

무기계 $MnO_x-WO_3-TiO_2$ 나노분말의 표면특성 및 자기마모형 수지 적용성 평가

신병길* · 박 현**†

*, ** 부산대학교 조선해양플랜트글로벌핵심연구센터

Surface Characteristics and Antifouling Performance of Inorganic $MnO_x-WO_3-TiO_2$ Nanopowder for Self-polishing Copolymer Paint Applications

Byeongkil Shin* · Hyun Park**†

*, ** Global Core Research Center for Ships and Offshore Plants (GCRC-SOP), Pusan National University, Busan 46241, Korea

요 약 : 선박 및 해양구조물에서의 생물학적 오손을 방지하기 위하여 나노크기의 $MnO_x-WO_3-TiO_2$ 분말을 졸겔법으로 합성하여 특성을 제어하였고, 입자의 결정과 미세구조 등 분체특성 평가를 실시하였다. 자기마모형 방오도료의 안료에 적용하기 위하여 수지에 첨가된 TiO_2 계 나노분말 안료의 함량에 따른 표면특성 및 방오성능을 확인하였다. TiO_2 계 안료의 분체특성으로 비표면적은 약 $90\text{ m}^2/\text{g}$, 입자크기는 약 $100\sim 150\text{ nm}$ 을 보였다. 텅스텐 산화물은 망간산화물과 티타늄산화물과 상관관계를 통해, 삼원계 분체가 분체특성 및 표면특성이 우수하였다. 망간산화물의 첨가는 독특한 산화환원 특성으로 인하여 방오성능을 증가시키고, 텅스텐 산화물은 안료의 분체특성을 향상시킴으로, 안료와 수지의 비율을 조절하여 분산성, 표면특성 및 방오성능을 제어하였다. 그 결과로, 분산성 및 표면특성에 있어서 1, 5 wt. % 안료가 첨가된 것이 일부 우수하였으나, 5개월 동안의 해상침지시험에서는 2 wt. % 함유된 시편이 높은 방오성능을 보여 해양구조물의 방오안료 적용가능성을 확인하였다.

핵심용어 : 방오제, 자기마모형 수지, TiO_2 나노분말, 텅스텐 산화물, 방오성능

Abstract : The $MnO_x-WO_3-TiO_2$ nanoscale powders were synthesized by sol-gel method in order to prevent the biological fouling on the ships and offshore structures. Powder characteristics and antifouling performance were investigated with respect to the crystalline, microstructure and surface property for application in self-polishing copolymer resins. The high antifouling activity of TiO_2 -system biocide was attributed to its redox potential and soluble metal ions originating from tungsten oxides according to the improvements in the powder characteristics. Based on their physio-chemical characterizations, the specific surface areas of powders were about $90\text{ m}^2/\text{g}$ and the grain size was in the region $100\sim 150\text{ nm}$. Powder characteristics and surface properties were improved by the addition of WO_3 . Antifouling performance were analyzed according to their surface properties and static immersion tests to determine the effects of the TiO_2 -system compounds. The surface of 2 wt. % added sample was clean for 5 month. This may be attributed to the ability of $MnO_x-WO_3-TiO_2$ powders to act as a promoter in antifouling agents.

Key Words : Antifouling agents, Self Polishing Copolymer (SPC) resin, TiO_2 nanoscale powders, Tungsten oxides, Anti-fouling Performance

1. 서 론

선박 및 해양구조물의 선저부에 해양생물 부착(Fouling)으로 인하여 선속 감소, 연료비 증가 및 유지보수 관리 등의 추가비용이 발생한다. 따라서, 생물종의 부착을 방지하기 위하

여 다양한 방법들이 적용되나, 선박의 경우 방오(Antifouling) 기능을 가지는 방오도료가 널리 사용되고 있다(Chambers et al., 2006; Almeida et al., 2007). 하지만, 다양한 해역 및 해양 환경으로 그 특성 및 효율이 일정하게 일어나지 않기 때문에 안료와 방오제의 특성과 성능을 제어해야 한다.

방오도료는 강철이나 콘크리트 물질이 알칼리성 마당물과 반응하는 것을 막아주기도 한다. 초기 방오제로는 중금속 속에 함유된 도료를 사용하다가, 공중합체(copolymer)의 가교

* First Author : bk_shin@pusan.ac.kr, 051-510-7367

† Corresponding Author : hyunpark@pusan.ac.kr, 051-510-2730

제가 해수의 Na^+ 이온과 반응하여 copolymer의 표면이 박리됨에 따라 표면에 방오제(biocide)의 농도가 일정하게 용출되는 자기마모형 수지(self-polishing copolymer resin, SPC resin)가 널리 사용되었다(Chambers et al. 2006). SPC 내의 방오제는 선박의 외부나 그물 등에 생물 증식을 억제하기 위한 물질로 대표적으로 유기주석화합물인 Tributyltin(TBT)이 매우 뛰어난 방오효과로 전 세계에 널리 사용되었으나, TBT는 부착생물 뿐 아니라 해양생태계 및 인체에까지 영향을 미쳐 그 사용이 규제되고 있다(Brady, 2000; Stupak et al., 2003; Omae, 2003; Turner, 2010).

이에 따라 선진도료업체 및 연구기관에서는 이를 대체하기 위한 TBT-free SPC 및 친환경 방오도료 개발에 주력하고 있으며, 특히 새로운 방오물질 개발을 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다(Voulvoulis et al., 2002; Stupak et al., 2003; Konstantinou and Albanis, 2004; Lejars et al., 2012). 본 연구에서는 친환경 SPC 도료 개발을 위하여, 방오성능을 가지면서 생태계에 무해한 TiO_2 계 안료를 합성하여 분체특성 평가를 실시였고, 혼합 및 분산성 및 방오성능을 확인하였다. TiO_2 는 실제 백색안료로 널리 사용되고 있으며, 전이금속 및 희토류 원소 첨가에 따른 결정구조 변화에 따라 광촉매 특성, 살균 및 항박테리아 특성을 보이고 있다(Wei et al., 1994; Maness et al., 1999; Heinlaan et al., 2008; Shin et al., 2013). 최근, TiO_2 광촉매 특성을 이용하여 필터 및 수중에서의 멤브레인에서의 살균 및 방오성능을 응용한 연구가 적용되고 있으나(Razmjou et al., 2011), 해상플랜트 및 선박에서의 연구 및 적용사례는 많지가 않다. 따라서, TiO_2 에 광촉매 및 살균 특성 등의 기능을 부여하기 위해 나노크기의 분말(nanosize powder)을 합성하고, 방오성능을 가지는 방오제에 적용을 하기 위하여 전이금속(Mn, W) 산화물을 첨가하여, 이러한 TiO_2 계 나노분말이 SPC 수지 내에서의 마모 특성 및 성능평가를 실시하였다.

2. 실험 방법

2.1 TiO_2 계 나노분말 합성

TiO_2 계 나노분말 제조방법은 크게 졸겔법(sol-gel method), 함침법(impregnation method), 공침법(co-precipitation method) 등으로 구분할 수 있다. 일반적으로 졸겔법으로 제조한 촉매가 분산성이 좋고 비표면적이 높다고 보고되고 있다. Sol-gel법의 장점은 저온합성이 가능하고, 각종형상 및 미세구조 조절이 가능하며, 균질성 향상, 환경 친화적인 생산성이 가능하고, -OH기가 생성되는 원료는 모두재료로 쓸 수 있으며, 유기-무기 혼성화합물은 용이하게 만들 수 있는 장점이 있다. Titanium (IV) isopropoxide ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)를 에탄올에 질량비

1:10의 비율로 부어 혼합하고 상온에서 약 2시간 동안 교반하였고, 이 혼합액을 증류수에 1:5의 비율로 천천히 넣고 역시 상온에서 1시간 교반하였다. 여기에 Ammonium meta-tungstate, Manganese nitrate를 각각 첨가한 후 1시간 교반하였다. 교반이 끝난 용액을 70°C 에서 24시간동안 건조시킨 후, 110°C 에서 다시 24시간 건조시킨 뒤에 500°C 에서 하소(calcination)하여 나노크기의 분말을 합성하였다.

2.2 나노분말 특성평가

나노크기 분말의 분체특성을 알아보기 위해 흡착용량법의 원리를 이용한 비표면적측정기(ASAP 2010, Micromeritics, USA)를 사용하여 분석하였고, 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, Hitachi s-4700, Japan)을 이용하여 $\text{MnO}_x\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ 분체의 미세구조 및 형상학적 변화를 분석하였다. 또한 제조된 시편을 XRD (X-Ray Diffraction, XRD, M18XHF, Netherlands)를 이용하여 스캔속도 $0.25^\circ/\text{min}$ 로 결정구조분석을 실시하였다.

2.3 SPC 수지 적용성 평가

선박 방오도료 특성을 고려하여 합성한 나노크기의 안료와 혼합된 SPC 수지(Zinc acrylate SPC resin, 연구실 합성(Kim et al., 2014))의 마모율을 측정하기 위하여 ASTM D 4938 (Standard Test for Erosion Testing of Antifouling Paints Using High Velocity Water)을 준용한 장비를 구축하여 실험을 진행하였다. 반경 25 cm의 PVC 원판에 수지를 습도막 $300\ \mu\text{m}$ 으로 도포, 24 h 이상 상온에서 건조 시킨 후 시편을 인공 해수에 일정 속도 300 RPM (약 15 knot, $V=r\omega=0.25\ \text{m} * 10\ \pi/\text{s}=7.85\ \text{m/s}$)로 회전시켜 경과시간에 따라 마모된 도막의 두께를 Laser CCD 변위계로 측정하였다. 동적 상태의 마모율을 측정할 주기는 1주 간격이며 총 10주의 기간 동안 실험을 진행하여 평균 마모율을 구하였고, 공초점 현미경(Confocal Microscope, NS-3000, Nanoscope Systems, Korea)을 통해 도막의 표면조도 및 형상을 분석하였다. 방오도료의 성능을 평가하기 위해 해상침지시험을 부산 다대포 해역에서 3월~9월에 걸쳐 정적 침지시험(Static immersion test)으로 수행되었다. 실제 침적 시험은 선체와 같은 강판을 모재로 시험할 경우, 부식방지를 위한 방청도료와 방오도료로 2회 도포해야한다. 하지만, 본 연구에서는 나노크기 안료의 방오특성에 초점을 두었고, 이 방오성능은 모재특성이 아닌 표면특성에 크게 영향을 받음으로 PVC 평판을 모재로 채택하였다. 가로 10 cm, 세로 30 cm 크기의 PVC 평판에 습도막 약 $200\ \mu\text{m}$ 로 스프레이 방식으로 도포한 후 상온에서 완전건조 상태로 시편을 완성하였고, 이 시편을 침지시험장에서 수면으로부터 약 1 m 정도의 깊이 침적하여 일정 주기별 사진촬영을 통하여 방오성능 비교 평가를 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 촉매 분말의 결정구조 분석은 XRD(Panalytical, X'pert pro)를 이용하였다. 파장이 0.1543 nm인 Cu K α X-ray를 이용하여 2 θ = 10 ~ 90°, scan speed 4°/min의 조건으로 분석하였다. Fig. 1은 MnO_x-WO₃-TiO₂ 안료의 결정성을 나타낸 것으로, 비정질 형태의 anatase 피크를 보인다. TiO₂는 크게 anatase, brookite, rutile의 세 형태로 존재하고, 혼합된 형태로 존재하기도 하나 하소온도를 조정하여 비교적 촉매활성이 우수한 anatase TiO₂를 얻을 수 있었고, MnO_x, WO₃는 비정질의 형태로 존재하였다. Anatase TiO₂의 구조에서 O는 입방최밀충진(cubic close packing, CCP) 구조를 가지며, Ti는 8면체의 빈자리에 놓여져 있다. 많은 연구자들은 anatase 구조가 rutile 구조에 비해 우수한 광특성을 보이며, 실제 사용시에 일정하게 유지되는 안정성을 보인다고 한다(Rajagopal et al., 2006). 이는 rutile TiO₂ 구조가 더 안정된 형태의 구조로 일부 광촉매의 선택성이 높다는 보고는 있으나, 효율 및 안정성, 내구성, 소재의 경량화 등의 측면에서 우수한 비정질 형태의 anatase TiO₂를 합성하였다. 이러한 광촉매 특성을 가지는 TiO₂계 산화물은 공기나 수중에서 유기화합물 및 미생물을 분해 및 파괴하는 역할을 한다(Chen and Mao, 2007).

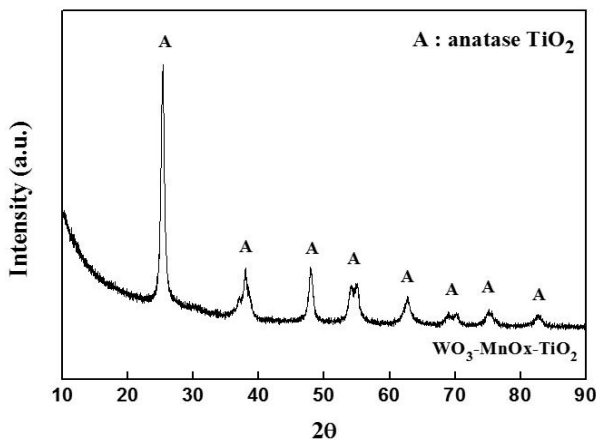
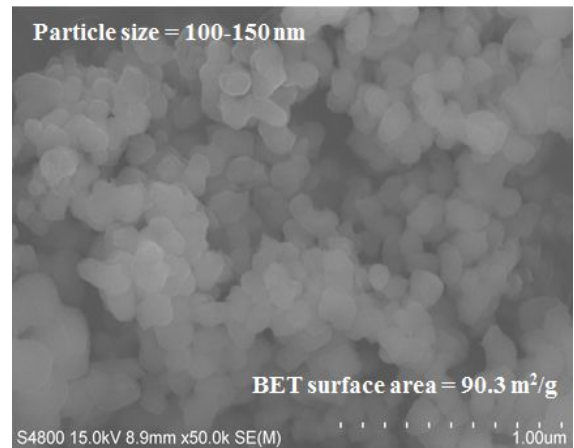


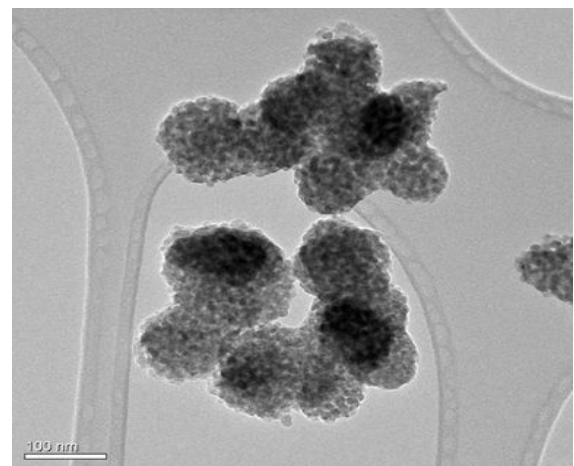
Fig. 1. XRD patterns of MnO_x-WO₃-TiO₂ catalysts calcined at 500°C.

합성된 안료의 입자크기 및 모양은 Fig. 2와 같다. TEM image에서는 약 10 ~ 15 nm의 1차 입자가 응집하여 2차 입자로 존재하였고, 2차 입자크기는 약 100 ~ 150 nm 크기로 Fig. 2 (a)의 SEM image에서 확인하였다. 또한, 질소의 물리적·화학적 흡착현상을 이용한 BET 비표면적 측정기를 통하여 나노크기 분말(nanoscale powder)의 비표면적은 약 90 m²/g으로 측정되었다. 이는 일반적으로 졸겔법으로 합성한 입자크기 및 비표면적과 유사한 결과로(Amin et al., 2009), 기존의 합성

결과와 유사한 특성을 보였다. 실제 입자크기는 작을수록 촉매 및 살균 특성이 우수하다고 알려져 있으나(Razmjou et al., 2011), 수지와와의 습윤성 등을 고려하여 120 ± 30 nm 입자크기로 합성하였고, 이는 100 nm 이하의 분말과 비교하여 수지 내의 분산성이 향상된 것을 확인하였다. 실제 광촉매 특성의 주요 반응은 표면에서 빛 에너지를 받아 수산화 라디칼(hydroxyl radical: ·OH), 초과산화 이온(superoxide ion: O₂⁻), 과산화수소(hydrogen peroxide: H₂O₂) 등의 활성산소(reactive oxygen species, ROS)가 단계별로 발생되어 살균특성을 보이며, 이러한 큰 산화력이 유기물 및 미생물을 분해하여 소독 및 살균 특성을 보이게 된다(Rajagopal et al., 2006). 따라서, 나노크기의 분말을 방오제로 적용하기 위한 안료의 안정성 및 산화력을 향상시키기 위하여, 입자크기 및 비표면적을 이와 같이 제어하였다.



(a)



(b)

Fig. 2. Morphology of MnO_x-WO₃-TiO₂ powders: (a) SEM image (b) TEM image.

Table 1은 합성된 SPC 수지와 방오안료를 혼합시킨 뒤의 불휘발분, 점도 및 마모율 등의 기초물성을 나타내고 있다. 불휘발분(non-volatile content, NV)은 약 46 - 52%로 상용수지와 비교하였을 때, 도료 적용 시 무리가 없는 것으로 판단되며, 실제 도막 형성시에도 불량 현상이 나타나지 않았으므로 도료에 대한 적용이 가능하였다. 점도는 안료 함량에 따른 변화를 보였는데, 2 wt.%까지는 점도가 증가하였으나, 5 wt.% 첨가된 시편에서는 점도가 낮아지는 현상을 보였다. 이는 불휘발분 차이에 기인한 것으로 안료 함량에 따른 반응 연계성 및 변화에 인한 것으로 추정되나, 추가 연구가 필요한 것으로 판단된다. 아울러, 동적 상태의 마모율을 측정된 결과, 안료 함량의 증가에 따라 마모율이 증가하였다. 이는 TiO₂의 광촉매 특성에 기인한 것으로(Razmjou et al., 2011), 표면의 반응에너지를 흡수하여 보다 쉽게 수산화 라디칼을 형성하게 되고, 생성된 친수성 라디칼에 의해 표면에서의 마모를 가속화 시킨 것으로 추정된다.

Table 1. Physical characteristics of MnO_x-WO₃-TiO₂ powders

Samples	NV (%)	Viscosity (Kbs)	Polishing rate (μm/month)
SPC resin	-	-	-3.96
1 wt.% MnO _x -WO ₃ -TiO ₂	50.9	39.6	-1.14
2 wt.% MnO _x -WO ₃ -TiO ₂	51.8	54.8	-4.34
5 wt.% MnO _x -WO ₃ -TiO ₂	46.9	38.1	-4.38

표면형상 및 조도 변화를 확인하기 위하여, 공초점 현미경(Confocal Microscope)을 통해 3D profile 및 surface roughness를 가로, 세로 각각 250 μm 크기로 측정하였다(Fig. 3). 초기 시편의 경우에는 표면이 매끄러운 상태로 R_a(기준 길이에서 Z(x)의 절대값의 산술 평균), R_q(기준 길이에서 Z(x)의 제곱 평균 제곱근) 값이 약 0.06, 0.074 μm로 각각 측정되었다. TiO₂계 나노분말이 1 wt.%가 첨가된 SPC 도료의 경우, 2, 6 주가 지난 시편의 R_a 값은 0.207, 0.266 μm로 증가하였고, 10 주가 지난 시편에서는 0.251 μm로 소폭 감소한 반면, 나노분말 2 wt.%가 들어간 시편에서는 2주가 지난 R_a = 0.331 μm에서 0.312, 0.199 μm로 감소하였다. 또한 5 wt.% 나노분말이 포함된 SPC 도료의 경우, R_a = 0.310 μm으로 증가하였다가, 10주 후에는 0.237 μm로 감소하였고, 표면이 매끄러워졌다. 일반적으로, SPC 수지가 표면에서 수화 반응 및 침식(erosion)이 동시 다발적으로 불균일하게 발생함으로 약 4~8주 정도 안정화 기간을 거친 후에 균일한 반응을 통해 표면이 매끄러워지는데(Kiil et al., 2002; Weir et al., 2008), 이는 나노분말의 적은 함량 변화에도 표면의 특성변화로 인한 조도의 변화가

발생할 수 있다는 것을 뜻하고, 전체적으로 초기반응에 의해 표면이 거칠어졌다가 매끄러워지는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서, 이러한 경향을 토대로 나노분말 함량에 따른 표면 반응지속성을 추정 할 수 있을 것으로 판단된다.

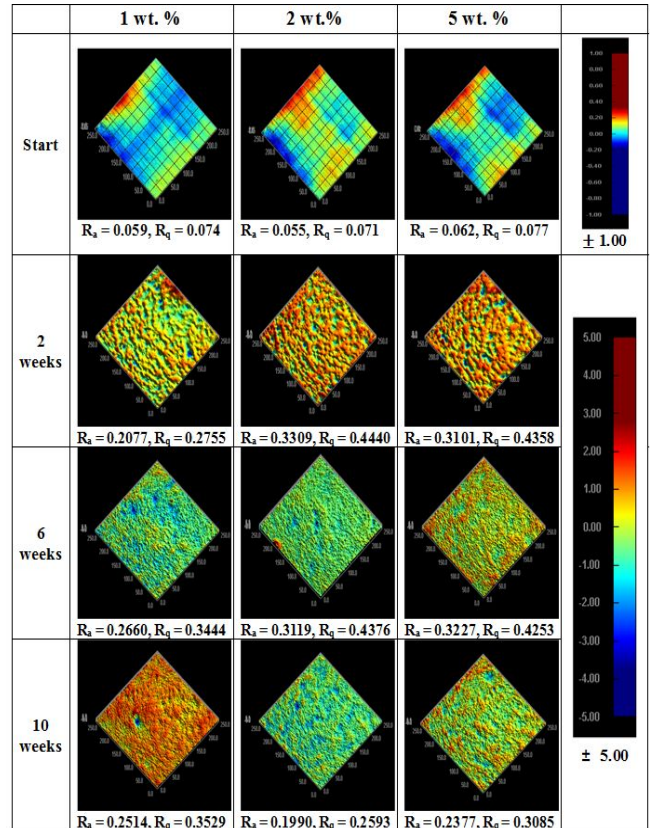


Fig. 3. Surface roughness of SPC paints with MnO_x-WO₃-TiO₂ powders (R_a, R_q unit: μm).

합성된 TiO₂계 나노분말을 적용한 SPC 방오도료의 표면 특성 및 방오성능을 평가하기 위하여, 가로 10 cm, 세로 30 cm의 PVC 평판에 습도막 약 200 μm 도포한 시편을 침적시험장에서 해상침지시험을 수행하였고, 그 결과는 Fig. 4와 같다. 방오도료의 경우 방오제의 유무 및 함량에 따라 성능이 달라지므로, 방오에 적합한 함량 및 표면변화를 확인하고자 방오제가 1, 2, 5 wt.%가 함유한 시편과 방오제 없는 시편을 비교하여 본 결과, 방오제가 함유된 시편에서 방오효과를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 1개월 침지후의 시편은 녹조류 형태의 slime 현상이 나타나고, 일부 자정작용이 일어난 흔적을 볼 수 있었고, 2개월 침지후의 시편에서는 오히려 표면이 깨끗하게 유지된 것을 확인할 수 있었다. 5개월 이후의 침지 시편의 경우, 나노분말의 안료가 들어가 있지 않은 시편에서 동물성 종류의 따개비 등이 오손되어 있는 것을 확

무기계 MnO_x-WO₃-TiO₂ 나노분말의 표면특성 및 자기마모형 수지 적용성 평가

인할 수 있으나, TiO₂계 나노분말을 방오제로 적용한 시편에서는 동물성 물질의 포자만 붙은 것을 볼 수 있고, 이는 상대적으로 TiO₂계 방오제가 방오성능 또는 자정능력을 가진 것으로 유추할 수 있다(Thomas et al., 2003; Coleman et al., 2005; Adams et al., 2006). 시간 경과에 따라 생물부착 변화를 보이는 것은 표면에 흡착을 한 뒤에 방오제가 수지와 함께 천천히 용출되어 떨어지거나 독성으로 그 생물이 죽기 때문이며, 이는 4개월 이후의 시편에서 죽은 녹조류 포자가 부착된 것을 확인할 수 있었다. 5개월 동안의 방오성능을 확인한 결과, 2 wt. % 안료가 함유된 시편의 표면이 가장 깨끗하게 나타났고, 이는 Fig. 3의 매끄러워진 표면과 일치하였다. Anatase TiO₂계 나노입자는 친수성으로 광촉매 특성을 보이며, 수질정화 및 유해물질 제거하는 촉매로 널리 사용되어왔고(Rajagopal et al., 2006; Chen and Mao, 2007), 이러한 자정작용의 기능이

MnO_x, WO₃ 전이금속 산화물과 함께 수지 안에서도 효과를 보인 것으로 판단된다. 따라서, SPC 수지에 적용된 TiO₂계 방오제가 시간이 지남에 따라 촉매 특성을 가짐으로 친수성 및 살균특성을 보이고, 또한 우수한 방오성능을 보였다.

4. 결론

본 연구에서는 방오도료의 방오제에 적용하기 위하여, 약 100~150 nm 크기의 anatase TiO₂계 나노분말을 합성하여 기초물성 및 분체특성 평가를 실시하였고, 수지와 혼합하여 도막의 표면특성 및 해수에서의 침지실험을 통해 방오성능을 확인하여 보았다. 기존의 다른 연구에서 안료 함량이 높을수록 방오제의 용출율이 증가하는 현상과 일치하였고, 이는 마모율 또한 증가하는 결과와 일치하였다. 나노크기의 MnO_x-WO₃-TiO₂ 분말을 적용한 안료의 함량 변화에 따라 표면형상 및 조도 변화를 확인하였고, 해수에서의 침적시험결과는 나노분말이 들어가지 않은 SPC 수지와 비교하여, 1~5 wt. % 소량의 TiO₂계 나노분말을 적용한 방오제 첨가에도 방오성능을 보인 것을 확인할 수 있었다. 또한, 6개월 침지 후 시편에서는 안료함량 변화에 따른 차이를 보이기 시작했다. 따라서, 나노크기의 TiO₂계 분말을 방오제에 사용하여 방오도료로서의 가능성을 확인하였고, 이를 토대로 방오도료의 장기 방오성 및 안정성을 유지하기 위한 방오도료 최적화 연구가 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업 (2년)에 의하여 연구되었음.

References

- [1] Adams, L. K., D. Y. Lyon and P. J. Alvarez(2006), Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions, *Water Research*, Vol. 40, pp. 3527-3532.
- [2] Almeida, E., T. C. Diamantino and O. de Sousa(2007), Marine paints: the particular case of antifouling paints, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 59, pp. 2-20.
- [3] Amin, S. A., M. Pazouki and A. Hosseinnia(2009), Synthesis of TiO₂ - Ag nanocomposite with sol - gel method and investigation of its antibacterial activity against *E. coli*, *Powder Technology*, Vol. 196, pp. 241-245.
- [4] Brady Jr., R. F.(2000) No more tin: What now for fouling

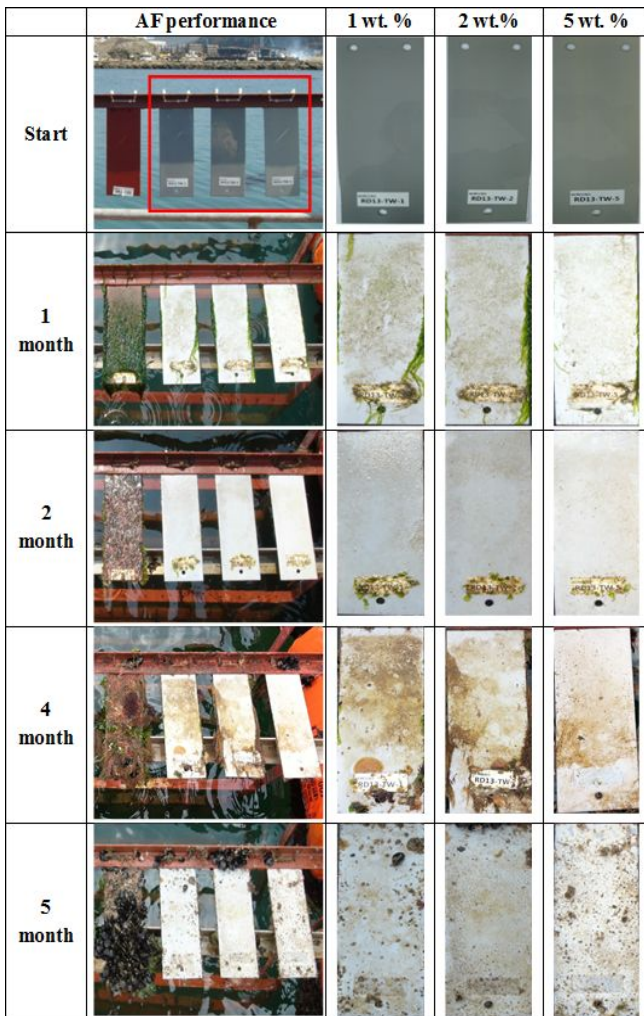


Fig. 4. Anti-fouling performance of SPC paints with different content of MnO_x-WO₃-TiO₂ powders.

- control?, *Journal of Protective Coatings and Linings*, Vol. 17, No. 6, pp. 42-46.
- [5] Chambers, L. D., K. R. Stokes, F. C. Walsh and R. J. K. Wood(2006), Modern approaches to marine antifouling coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, No. 6, pp. 3642-3652.
- [6] Chen, X. and S. S. Mao(2007), Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chemical Review*, Vol. 107, pp. 2891-2959.
- [7] Coleman, H. M., C. P. Marquis, J. A. Scott, S. S. Chin and R. Amal(2005), Bactericidal effects of titanium dioxide-based photocatalysts, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 113, pp. 55-63.
- [8] Heinlaan, M., A. Ivask, I. Blinova, H. C. Dubourguier and A. Kahru(2008), Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*, *Chemosphere*, Vol. 71, pp. 1308-1316.
- [9] Kiil, S., C. E. Weinell, M. S. Pedersen and K. Dam-Johansen (2002), Mathematical modelling of a self-polishing antifouling paint exposed to seawater: a parameter study, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 80, No. 1, pp. 45-52.
- [10] Kim, B. W., T. W. Kang, H. Park, I. W. Lee, H. H. Chun and N. J. Jo(2014), Self-polishing behavior of zinc-based copolymer with different monomer composition, *Macromolecular Research*, Vol. 22, No. 9, pp. 978-982.
- [11] Konstantinou, I. K. and T. A. Albanis(2004), Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: a review, *Environmental International*, Vol. 30, pp. 235-248.
- [12] Lejars, M., A. Margailan and C. Bressy(2012), Fouling release coatings: a nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings, *Chemical reviews*, Vol. 112, No. 8, pp. 4347-4390.
- [13] Maness, P. C., S. Smolinski, D. M. Blake, Z. Huang, E. J. Wolfrum and W. A. Jacoby(1999), Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 65, No. 9, pp. 4094-4098.
- [14] Omae, I.(2003), Organotin antifouling paints and their alternatives, *Applied Organometallic Chemistry*, Vol. 17, No. 2, pp. 81-105.
- [15] Rajagopal, G., S. Maruthamuthu, S. Mohanan and N. Palaniswamy(2006), Biocidal effects of photocatalytic semiconductor TiO₂, *Colloids and Surfaces B - Biointerfaces*, Vol. 51, pp. 107-111.
- [16] Razmjou, A., J. Mansouri and V. Chen(2011), The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, Vol. 378, pp. 73-84.
- [17] Shin, B. K., S. M. Kim, H. S. Lee and H. Park(2013), Powder Characteristics and Biocidal Activity of the MnO_x - WO₃ - TiO₂ System Synthesized by a Sol - Gel Method for Antifouling Agents, *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, Vol. 91, No. 2, pp. 208-212.
- [18] Stupak, M. E., M. T. García and M. C. Pérez(2003), Non-toxic alternative compounds for marine antifouling paints, *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 52, pp. 49-52.
- [19] Thomas, K. V., M. McHugh, M. Hilton and M. Waldock (2003), Increased persistence of antifouling paint biocides when associated with paint particles, *Environmental Pollution*, Vol. 123, pp. 153-161.
- [20] Turner, A.(2010), Marine pollution from antifouling paint particles, *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 60, pp. 159-171.
- [21] Voulvoulis, N., M. D. Scrimshaw and J. N. Lester(2002), Comparative environmental assessment of biocides used in antifouling paints, *Chemosphere*, Vol. 47, pp. 789-795.
- [22] Weir, E., A. Lawlor, A. Whelan and F. Regan(2008), The use of nanoparticles in anti-microbial materials and their characterization, *Analyst*, Vol. 133, No. 7, pp. 835-845.

Received : 2016. 03. 04.

Revised : 2016. 04. 15.

Accepted : 2016. 04. 27.