

한국부식학회지
Journal of Corrosion Science Society of Korea
Vol. 8, No. 3 Sept., 1979

<産學協同>

船舶塗料 Series 3

船底塗料 2 號(防汚塗料)

黃俊性·崔弘模
大韓인크 페인트(株)技術研究所

Anticorrosive Paints

J. S. Hwang · H. W. Choi

Dai Han Ink and Paint Manufacturing Company

1. 序 言

海中에 生息해서 船體나 海中構築物에 附着, 生育하는 生物은 植物 約 600種, 動物 約 1300種에 이른다.

이들이 船底의 摩擦抵抗을 增加시켜 船速의 低下나 燃料消費量의 增大를 招來하고, 補修 Dock 費用도 커지기 때문에 運航經費의 큰 損失을 가져온다.

따라서 長期間 有效한 Dock interval을 延長할 수 있는 防汚塗料의 開發은 海運界, 塗料界에 있어서 極히 重要한 課題이다.

또, 海洋汚染, 公害, 安全衛生, 省資源化 등에 관한 社會的 要求가 높아지고 있는 現狀에서 低公害 또는 無毒·無公害型의 防汚塗料 開發도 關心이 크다.

이와같은 狀況에서 內外의 塗料業界는 여러가지 技術的 角度에서 새로운 防汚 System에 關해서 Approach 하고 있다.

本稿에서는 이들 塗料에 대한 現狀, 種類, 防汚劑 및 腐蝕作用에 대해서 紹介하고자 한다.

2. 船底塗料 2 號(防汚塗料)의 現狀

防汚塗料가 防汚效果를 發揮하는 것은 防汚塗膜中에 含有되어 있는 毒物(poison)이 塗膜에서 海水中에 溶出하여 毒性濃層을 形成, 防汚效果를 發揮해서 海中生物의 附着을 防止한다. 그러나 船舶이 航海中에는 防汚劑의 溶出速度가 크기 때문에 塗膜中의 90%의 防汚劑가 浪費된다고 한다. 그러므로, 今後의 理想的인 防汚塗料로서는 “塗膜의 두께에 比例한 防汚有效期間”을 갖고 “靜的狀態(停泊中)에만 防汚劑를 放出할 것” 등이 바람직하다.

現在の 防汚塗料에는 防汚劑로서 亞酸化銅이 주로 使

用되지만, 防汚性能點에서 問題視되는 것은 耐海藻性이며, 亞酸化銅 Type의 防汚塗料에는 Enteromorpha(綠草로 水線部에 附着)에는 充分한 效果가 없기 때문에, 有機防汚劑(주로 有機錫化合物) 單獨이든가, 亞酸化銅과 有機防汚劑 併用型의 防汚塗料가 使用된다.

防汚劑에 대한 感受性은 生物의 種類에 따라 다르지만 亞酸化銅의 경우, 銅의 最低 防汚溶出速度가 Barnacle에 對해 10 μ g/cm²/day가 必要하고, Diatom이나 Bacteria의 Slime에는 그 2倍 以上の 毒性이 必要하다. 또, 海藻에 대해서는 주로 成長하는 Enteromorpha—이 胞子는 2~3時間에 단단하게 船體에 附着한다. 이것이 航行하는 熱帶海에서 강한 太陽光線을 받아 특히 Ballast 航海時에는 습한 狀態에서 直射日光을 받아 急速히 發育하여, 2~3週間に 15~25cm의 길이에 달한다. 이 附着防止에 有機錫化合物이 有效하며, 最低防汚溶出速度는 1~1.5 μ g/cm²/day이다.

3. 種 類

가. 亞酸化銅形防汚塗料

船底防汚塗料의 塗膜은 一般 塗料와 마찬가지로 樹脂分과 顏料分의 組合에 의해 만들지만 一般塗料의 경우와 다른점은 防汚性을 갖는 顏料(防汚劑)를 塗膜中에 포함하여 長期間에 걸쳐 海水中에 조금씩 溶出되도록 연구된 점이다. 즉 適當한 塗膜強度를 保有하면서 塗膜에 含有된 防汚劑를 어떻게 效果의으로 溶出시켜가는가가 技術上의 問題點이 된다.

防汚劑로서 今日에도 代表的인 것은 亞酸化銅으로서 그 溶出形式은 다음 2가지가 代表的인 것이다.

1) Insoluble Matrix Type

Fig. 1. A, B에 나타낸 것처럼 Vehicle(展色劑)分으

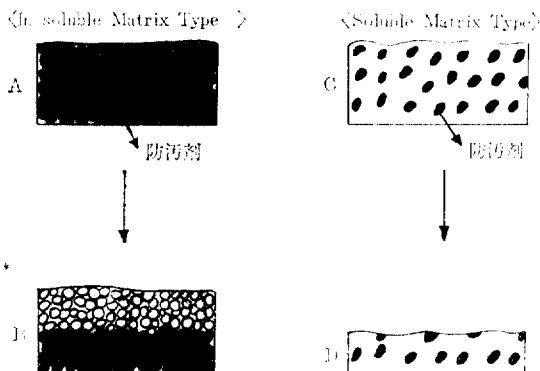


Fig 1. 亞酸化銅船底塗料의 代表的인 溶出機構

로 海水에 不溶인 樹脂分을 使用하여 塗膜中의 防汚顏料濃度를 높여 各자의 粒子가 서로 接觸되어 外側의 粒子가 溶出한 後에 바로 內側의 粒子는 外側의 粒子에 接觸하고 있는 部分이 海水에 露出되어 溶出된다.

이래서 塗膜內部的 防汚劑도 점차로 溶出되어 B의 狀態로 되어 防汚劑粒子가 없는 sponge 狀의 樹脂分의 層이 남게 된다. 이 sponge 層은 塗膜에서 過度의 防劑汚가 溶出되는 것을 防止한다.

2) Soluble Matrix Type

Fig 1. C, D에 나타낸 것처럼 樹脂分에 Rosin 같은 樹脂酸을 使用하여 微 Alkali 性을 海水中的의 表面에서 조금씩 Gel 化된 防汚劑를 同時에 溶出시키는 것이다.

海水에 直接接觸되지 않는 內部는 比較的 變化를 받지 않는 바람직한 性質을 갖고 있다.

한편, 生物은 어느 速度以上의 流水中에서는 거의 附着하지 않는다.

즉 船舶의 生物附着의 大部分은 停泊中에 일어나지만 現在의 船底塗料에서는 航海中에 防汚劑의 90% 以上이 消費되며, 특히 防汚를 必要하는 停泊中에 利用

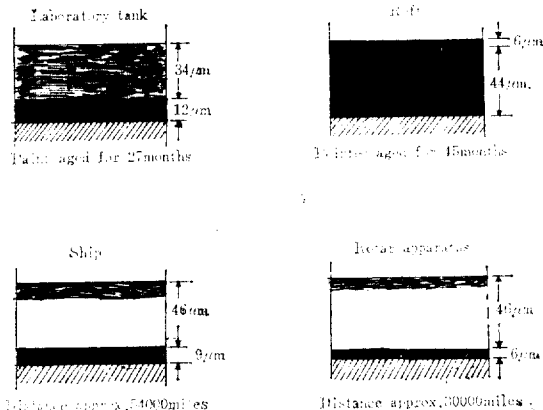


Fig 2. Rosin 含有 Vinyl resin A/F 塗料의 斷面圖

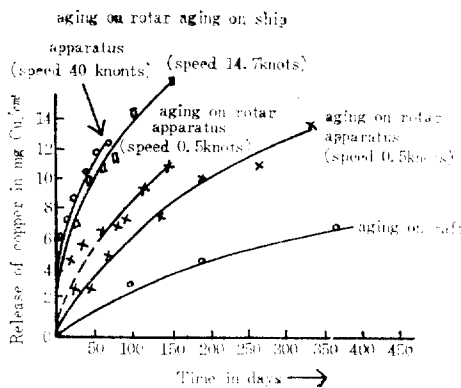


Fig 3. 防汚劑의 溶出과 水流의 關係

되는 것은 10% 以下에 지나지 않는다.

Van Londen 은 MIL-P-15931 A에 대해서 實際의 就航船, 試驗機 및 水槽中에서 drum을 回轉시킨 Rotor Test 등, 다른 條件에서 塗膜의 毒物溶出速度를 測定하여 Fig 2, Fig 3,의 結果를 얻었다.

따라서 防汚塗料의 防汚壽命을 연장하는 데에는 적은 溶出量으로도 效果가 있는 防汚劑를 開發할 것, 塗膜두께를 두껍게 할 것, 防汚劑의 溶出을 靜止狀態에서 크게 할 것, Turbulent flow 狀態에서 最低必要量으로 Control 하는 것이 重要하다.

만약 塗膜으로부터 溶出量을 항상 防汚에 必要한 最低溶出量으로 유지시킬 수 있다면 Table 1에서 나타낸 것처럼 50%의 亞酸化銅을 含有하는 100μ의 塗膜은 計算上 4年間 유지할 수 있지만 實際에는 이와 같은 均一한 溶出의 Control은 困難하다.

Fig. 4는 就航船에서의 防汚塗料塗膜 두께와 殘存防汚劑量의 關係를 나타낸 것이지만 100μ의 塗膜두께로 塗裝된 경우는 마찬가지로 塗料를 50μ으로 塗裝한 경우의 2倍 以上으로 되는 것을 나타낸다.

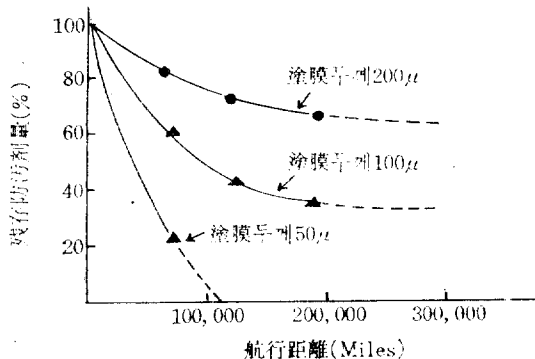


Fig 4. 塗膜두께와 防汚劑殘存量의 關係

Rosin, Acrylic, Alkyd, Urethane, Epoxy 등의 各種 Vehicle 에 分散한 塗料에 對해서 防汚性を 評價하여 適性配合를 나타냈다.

이 結果에 의하면 Acrylic resin 에 對해서는 TBTS 가 TBTO, TBTCI 보다도 優秀하고 23個月 以上 完全한 防汚效果를 나타낸다.

TBTS 가 優秀한 理由로서는 TBTO나 TBTCI 보다도 물에 對한 溶解度가 적기 때문이며 錫系船底塗料에 는 塗膜에서 防汚劑 溶出量을 가능한한 적게 하도록 Control 하는 技術이 특히 重要하다는 것을 指適하고 있다. 즉 有機錫系長期防汚塗料의 設計에서 塗料의 PVC 는 20~25% 適當하며 Rosin 亞酸化銅形 船底塗料와 같이 높은 Rosin 配合量을 必要로 하지 않아도 優秀한 防汚效果가 얻어진다는 것을 豫測하고 있다.

有機錫系 防汚塗料의 溶出機構는 防汚劑의 擴散에 의한 것인가, 亞酸化銅形船底塗料와 마찬가지로 形態의 溶出機構를 갖는가에 對해서는 確實하지 않지만 擴散에 의한 것으로 생각하는 것이 支配的이다.

Triphenyltin 化合物도 Tributyltin 化合物과 마찬가지로 優秀한 生物活性를 나타내지만, Triphenyltin 系船底塗料의 防汚성에 관한 研究報告는 적다. 이 理由로서는 Triphenyltin 化合物을 含有하는 船底塗料의 配合에는 여러 가지 困難한 점이 있기 때문이다. B.F. Goodyear Co. 에서는 Elastmeric Matrix 에 錫化合物을 配合하면 優秀한 防汚效果가 있다고 報告하고 있다. 이 塗膜의 防汚劑 溶出機構는 擴散에 의한 것으로 생각되며, Elastmeric Matrix 으로서는 Neoprene, butyl 고무, nitro 고무 등이 使用된다.

또, Carbon black 기타 吸着力이 있는 顏料의 併用이나 加硫의 정도에 따라 防汚劑의 溶出을 Control 할 수 있다.

Table 3. Trialkyltin 化合物의 LD₅₀

化 合 物	急性經口毒性 LD ₅₀ (mg/kg)
Me ₃ SnOCOMe	9.1
Et ₃ SnOCOMe	4.0
Bu ₃ SnOCOMe	125~136
Bu ₃ SnOCO(CH ₂) ₉ Me	205
Bu ₃ SnOCO(CH ₂) ₇ CHCH(CH ₂) ₇ Me	195
Bu ₃ SnOCOPh	132
Su ₃ SnOSnBu ₃	112~148
Bu ₃ SnF	200
Oct ₃ SnOCOMe	1000

Me; Methyl, Et; Ethyl, Bu; Butyl, Ph; Phenyl, Oct; Octyl

Table 4. Triphenyltin 化合物의 LD₅₀

化 合 物	急性經口毒性 LD ₅₀ (mg/kg)
Ph ₃ SnCOMe	429~491
Ph ₃ SnOH	500~600
Ph ₃ Sn F	1170
Ph ₃ Sn Cl	125
Ph ₃ Sn S Sn Ph ₃	680~1470

Me; Methyl, Ph; Phenyl

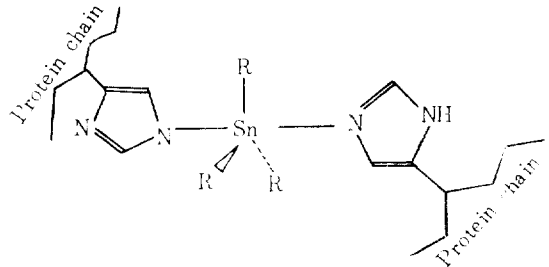


Fig 5. Trialkyl-histidine complex

다. self-polishing system (또는 Organo Metallic Polymer System)

防汚塗膜에서 防汚劑를 有效하게 海水中에 溶解시키는 手段으로서 最近 Alkyd 樹脂, Vinyl 樹脂, Acrylic 樹脂 등에 有機錫化合物을 化學적으로 結合시킨 self-polishing 型 防汚塗料의 研究가 進行되어 先進外國에서는 製品化되었으며, 一般으로 "SPC" 또는 "OMP"라고 부른다. 이것은 樹脂中の Corboxyl 基(COOH)에 有機錫化合物을 化學적으로 結合시킨 것으로 海水에 接觸하는 polymer 의 表層에서 加水分解에 의해 結合이 끊어져 防汚劑가 溶出함과 同時에 樹脂分과 水溶化해서 水流에 의해 研掃되는 것이다.

이 때문에 Fig 7. 에 나타난 바와 같이 防汚塗膜表面은 在來의 防汚塗膜과 같이 turbulent나 rough 가 없이 점차 Smooth 하고 polished 하게 되가는 것이다. 즉 SPC 는

1) 樹脂와 防汚劑가 分子構造의으로 均一化되어 있는 Co-polymer 로 表面溶出의 Mechananism 을 갖고 있다.

2) 運航中의 船體表面에 따라 생기는 水流에 의해 船體의 rough 한 金屬表面에 塗裝된 防汚塗料의 内部가 消耗除去되어 항상 새로운 活性를 갖는 均一한 平滑面이 얻어진다는 것으로 항상 最高의 平滑性을 保持해서 水中摩擦抵抗減에 有用하여 必要한 防汚性能을 最終塗膜까지 維持할 수 있기 때문에 「Long Life Antifouling

Paint]로서 特性을 갖고 있다.

이 SPC 防汚塗料는 在來의 亞酸化銅型防汚塗料보다도 3~18個月間 長期有効함은 물론, 金屬化合物이 過度로 海水中에 溶出되어 海水環境을 汚染시키는 일이 없다. SPC 防汚塗料의 溶解機構는 Fig. 6 과 같다.

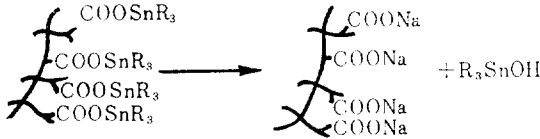


Fig 6. 有機錫 polymer 의 溶解機構

有機錫化合物의 海中生物에 對한 致死效果는 아직

것은 Tri-*n*-butyltin metacrylate 또는 Tri-*n*-propyltin methacrylate 의 單獨 및 Methyl methacrylate 의 共重合 polymer 이다.

一般有機錫化合物(R_nSnX_{4-n}) 가운데 가장 防汚效果가 있는 것은 R_3SnX 로 表示되는 Triorganotin 化合物이며 Alkyl鹽의 경우 毒性은 X基에는 그다지 影響을 주지 않으며, R의 炭素數의 增加와 함께 低下해가며, 防汚塗料에서는 防汚效果나 人體에 對한 毒性面을 考慮하여 Butyltin 化合物을 使用하는 일이 많다.

4. 防汚劑

船舶塗料에 使用되는 各種 防汚劑에 對해서는 앞에

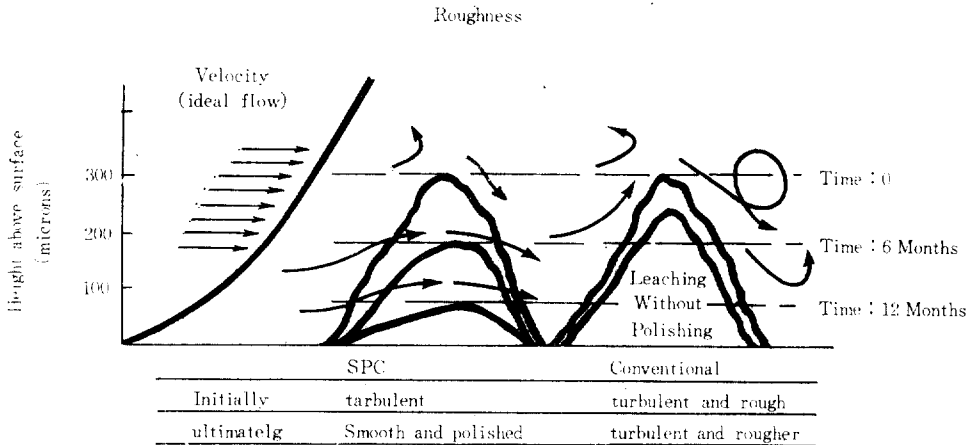
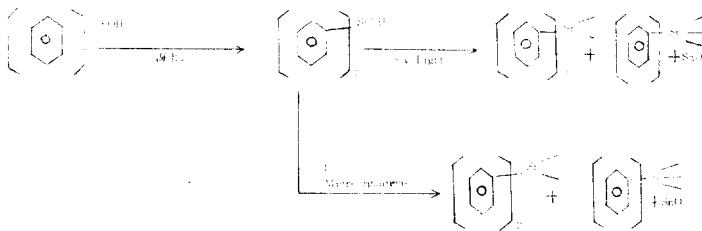


Fig 7. SPC 型 A/F 와 從來型 A/F 에 對한 turbulent flow 의 影響

充分히 밝혀지지 않았지만 有機錫化合物은 海中의 植物이나 動物의 新陳代謝를 抑制하는 것으로 생각된다. [Triorgano 化合物]은 長期間에는 無毒한 無機錫(SnO_2)으로 分解하여 殘留性이 없다고 생각된다. 특히 [Triphenyltin 化合物]은 海水中에서 光이나 微生物의 影響을 받아 보다 빨리 分解하는 것을 알고, 이 SPC 型 塗料도 開發되고 있다.

예를 들면, Triphenyltin hydroxide (TPTH)의 海水中에서의 分解機構를 表示하면 다음과 같다.



SPC 防汚塗料는 金屬化合物을 바로 直接添加한 것이 아니며 polymer 鎖에 直接結合시킨 것으로 必要 以上の 빠른 溶出이 되지 않도록 한 것이다. SPC 로서 有効한

서 말했으므로, 여기서는 毒物의 生物機能破壞와 毒物化學構造 및 各種毒物의 生物機能 破壞機構에 對해서 말하고자 한다.

가. 毒物의 生物機能破壞와 毒物化學構造

毒物(poison)이 어떠한 形態로든지 生物의 機能을 破壞하는 것이 毒作用이지만, 그 作用 point 는 Table 5 에 記載한대로이다. 一般의으로 生物의 機能破壞作用의 機構는 다음 3가지로 大別된다.

① 毒物이 細胞內部에 侵透하여 細胞의 단백질 構造를 破壞해서 細胞에서 代謝物質 또는 水分을 漏洩하여 소위 physical toxicity를 일으킨다.

② 細胞內에 侵透한 毒物이 細胞內의 代謝作用을 어지럽게 하여(특히 酵素活性을 阻害한다) 소위 Energy Release System 을 破壞하여 生物

의 生理機能에 障害을 일으킨다.

③ 重金屬鹽系의 경우에는 細胞의 表面에 吸着되어 加水分解 등에 의해 생긴 酸化物로서 作用하여 細

Table 5. 2號 塗料의 使用부터 生物作用點까지의 經路와 毒作用에 대한 因子
(Table 中の ○표는 主 關係因子)

關係因子	大分類	使用方法		毒物의 性質		環境條件		生物의 性質		
	中分類	塗料成分	塗裝條件	物理的	化學的	氣象的	生物體의 條 件	生物의 性 質	發育性質	生理狀態
	具體的 條 件	濃 度 (含有量)	方 法	相 性	化學構造	溫 度	體表의 形 態學的 性 質	種 類	卵幼虫 蛹成虫 令 期	化 期 休眠期 棲息密度
毒物 → 生物體 經 路 毒作用		樹脂의 Type	塗膜두께 Interval 乾燥時間	融 點 沸 點 蒸氣壓	溶解度 安定性 溶劑純度	濕 度 光線量 鹽分濃度	組織學的 性 質 生理狀態			
塗 裝 (溶 出)	生物體에 到 達 할때까지의 外 的作用	○	○	○	○	○	○			
生物體表 到 達	生物體表에 있 어서의 毒作用	○		○	○	○	○	○	○	○
	生物體侵入의 作用	○		○	○	○	○			
生物體內 作用點	生物體內에 있 어서의 毒作用	○		○	○	○ 溫度		○	○	○

(備考) 毒物(poison)의 毒作用

作用段階	作用點	機能的作用	器質的毒作用
生物體表에 있 어서의 毒作用	皮膚系 → 呼吸器系	透 過 性 氣門閉鎖	腐食擦傷 —
生物作用點에 있 어서의 毒作用	神經筋肉系 → 循 環 系 → 呼 吸 系 → 消 化 系 → 皮 膚 系	運動失調, 경련 痲痺, 背脈管搏動 呼吸運動 구토, 설사, 변비 透 過 性	病理組織學的變化

胞에 過度의 酸化接觸作用을 일으켜 假死狀態로 한다.

毒物이 生物에 毒作用을 일으키는 데에는 生物表皮를 侵透해서 體內的 作用點에 到達하는 것이 必要하다. 毒作用에는 特殊한 化學構造成分의 作用이외에 侵透性에 대한 要素도 있어서는 안된다.

侵透성에 관한 因子로서는 다음과 같은 것이 있다.

- ① 分子量; 적으면 揮發性이 크고, 크면 侵透性이 低下한다. DDT나 BHC系의 有機鹽素에서는 270~400 정도의 分子量이 좋다.
- ② 蒸氣壓; 生物表皮의 wax分을 侵透하기 위해서는 蒸氣壓을 높게해서 氣相에서 直接 wax層에 녹아 스며들도록 하는 것이 速効性이 크다.

(예) γ BHC 9.4×10^{-6} mm/Hg(20°C) 速効性

DDT 1.5×10^{-7} mm/Hg(20°C) 遲効性

- ③ 解離度; 化學構造成分의 解離도가 높을수록 毒作用이 크다.

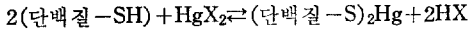
나. 各種毒物의 生物機能破壞機構

- 1) 無機金屬化合物(亞酸化銅, 酸化水銀)
 - ② 輸金屬 ion 또는 鹽이 細胞原形質을 凝固시킨다.
 - ④ 細胞表面에 金屬 ion이 吸着되어 有毒한 陽 ion과 細胞膜의 正常인 陽 ion과 置換한다.
 - ④ 細胞의 內部에 金屬 ion이 侵透하여, 原形質단백의 Amino酸 또는 酵素와 結合해서 安定한

Chelate 化合物을 만든다.

亞酸化銅의 경우는 ㉔가 有力한 것으로 되어 있다. 또 水銀의 경우 第1鹽(Hg₂X₂)보다 第2鹽(HgX₂)쪽이 毒作用이 강하다.

無機水銀의 경우, 다른 反應에서 단백질중의 mercaptan(-SH 基)의 活性基를 잃게 된다.



2) 有機金屬化合物

㉕ 有機水銀의 경우

一般式으로서는 RHgX 로 表示된다.

R: Alkyl, Phenyl, Tril, Octyl 등의 親油基

이 親油基가 無機水銀보다 侵透性을 크게 하여 毒性을 강하게 한다.

低級 Alkyl 系는 揮發性이 커서 물에 잘 용해하기 때문에 2號 塗料에는 사용하지 않는다 Phenyl 系의 毒性은 낮다.

X: Halogen, OH 基, -COOH 基

毒作用에는 그다지 關係가 없고 Alkyl 의 種類가 毒作用을 支配한다. 毒作用의 機構로서는 D 이외에 단백질-SH+RHgX⇌단백질-S-HgR+HX 가 있고, 一般의 SH 阻害作用(단백질의 gel 化, 酵素의 代謝機能阻害)이라고 말한다.

이 SH 阻害作用은 有機砒素化合物 thiocarbamate 의 金屬鹽에서도 볼 수 있다.

㉖ 有機錫의 경우

詳細한 것은 알수없지만 生物的 酸化還元過程(代謝)에 대하여 阻害를 준다고 말할 수 있다. di-alkyl, tetra alkyl 에서는 毒作用이 거의없지만, tri alkyl 의 毒作用은 크다.

tri>>tetra>di>mono 의 順

Alkyl 로서는 methyl, ethyl 및 C₅ 以上:(Amyl 以上)에서는 毒作用이 적고, Butyl 이 가장 殺菌性이 높다.

㉗ 有機砒素化合物의 경우

砒素化合物이 SH 阻害作用을 나타내는 것은 D에서 說明했다. 砒素化合物은 一般의으로 食毒이라고 말하며, 吸收된 후, 酸性物質 또는 酸性消化液에 의해 分解되어 毒作用을 나타낸다.

刺激作用(催淚, 粘膜炎)의 機構는 不明하지만, adamsite(第1次 世界大戰에서 毒 gas 로서 使用)의 誘導體(phenarsazine 系)가 使用되는 경우가 많기 때문에

類似的 刺激作用을 갖는다고 생각하는 것이 좋다.

㉘ 有機鹽素化合物의 경우

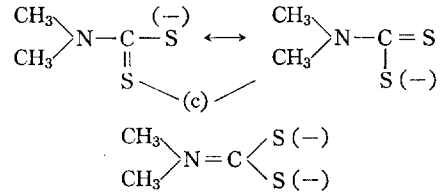
소위 接觸毒으로서 作用한다고 생각된다. 그밖에 生物的 酵素係에 대한 [阻害作用으로 생각하는 편도 있다.

㉙ 含窒含硫化合物의 경우

dithio carbamate 系와 thiuram 系가 있지만 어느 것이

나 $\begin{matrix} >N-C-S \\ || \\ S \end{matrix}$ 基를 갖고 있으며, 下記의 反應에서

(c)가 毒作用을 나타낸다.



그밖에 硫黃의 酸化에 의해 생긴 H₂S₅O₆(5 硫黃酸), SO₂(亞黃酸 gas)의 作用이라든가 還元反應에서 생긴 H₂S가 生體의 生命에 必要한 金屬을 빼앗는다는 생각도 있다.

5. 腐蝕作用

A/C 塗料는 防汚性만 있지 防鏽力이 없으며, 鋼板에 直接塗裝하는 경우 電池作用에 의해 鋼板을 腐蝕한다. 그러므로 앞에서 말했듯이 A/C 塗料가 必要하다. 下記는 海水中에서 腐蝕作用을 나타낸 것이다.

가. Screw(眞鍮)와 船體에서 銅(眞鍮)은 (-), 船體(鐵)는 (+)

나. 亞鉛板과 船體(鐵)에서 亞鉛板은 (+), 船體는 (-)

다. 船體(鐵)와 2號塗料(防汚塗料)에서는 船體(鐵) (+), 는 2號塗料(銅)는 (-) * (+)쪽은 腐蝕

참고 문헌

1. 塗裝と塗料(1977. 10)
2. Paint Manufacture, May 1974
3. Motor Ship, Jan. 1976
4. International Marine Paint 의 資料
5. Nippon Paint(株)의 「2號塗料에 使用되는 有機毒物에 대해서」