8.2-8.3)에 용이하게 가수분해가 되도록 하는 방법이다. 앞에서 언급한 바와 같이 SPC 형 바인더는 해수의 온도/염분/염분농도/바인더의 해수에 대한 SOLUBILITY 등의 여러가지 조건에 의하여 방오제의 용출량이 제어 되나 이러한 것은 대부분 일정항 값을 갖고 있어 바인더를 설계하는데 큰 영향력이 없다. 그러나 SPC 형 바인더는 선박과 해수의 마찰에 의한 영향이 용출에 가장 큰 요인이다. 그러므로 선속은 바로 용출량과 비례하게 된다.



선속에 따른 방오도로 용출량과 마찰저항

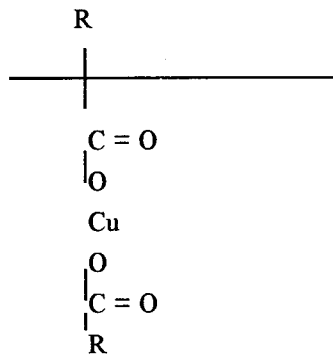
특히 마찰저항에 대한 것을 식으로 보이면 나타내면 아래의 식(1)과 같이 나타낼수 있다.

$$R_t = R_w + R_f + R_r \quad \text{---- (1)}$$

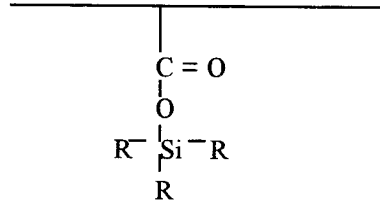
R_w : 파고저항 R_f : 마찰저항(해수의 점성) R_r : 방오도막의 요철에 기인

위(1)의 식으로 부터 R_w 는 10-20%, $R_f + R_r$ 가 80-90%를 차지한다.

이러한 마찰적 요인에 의한 용출량은 TIN BASE 에서 언급한 바와같이 내부의 가소제, 바인더의 친수성도의 조절로 일부분 가능하지만 궁극적으로 마모량을 조절 할 수가 없다. 즉 일정한 마모량이 요구되는 SPC 형에서의 특성을 잃어버릴수 있어 장기적인 방오효과를 기대하기 어렵다. 현재 개발되고 있는 TIN-FREE 의 바인더로 유기 SPC 형은 바인더의 해수에 대한 가수분해도가 낮아 SPC 로써의 작용이 어렵다고 판단이 된다. 그러나 여타의 금속을 이용한 바인더는 충분한 가능성이 있으며 실제 제품화되어 출시되는 경우 도 있다. 일본 NIPPON PAINT CO.,의 경우 Cu, Zn 을 아크릴 주쇄에 아래의 그림과 같이 제조하는 것으로 NIPPON PAINT CO.,의 특허에서 보이고 있으며 일본유지는 실릴기를 도입하여 가수분해성 바인더를 제공하고 있다.



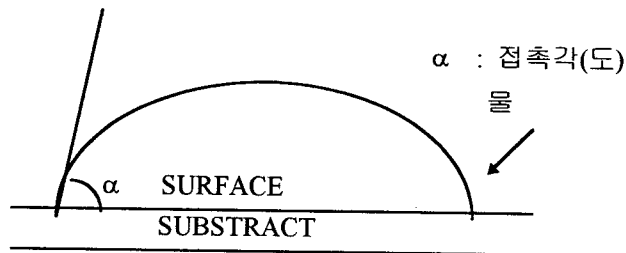
NIPPON PAINT CO.,의 METAL 함유 SPC 바인더



일본 유지의 실릴기 함유 SPC 형 바인더

② 비점착형 방오도료

비점착형 또는 저마찰형 방오도료는 바인더에 표면장력을 최소화하여 해양생물의 부착력을 최소화하고 이를 기초로 선박이 운행시 마찰에 의하여 부착된 해양생물이 떨어지게 하는 방법을 말한다. 보고에 의하면 해양생물이 바인더에 부착하기 어려운 표면장력은 13dyne/Cm 이하이다. 이러한 표면 장력을 갖으려면 바인더와 물이 갖는 표면접촉각이 하기의 그림과 같이 110도 이상을 가져야 한다



표면과 물의 접촉각 형성 모형

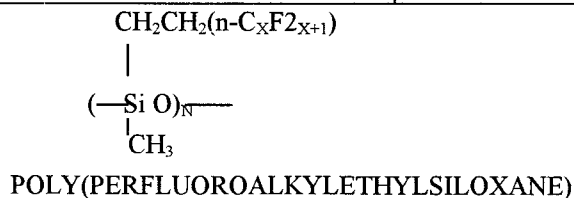
그러나 이러한 바인더를 제공하는데는 한계가 있다. 특히 도막이 SOFT하여 충격이나 굽힘에 약하여 선박용 도료로 적용하기 힘든점과 바인더의 원료가 되는

실리콘 단량체 및 고분자의 가격이 기존의 방오도료의 바인더에 비하여 매우 고가인 점이다. 최근에는 불소바인더를 이용하여 비점착성을 이용하는 방법이 제기되고 있다. 이는 실리콘에 비하여 기계적인 도막물성이 좋기 때문 인 것으로 사료된다. 또한 실리콘과 불소의 장점을 살려 최소한의 표면장력을 갖을수 있는 바인더도 제시하고 있으나 아직 바인더의 합성수준이 Lab. 단계 인 것으로 판단이 되며 방오도료로써의 적용 가능성도 미지수 이다. 그러나 향후 완전한 무독성의 바인더를 제공한다는 측면에서는 가장 장점을 갖고 있는 방법 임으로 세계의 유수의 기업은 꾸준히 저마찰(비점착형)형의 바인더에 대한 방오도료 관련 특허를 출원하고 있다.

표 3. 바인더 별 표면에너지

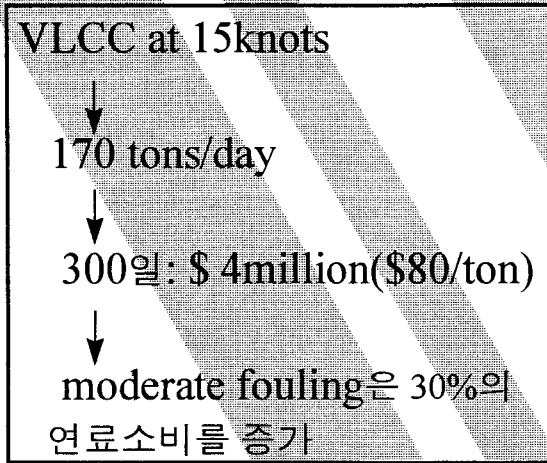
단위: Dyne/Cm

바인더의 종류	표면에너지
PE(POLYETHYLENE)	31
PARAFFIN WAX	25.5
POLYSIOXANE	21.2
PTFE(POLYTRIFLUOROETHYLENE)	18.6
POLYACRYLATE WITH PERFLUOROALKYL SIDE CHAIN	11.0
POLY(PERFLUOROALKYLETHYLSILOXANE)	10 - 12



방오도료의 필요성

■ 연료소비의 절감



* fouling : 10lb/square foot

■ Docking Interval 연장

docking interval이 길어짐에 따라 경제적 이익

Fouling 의 분류

- Microfouling : slime의 원인
 - Bacteria & diatom(식물성규조류)
- Macrofouling
 - Soft fouling - Algae(조류;파래) & Invertebrates(soft coral, hydroid)
 - Hard fouling - Invertebrate (barnacle, mussels, tubeworms)

■ Barnacle(animal)

- conventional copper paint에 문제
- Banacle의 경우를 보면 성충으로 부터 나온 nauplius라는 유충이 해수중에서 약 1개월후 성충으로 되며 점액물질을 분비하여 부착한후 딱딱한 cell을 형성한다

■ Algae

- Green alga: Enteromorpha
 - conventional copper에 심함
 - 녹조류의 대표적인 부착생물로 관형의 filament를 가지는 해초류
- Brown alga: Ectocarpus
 - triorganotin more에 frequent
 - 빛이 적은곳에서도 성장하여 선박의 bottom에 부착

■ SPC

- Diatom slime(amphora)이 frequent

↓ lay-up

macro-algae(ectocarpus)

ANTIFOULING PAINT의 역사적 배경

- 고대 - Pitch or Copper Sheathing
- ~1700s - Lead Sheathing
 - :Corrosive effect on iron ship (1682에 금지)
- 1860 - Metallic soap (copper sulfate)
- 근대
 - Cuprous oxide, Mercuric oxide + Resin
- 현재 - Organotin/copper oxide
 - Insoluble matrix
 - Soluble matrix
 - Self-polishing copolymer(SPC)
- 미래 - ?

Modern Anti-fouling Paint

■ Soluble Matrix

Cuprous oxide + Rosin



acidic rosin slowly dissolves
in sea water (PH 8.0)

■ Insoluble Matrix

Higher copper content
+ Insoluble resin

- 초기 leaching rate 가 빠름

■ SPC

Tin copolymer
+ Biocide/Pigments

도료배합의 실예

■ Soluble

U.S. Navy 121/63 Formula	
cuprous oxide -----	1440
rosin -----	215
vinyl resin -----	55
tricresyl phosphate-----	50
xylene -----	115
MIBK -----	165
antisetting agent -----	7

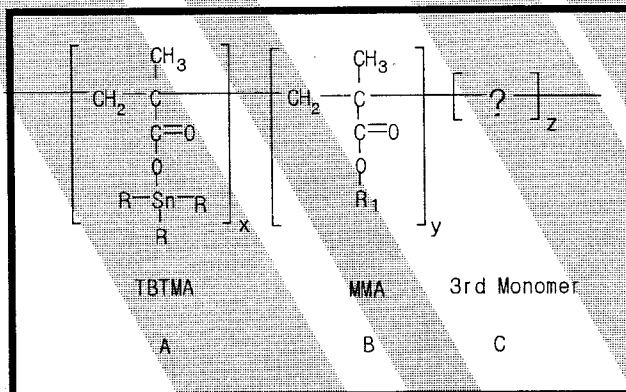
Resin:Rosin ratio
= 1 : 4

■ Insoluble

Vinyl Rosin A/F	
Red iron oxide -----	15.12
Talc -----	11.22
Zinc oxide -----	7.08
VAGH -----	11.16
Rosin -----	3.73
Methyl isobutyl ketone -----	20.31
Xylene -----	18.84
Bentone 27 -----	0.51
Methanol 95% -----	0.17
TBTF -----	11.86

Tin-based SPC

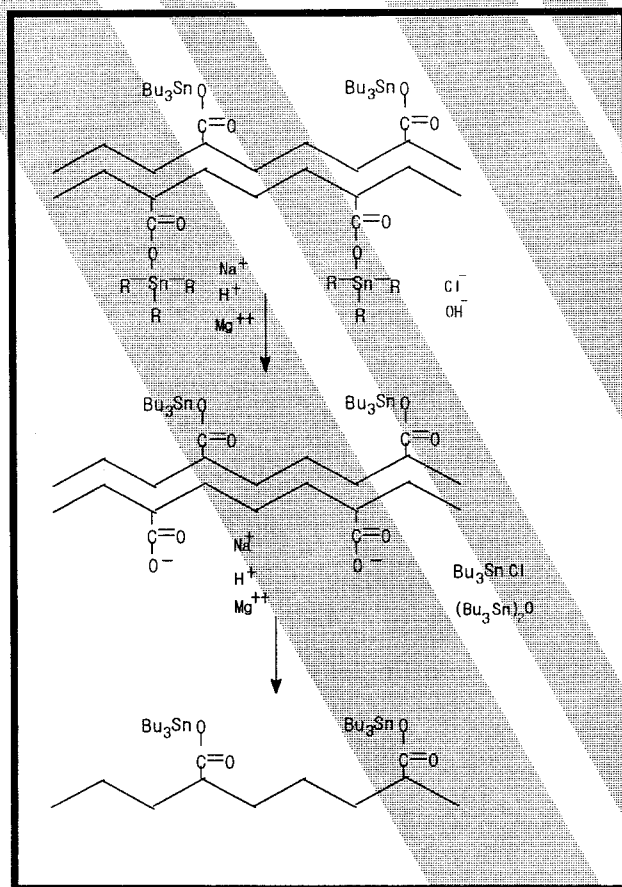
■ Structure



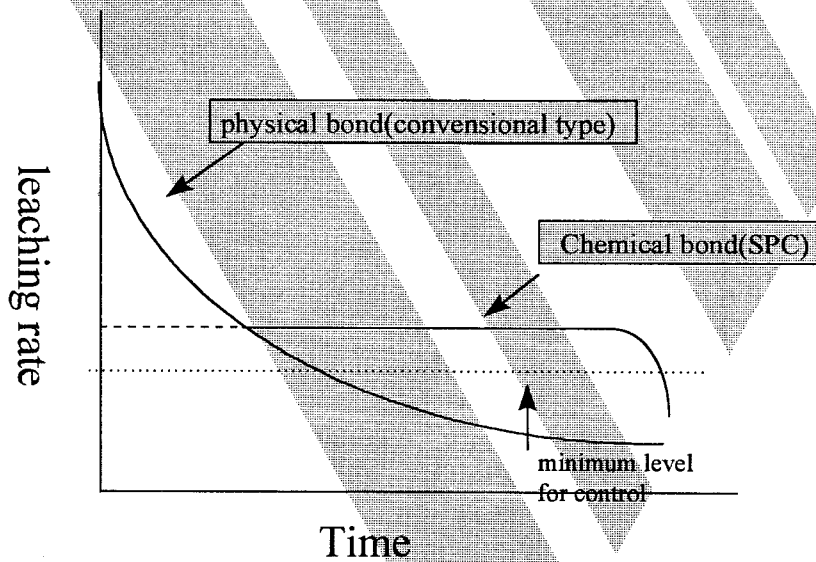
■ Advantages for SPC

- Constant toxicant delivery vs. time
- Erosion rate controllable
- 100% utilization of toxicant
- Self-cleaning
- Continuously reactivated

Mechanism



Leaching Behavior



MONOMER 조성에 따른 영향

TBTM - MMA - ?

■ Tin content

● 2 Monomer

Tin content	TBTM	MMA	마모율	Hardness
17%	53.9wt% (23.8mol)	46.1wt% (76.2mol)	Slightly Low	Brittle
19%	60wt% (28.7mol)	40wt% (71.3mol)	High	약간 Brittle

● 3 Monomer

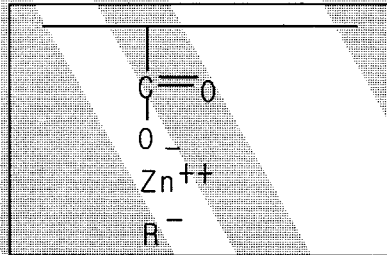
- 도막의 마모율 조절
- 도막의 hardness 조절

	MA	MOEA	2-HEA	수용성	BA	BMA	2-BHA
마모율	+	++	++	+++	-	--	---
Tg	9	-49	-15	?	-56	22	70

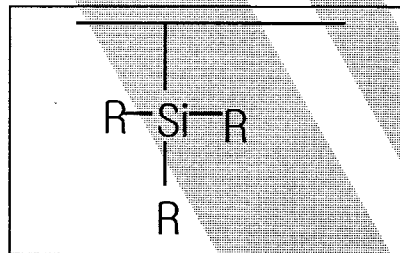
* MMA: 105°C

TIN-FREE A/F 기술방향

■ ACRYL-METAL



■ ACRYL-SILYL



■ 저마찰

- SILICONE RTV

- FLUORINE POLYMER

■ 수용성고분자(유기)

