

수산시설용 재료의 내후성에 관한 연구 1. 그물실의 자외선 열화기구

김태호 · 김경효* · 김재오 · 정의철
국립수산진흥원 · *부산대학교
(2000년 2월 9일 접수)

Resistance to Weathering with Materials for Fisheries Facilities 1. Photodegradation Mechanisms of Netting Twines for Fisheries Facilities

Tae-Ho KIM, Kyung-Hyo KIM*, Jae-O KIM and Eui-Cheol JEONG
National Fisheries Research and Development Institute, *Pusan National University
(Received February 9, 2000)

Abstract

To analyze the photodegradation mechanism of materials for fisheries facilities which stand for considerable time immediately under or even partly above the water surface, such as cage collar, cage net, stationary fishing gear, etc. after 900 hours exposure, weathering experiments on 3 kinds of netting twines like dyed polyethylene(PE) and nylon, and non-treated high strength PE(Hi-PE) were carried out by using xenon light source. The results obtained are as follows ;

It was observed by scanning electron micrograph(SEM) that a good protection by pigments was obtained in PE and nylon specimen, while crack was rapidly progressed at the surface of Hi-PE one owing to etching by UVR.

There was a little increase in density resulting from reorientation of polymer chain, chain scission, etc. in Hi-PE specimen.

A wide angle X-ray diffraction showed that 3 kinds of specimens had no fundamental changes in polymer crystalline structure considering each 2θ of diffraction peak.

Remaining tenacity of netting twines was in order of PE, nylon, and Hi-PE after having been exposed to the effect of 900 hours. PE and nylon treated with stuffs were shown to be more resilient than non-treated Hi-PE as confirmed by SEM.

Key words : Weathering, Ultraviolet radiation, Photodegradation mechanism, X-ray diffraction, Remaining tenacity

서 론

수산시설물에 사용되고 있는 여러 가지 재료중

특히 그물실, 로프 등의 합성섬유 재료는 사용중 크고 작은 외력을 받아서 서서히 그 내구성을 잃게 된다. 시설물을 구성하는 재료의 내구성에 미

치는 외적 요인은 여러 가지가 있지만 그 중에서 에너지 인자로서 가장 유해한 영향을 미치는 것은 태양광선 중의 자외선이며, 자외선의 영향을 장시간에 걸쳐 직접 받으면 아무리 우수한 역학적 특성을 가지고 있는 재료라고 할지라도 그 물성은 비교적 단기간에 저하된다.

해상에 장기간 설치되는 수산시설물중 수면상에 노출된 부분의 경우 자외선의 영향을 직접 받으면 그 내구성이 저하되므로 자외선 열화기구를 구명하는 것은 그 시설물의 내구성을 결정하는데 있어 매우 중요한 요소이다.

지금까지 수산시설용 재료의 내후성에 관한 연구는 어업용 그물살의 내후성에 관한 연구(Klust, 1982), 정치망 어구재료의 내후성에 관한 연구(Dahm et al., 1990), 합성섬유로프의 강도에 관한 연구(Koyama et al., 1995) 등 옥외폭로에 의한 것이 대부분이며, 인공광원을 사용한 경우에는 나일론 그물살의 자외선 열화에 대한 첨가제의 효과 및 자외선 열화 기구에 관한 연구(Kanehiro et al., 1988a, 1988b) 등이 있다.

재료의 내후성에 관한 시험은 시설물이 설치된 장소에서 직접 장기간에 걸쳐 옥외 폭로시험을 하는 것이 가장 바람직한 방법이지만, 이 방법은 시험 시간이 너무 오래 소요되고, 태양광의 광도나 조사량이 지리적 조건(위도, 고도, 방향), 계절, 천후, 시간 등에 의해 크게 좌우되므로 재현성 있는 결과를 얻기 어렵기 때문에 자외선 조사 조건을 일정하게 유지하고, 시험 시간의 단축을 위해서는 실내에서 인공 광원에 의한 촉진 내후성 시험이 요구된다.

따라서, 본 연구에서는 수산시설물의 내구성을 평가하기 위한 기초단계로 폴리에틸렌 (PE) 및 나일론 (Nylon) 그물살과 신소재섬유로 구성된 고강도 폴리에틸렌 (Hi-PE)과 같은 세 종류의 그물살에 대하여 촉진 내후성 시험기를 사용하여 인공

광원을 900시간 동안 조사한 후 자외선 조사시간에 따른 그물살 표면의 형태적 변화와 밀도 및 광각 X선 회절 측정을 통하여 그 열화기구를 구명하였으며, 이들 결과를 인장시험에 의한 기계적 물성 특성과 비교 고찰하였다.

재료 및 방법

1. 시료 및 시험편

1.1 시료

실험에 사용된 시료의 제원 및 시험편의 규격은 각각 Table 1 및 Fig. 1과 같다. 시료는 PE, Hi-PE 및 나일론의 3종으로 PE 및 나일론 그물살은 표면에 자외선 안정제 등에 의해 염색 처리되었으나, Hi-PE 그물살은 직접 울실을 연사하여 사용하였기 때문에 미처리된 상태이다.

1.2 시험편

Fig. 1은 시험편의 제원을 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보면 시험편은 전체 길이가 300 mm이며, 시험편 중앙부의 파단 부분은 100 mm 이다. 그리고 인장시험시 클램프에 연결되는 부분에서 파손되는 것을 방지하고 강도 보장을 위하여 그물살 양 끝단을 아이 스플라이스 처리를 하여 이를 에폭시 수지로 도장하였으며, 아이 부분에는 홈의 폭이 2 mm인 코스(heart course)를 넣었다(Kim and Ko, 1993).

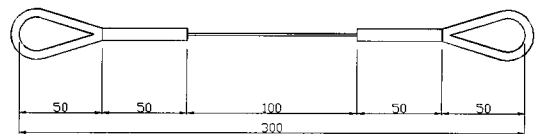


Fig 1. Dimensions of specimen used for test (unit : mm).

Table 1. Specification of specimen

materials	construction	diameter (mm)	tenacity (g/d)	elongation (%)	remarks
PE	Td 380 30ply 10×3	2.0	6.5	32.55	dyed
Hi-PE	Td 1600 1560ply 520×3	2.0	41.54	16.28	no treated
Nylon	Td 210 66ply 22×3	1.6	6.41	46.12	dyed

2. 실험장치 및 방법

2.1 자외선 조사

본 실험에 사용된 자외선 조사장치는 촉진 내후성 시험기인 웨더 미터(Weather-Ometer Atlas, ci65/xw)로 사용된 인공광원은 제논 램프이며, 시험편을 회전 프레임 상의 홀더에 설치하고 일정기간 이 장치에서 자외선을 폭로하는 것이다.

실제 태양광의 스펙트럼 분포에서 자외선이 차지하는 비율은 전체의 6%이며, 그 파장은 200~400 nm이다. 이 자외선은 UV-A(400~320 nm), UV-B(320~280 nm) 및 UV-C(280~200 nm)의 3단계로 구분되며, 이 중에서 UV-A와 UV-B만이 지표면에 도달하며, 지표면에 도달하는 광량은 UV-A가 훨씬 많지만 재료와 생물에 보다 유해한 영향을 미치는 것은 파장이 짧은 UV-B이다(Beveridge, 1996).

따라서 본 실험에서는 UV-B의 조건에 따라 자외부의 주피크를 300 nm로 조정하였으며, 강우효과를 재현하기 위하여 18분 간격으로 시료에 스프레이가 되도록 장치의 프로그램을 설정하였다.

자외선 조사 시 건조시의 경우에는 온도 63°C, 상대습도 50%, 광량 0.35 J/W²으로 낮시간 조건이었으며, 스프레이 시에는 온도가 52°C였다.

이와 같은 조건하에서 제논 광원을 계속해서 300시간 조사할 경우 태양광에 의한 옥외 폭로시의 약 1년치의 광량과 같으므로 본 실험에서는 자외선 총 조사시간을 자연광원 약 3년치에 상당하는 900시간으로 하였고, 자외선 조사시간별 시료의 내후성 변화를 측정하기 위하여 100 (광량 : 126 kJ), 300 (광량 : 378 kJ), 600 (광량 : 756 kJ), 900 (광량 : 1,134 kJ)시간마다 각각의 시료를 채집하였다. 또한 자외선 조사에 의한 열화도를 비교하기 위하여 미 폭로된 시료의 보존조건을 일정하게 유지하여 폭로 시료와 동시에 측정하였다.

2.2 전자현미경(SEM)에 의한 표면 형태의 분석

자외선 조사시간에 따른 그물실의 표면 형태를 분석하기 위하여, 시료를 10⁻²mm Hg의 압력으로 금증착(gold coating)시켜 주사형 전자현미경(JSM-35, Jeol Co., Japan)을 이용하였다.

2.3 밀도 측정

그물실의 밀도는 사염화탄소(비중 : 1.59)와 헵탄(비중 : 0.68)의 혼합용액을 이용한 밀도 구배관법에 의해서 측정하였으며, 이 경우 측정온도는 23°C이었다.

2.4 광학 X선 회절

그물실을 구성하고 있는 섬유가 평행하도록 가지런히 하여 두께 약 1 mm의 평판상으로 제작한 후 X선 회절장치(D/max-III-A type, Rigaku Co. Japan)에서 Ni필터로 여과한 CuK 선을 이용하여 적도선 방향으로 회절시켜 프로파일을 얻었다.

2.5 기계적 물성 측정

자외선 조사에 따른 시료의 기계적 물성의 변화를 보기 위하여 표준상태에서 만능시험기(Instron 4204)의 클램프에 시험편의 아이 부분을 걸고 100 mm/min의 속도로 인장시험을 실시하여 세 그물실의 파단 강도와 신장률을 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 표면의 형태적 변화

Fig. 2는 자외선 노출시간에 따른 PE 그물실 표면의 형태적 변화를 나타낸 것으로 자외선 노출시간이 증가함에 따라 그물실의 표면에 이물질이 나타나는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 이물질은 염색된 PE 그물실의 안료로 추정되며 조사시간의 증가와 함께 그 석출량도 증가하고 있으나, 그물실 표면에 자외선 etching에 따른 표면 균열(crack)은 나타나지 않았다.

Fig. 3은 Hi-PE 그물실의 표면 형태를 나타낸 것으로, 이 시료의 경우에는 안료처리가 되어 있지 않아 시료 표면에 안료의 석출은 확인되지 않았지만, 노출시간의 증가에 따라 표면에 자외선 etching에 따른 crack의 현저한 증가를 확인할 수 있었다. 이와 같은 crack의 증가는 그물실의 강도 변화에도 큰 영향을 미칠 것으로 사료된다.

그리고 Fig. 4는 나일론 그물실의 표면 형태를 나타낸 것으로 이는 PE 그물실의 경우와 비슷한

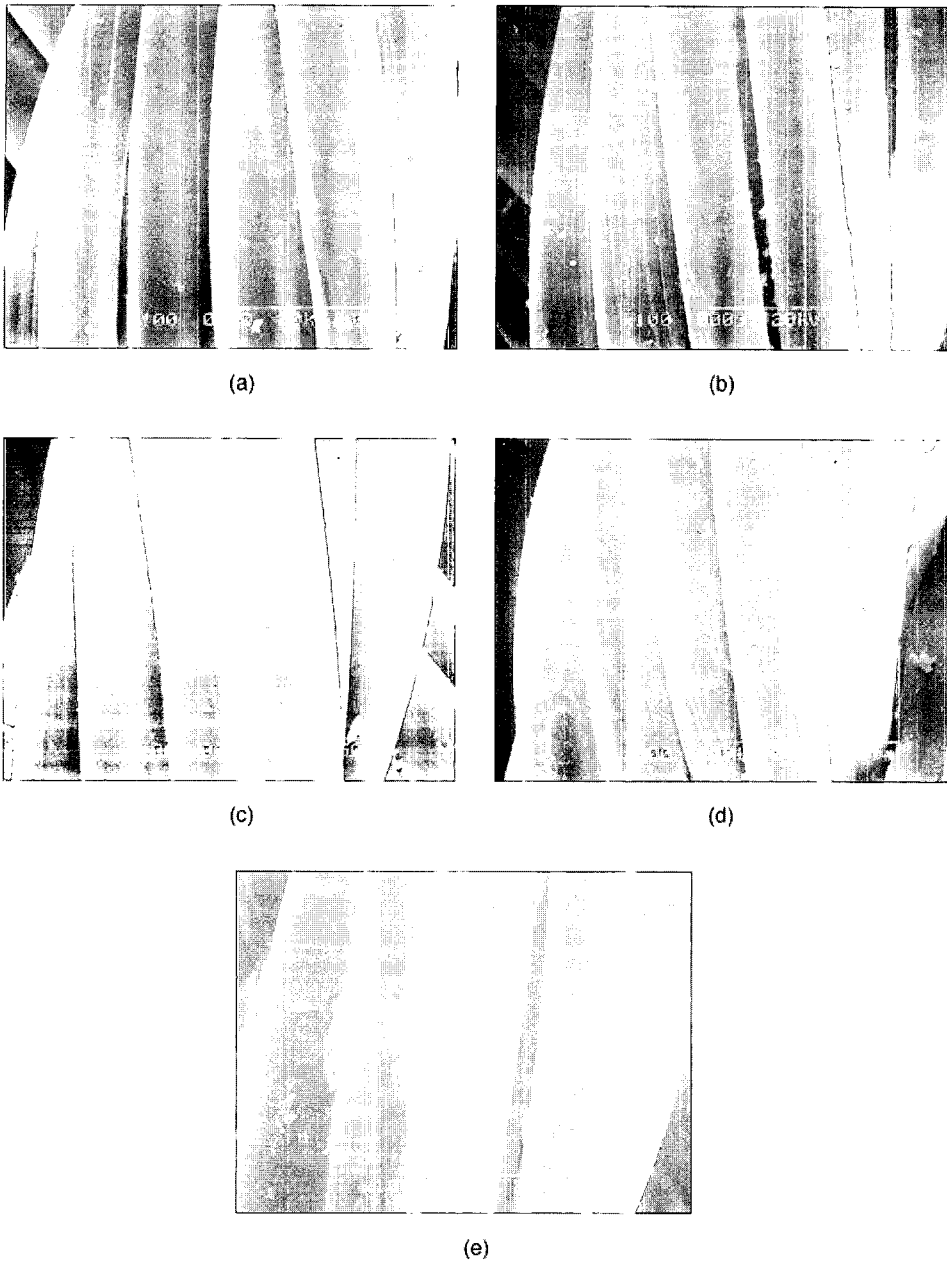


Fig. 2. Surface morphology of PE netting twines with ultraviolet radiation(UVR) time.

(a) 0h (b) 100h (c) 300h (d) 600h (e) 900h

현상을 볼 수 있는데 자외선 노출시간이 300시간에서 염료의 석출량이 가장 많았으며, 그 이후부터는 그 염료마저도 떨어져 나가서 육안으로도 탈색이 진행되어 가는 것을 확인할 수 있었다.

2. 밀도의 변화

Fig. 5는 밀도 구배관에 의하여 측정된 자외선 조사시간에 따른 각 그물실의 분자 충전 밀도의 변화를 나타낸 것이다.

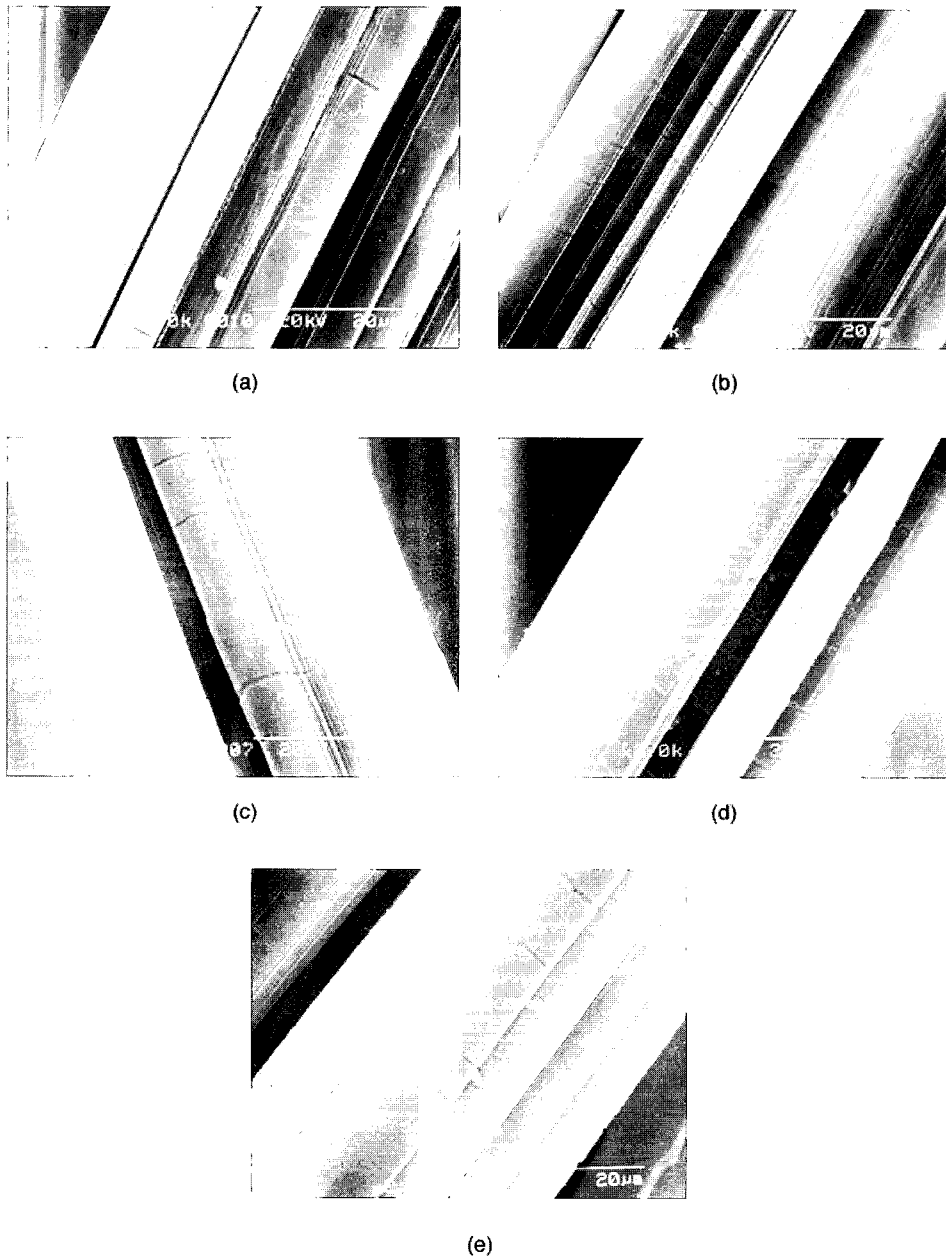


Fig. 3. Surface morphology of Hi-PE netting twines with UVR time.

(a) 0h (b) 100h (c) 300h (d) 600h (e) 900h

이와 같은 밀도란 분자사슬의 충전 밀도에 의해 좌우되지만, 그물살의 경우에는 자외선 노출시간의 증가에 따른 안료의 석출량과 분자사슬이 자외선 에너지를 받아 재배열되어 팩킹성이 좋아지는

것과 반대로 팩킹성이 나빠지거나 끊어지는 현상(chain scission) 등에 의해 복합적으로 나타나는 것으로 생각할 수 있다.

따라서 염색된 PE 및 나일론 그물살의 경우에

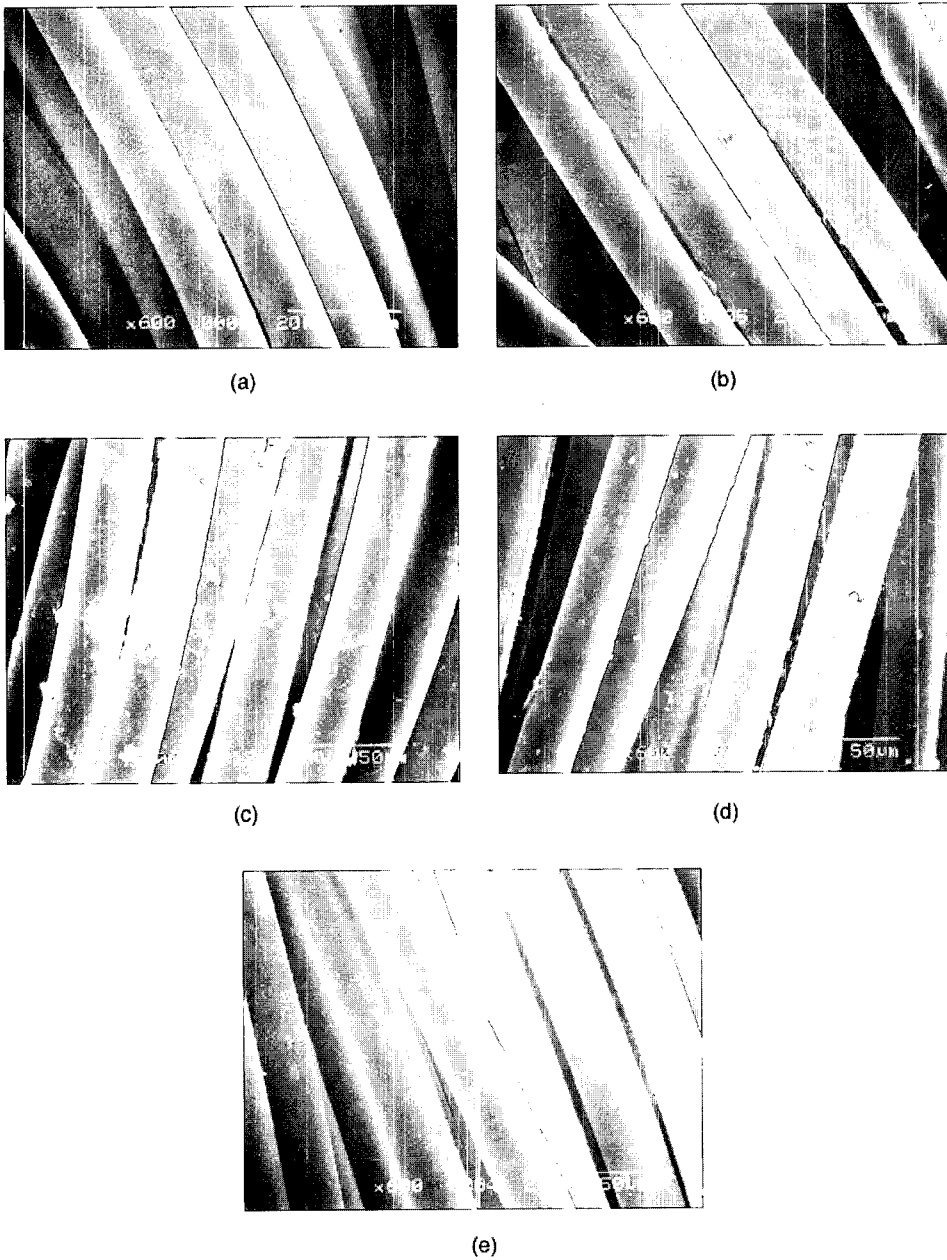


Fig. 4. Surface morphology of Nylon netting twines with UVR time.

(a) 0h (b) 100h (c) 300h (d) 600h (e) 900h

는 노출시간이 증가함에 따라 밀도에 큰 변화가 없었으나, 미처리된 Hi-PE 그물실의 경우에는 밀도가 증가하는 경향이 나타났으며, 이는 Kanehiro et al. (1988b)의 연구 결과와도 잘 일치

하고 있다. 특히 Hi-PE 그물실은 안료가 석출되지 않는 시료로서, 이러한 영향을 배제한다면 노출시간의 초기에는 분자사슬의 재배열에 의해 밀도가 약간 증가하는 경향이 나타났으나, 노출시간

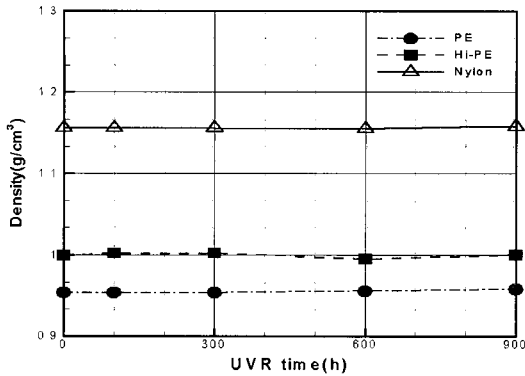


Fig. 5. Density of specimens with UVR time.

이 600시간인 경우에는 chain scission 등의 영향에 의해 밀도가 약간 감소하며, 마지막으로 900 시간까지 조사된 경우에는 위 두 가지 요인의 복합적인 영향에 의해 밀도가 다시 증가하고 있다.

이와 같이 자외선 노출에 따른 그물실의 밀도 증가는 섬유 분자구조의 규칙성이 증대된 것을 시사하며, 이는 자외선에 의해 분자사슬이 절단되고 그 결과 부분적으로 분자사슬의 재배열과 결정화의 촉진에 의한 것이다(Kanehiro et al., 1988b).

이들의 연구 결과에 의하면 PE의 경우 분자사슬의 결정화는 자외선 조사시간에 따라 어느 정도까지는 증가하는 경향을 나타내었지만 그 후에는 서서히 감소하였다. 따라서 자외선 조사에 의해 PE의 밀도가 증가하는 것은 단순히 결정화의 촉진으로만 볼 수 없고 분자사슬간의 가교반응 또는 자외선에 의한 광화학적 반응에 따른 분자사슬내 산소원자의 도입 등에 의한 기구를 고려할 필요가 있다.

3. 광각 X선 회절

자외선 조사시간의 변화에 따른 각 그물실의 분자 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 적도선 방향의 광각 X선 주사를 행하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 6은 PE 그물실의 경우를 나타낸 것으로 $2\theta=21.59^\circ$ 와 24.03° 부근에서 PE 고유의 (110) 면과 (200)면을 확인할 수 있었으며, 노출시간의 증가에 따라 분자사슬의 재배열로 300시간의 노

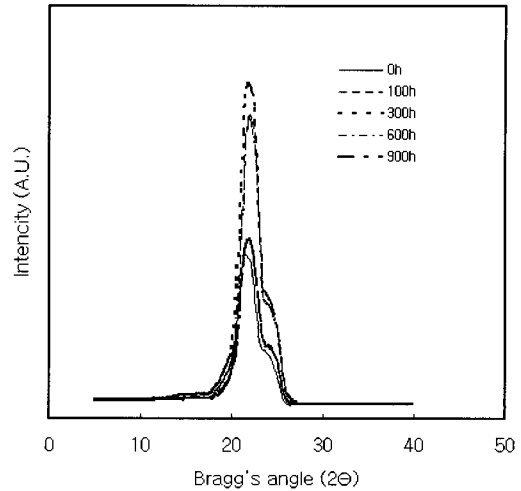


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of PE netting twines with UVR time.

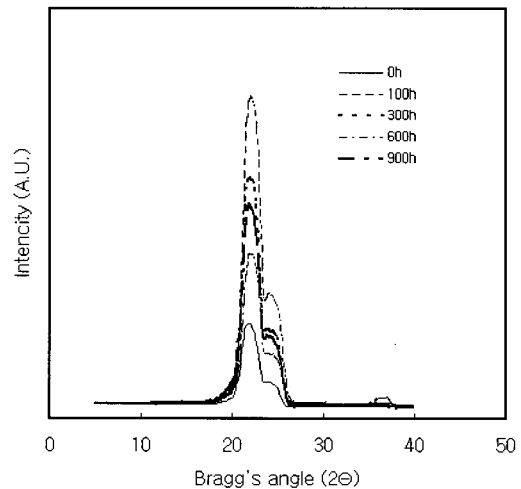


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of Hi-PE netting twines with UVR time.

출까지는 결정회절 피크의 강도가 증가하다가 분자사슬 내부의 영향에 의해 회절 피크의 강도가 감소하고 있다.

Fig. 7은 Hi-PE 그물실의 경우로 자외선에 노출되면 100시간까지는 회절 피크의 강도가 증가하다가 그 이후에는 완전히 감소되는 것을 알 수 있었다.

Fig 8은 나일론 그물실의 경우로 $2\theta=20.2^\circ$ 와 24.0° 부근에서 나일론 고유의 (200)면과 (002)+

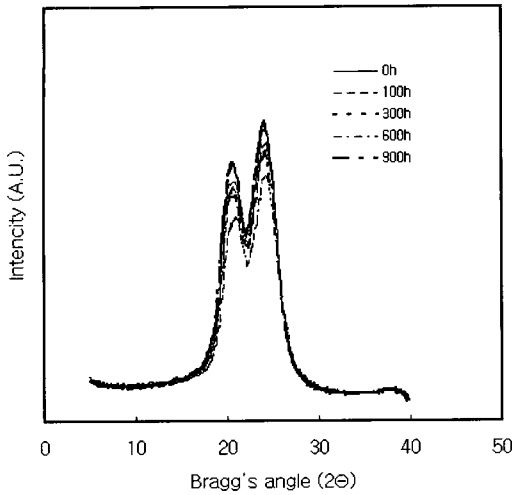


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of Nylon netting twines with UVR time.

(202)면을 확인할 수 있었으며, 노출 초기부터 회절 피크의 강도가 점진적으로 감소하여 최종 노출 시간인 900시간에서는 약간 증가하고 있다.

그리고 이 세 경우 모두 회절 피크의 2θ 에는 큰 변화가 없는 것으로 보아 결정구조의 근본적인 변화는 없다고 생각할 수 있다.

4. 기계적 물성

Fig. 9 및 10은 세 종류의 그물실에 대한 자외선 노출시간에 따른 강도와 신장률의 변화를 나타낸 것으로 자외선 노출 시간이 증가함에 따라 기계적 물성인 강도 및 신장률이 감소하였다.

특히 전자현미경 촬영에 의한 그물실 표면의 형태적 변화에서도 알 수 있었던 것처럼 Hi-PE 그물실의 강도와 신장률의 감소 폭이 가장 크게 나타났으며, 이는 자외선 노출에 따라 표면 etching에 의해 발생한 crack의 증가에 의한 것으로 사료된다. 특히 100시간 이후부터 물성의 저하가 급속히 진행되었으며, 900시간까지 노출된 경우 Hi-PE의 강도는 초기 강도의 68%이었다.

그리고 육안으로도 그물실 표면의 변색을 확인할 수 있었던 나일론 그물실의 경우가 그 다음으로 변화 폭이 크고 PE 그물실이 가장 작았으며, 자외선에 900시간 노출된 경우 강도는 초기 그것의 각각 75%와 91%이었다.

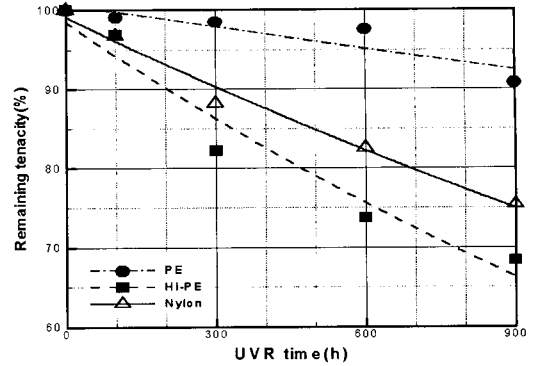


Fig. 9. Remaining tenacity of specimens after 900h exposure to UVR.

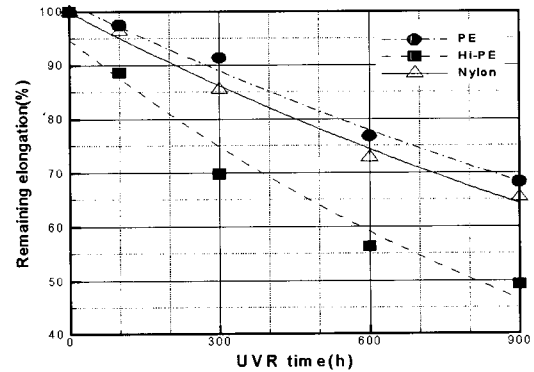


Fig. 10. Remaining elongation of specimens after 900h exposure to UVR.

따라서 이와 같은 효과는 염료와 안료 자체내에 존재하는 벤젠링 또는 나프탈렌링에 의해 자외선이 어느 정도 흡수되어 강도의 저하를 막아줌을 알 수 있었다.

한편 Klust(1982)의 연구 결과에 의하면 자외선 조사에 따른 미처리된 그물실의 잔여강도는 PVC가 가장 크고, 그 다음으로 PVA, PVD 및 나일론이 비슷한 경향을 나타내었다. 특히 나일론의 잔여강도는 표면에 염색처리를 하지 않았을 경우 면사의 그것과 비슷하며, 콜타르 등으로 표면에 염색처리를 할 경우 잔여강도가 20% 정도 증가된다. 그러나 PE의 잔여강도는 PP와 더불어 가장 작아 본 연구의 결과와 다른 경향이 나타났으며, 이는 시험 대상의 PE 그물실의 직경이 나일론의 그것

보다 크기 때문이라고 사료된다. 즉 그물실의 직경이 보다 클수록 자외선의 영향을 작게 받아 잔여 강도가 커진다.

요 약

수산시설용 그물감 재료로 많이 사용되고 있는 PE 및 나일론과 신소재섬유로 구성된 Hi-PE 그물실의 내후성 기구를 파악하기 위하여 그물실에 인공광원을 조사한 후 시간의 경과에 따른 그물실 표면의 형태적 변화와 밀도 및 광각 X선 회절 측정을 실시하였으며, 이들 결과를 인장시험에 의한 기계적 물성 특성과 비교·고찰하였다. 실험의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 그물실 표면의 형태적 변화는 염색 처리된 PE와 나일론 그물실의 경우에는 표면에 안료가 석출되었을 뿐 균열은 나타나지 않았으나, 미처리된 Hi-PE 그물실의 경우 자외선 etching에 따른 균열의 현저한 증가를 확인할 수 있었다.

2. 그물실의 분자 충전 밀도의 경우, 염색된 PE 및 나일론 그물실의 경우에는 노출시간이 증가함에 따라 큰 변화는 없었으나, Hi-PE 그물실의 경우에는 분자사슬의 재배열과 chain scission 등의 영향에 의해 밀도가 증가하였다.

3. 세 그물실 모두 회절 피크의 2θ에는 큰 변화가 없는 것으로 보아 결정구조의 근본적인 변화는 없다고 생각할 수 있다.

4. 잔여 강도는 염색처리된 PE 및 나일론 그물실에서 각각 90.8%와 75.3%로 높게 나타났으나, 미처리된 Hi-PE 그물실에서는 68.3%로 가장 작았으며, 이는 전자현미경에 의해 촬영된 그물실 표면의 형태적 변화와도 잘 일치하고 있다.

참고문헌

- Beveridge, M.(1996) : Cage Aquaculture Second Edition, Fishing News Books, Oxford, 287~291.
- Dahm, E., Suuronen, P. and Lehtonen, E.(1990) : Weathering experiments with netting material for stationary fishing gear, Finnish Fisheries Research 11, 17~24
- Kanehiro, H., Kasu, J. E., Suzuki, M. and Inada, H. (1988a). The Effect of Additives on the Photodegradation of Nylon Netting Twines, Nippon Suisan Gakkaishi 54(10), 1769~1776
- Kanehiro, H and Kasu, J. E.(1988) : Mechanism of Phodegradation of Nylon Netting Twine, Nippon Suisan Gakkaishi 54(10), 1777~ 1782(in Japanese).
- KIM, T H. and KO, K. S.(1993) : Physical Properties Analysis of the High-Tech Fibers for Fishing Gear Materials-2, Bull. Korean Fish. Tech. Soc. 29(3), 191~199(in Korean).
- Kirkwood, B. H.(1977) : Microscopical observations of the abrasive and ultraviolet deterioration of Nomex Aramid Fiber, Textile Research Journal, 171~177.
- Klust, G.(1982) : Netting Materials for Fishing Gear, Fishing News Books, Oxford, 20~24.
- Koyama, G., Hashimoto, K., Hirano, I. and Tsuruta, S.(1995) : Outdoor Exposure Strength of Synthetic Fiber Ropes, Bull. Japan Navigation Tech. Society, 92, 275~281(in Japanese).