

# 海洋産業用 汚染性・高強度 Elastomer 複合體의 開發 動向

許 東 燮\*

## 1. 머 리 말

漁業은 漁獲制限問題, 漁業資源의 감소로 인한 漁獲量減少, 더욱이 ZIES諸國으로부터의 輸入增加 등 여러가지 原因으로 漁業의 主體가 變하고 있으므로 결국은 遠洋에서 近海로, 淺海에서 深海로, 漁獲에서 海洋養殖 등에 의한 栽培로 移行되고 있는 現시점에서 이에 對한 代案과 海洋의 有效利用研究가 要求되고 있다. 그 例로는 海洋牧場(養殖網) 海水의 浮力이나 海底地盤을 이용한 海中建造物, 大型浮構造物, 海中 備蓄用倉庫 등이 주목되고 있다.

養殖網 등 海洋牧場に 쓰여지는 海洋資材나 海洋 構造物, 沿岸施設의 건설에 사용되는 資材에는 高強度·高彈性 등의 機械的 性質과 耐海水性 특히 海草나 貝類 등 海洋生物의 부착을 방지하는 防汚性 등의 機能을 가진 林料가 要求되고 있다. 特히 防汚性에는 現재 有機錫系 도료를 船底나 海網 등의 대책용으로 사용되고 있지만 毒性이 강하여 각 方面에서 公害문제가 발생되므로 사용금지 또는 總량규제 등 周知의 문제점이 되고 있어 독성이 적은 防汚劑, 防汚性材

料의 개발이 要求되고 있다. 海洋産業의 構築에 사용되고 있는 高分子系 資材로서는 現재 nylon, PE를 중심으로 한 plastics 섬유, 高彈性·高強度로 보강된 plastics(FRP)이 주로 사용되고 있지만 防蝕劑, 海中 cable, oil fence 등에는 탄력성이 좋은 각종 elastomer가 사용되고 있다. 그러나 elastomer는 強度가 약하여 海洋構築材로는 高強度·高彈性變化가 要求된다. 이러한 海洋資材에는 防汚性의 機能附與가 공통되는 문제이다.

위와같은 상황하에서 사방이 바다로 둘러싸인 섬나라 日本은 우리나라 보다는 더욱 어업이나 해양개발에 關連된 技術개발에 노력을 하고 있는 것은 사실이다.

따라서 日本 中小企業廳이 支援·施行된 融合化 研究課題의 하나로서 物質工學工業技術研究所(1992 年까지는 纖維高分子材料研究所, 材料複合研究室長)의 北野 武 博士와 大阪工業技術試驗所(相馬 勳)의 指導下에 三重県工業技術센터와 兵庫縣工業試驗場이 課題를 分担하고 그 地方의 中小企業체가 참여하며 技術의 相互融合化로 수행된 다시 말하면 魚網生産

\*國立工業試驗院 (理學博士)

地인 三重縣의 魚網 및 養殖網에 관한 기술과 elastomer 製品 製造技術을 가진 兵庫縣의 技術을 專門知識이 풍부한 國立研究機關의 지도하에 融合하여 효율적인 연구개발이 되도록 한 것이다 이와같이 연구 결과로 그 지역산업의 발전은 물론 국가전체에 응용되고 있다.

## 2. 研究 動向 및 內容

### 2.1 防汚性 라텍스被覆 纖維複合體

#### 2.1.1 防汚性 라텍스의 調劑

NR 및 SBR 라텍스에 液狀 및 固狀의 防汚劑를 혼합할 때 比重의 차이로 混合不均一이 일어나므로 增粘劑(ammonium triacrylate, 1% soln.)를 添加(0~30ml)하여 均一分散시키는 方法으로서, 防汚劑는 自然界의 天然物을 中心으로 Eucalyptus oil(비누의 원료로도 씀), 탄닌산, 키토산, 이소티안산알릴, 테트라메틸티우람디설파이드 등을, 액상의 경우는 0.

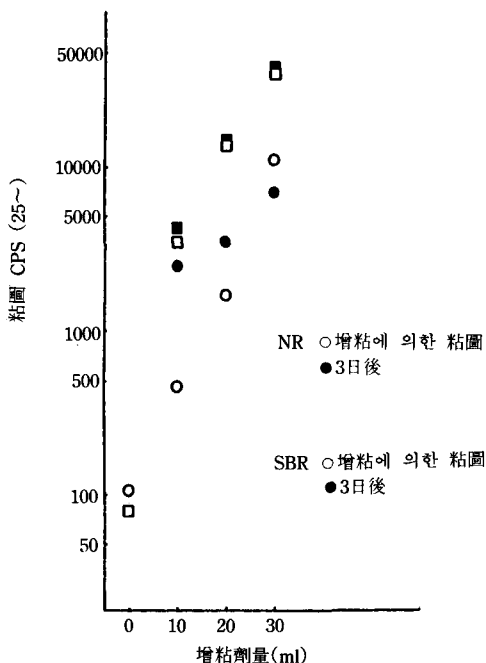


그림 1. 增粘劑에 의한 粘度와 經時變化.

5~3.0 vol. %로, 고상의 경우에는 1.0~5.0 wt. %로 혼합하였다.

低溫 plasma 處理된 養殖用網絲를 防汚劑가 든 라텍스액 중에 침지·風乾을 반복하여 제조된다.

增粘劑에 의한 라텍스의 粘度調整과 經時變化는 그림 1에서와 같이 NR 및 SBR 두 라텍스를 비교하면 SBR 라텍스가 粘度增加率이 크고 經時變化도 安定함을 알 수 있다.

또 두 라텍스의 固化試料(elastomer)를 海水中에 一定기간 침지시킨 결과에서도 SBR 라텍스쪽이 附着物이 적어 防汚性이 우수함을 알 수 있다. 이것은 SBR 中の 벤젠고리가 있기 때문으로 생각된다.

#### 2.1.2 合成纖維(網絲)의 Plasma 처리

섬유와 elastomer의 接着性을 改良하고자 polyester, PE 및 nylon film의 表面을 O<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub> gas 중에서 plasma 처리한다(그림 2).

Plasma 處理 表面效果는 表面에 물방울을 떨어뜨려 接觸角으로 측정한다. (接觸角計로 液滴法으로 적하한 후 10~15초 후 측정), 여기에서 처리시간이 길면 接觸각이 적어져서 웨팅(wetting)이 개선되고 따라서 剝離強度도 커진다. O<sub>2</sub>, plasma 처리한 表面의 SEM 관찰로 etching 현상의 요철이 관찰된다(사진 5). 이것이 곧 웨팅을 좋게하고 接觸성 개선에 기여된다. plasma 처리시간과 接觸각은 表 1과 같다.

#### 2.1.3 防汚性 라텍스 被覆複合體

##### (1) 斷面形態와 膜의 두께

SBR 라텍스 調整掖에 plasma 處理한 網絲를 침지시켜 表面에 라텍스의 附着·風乾을 반복하여 膜

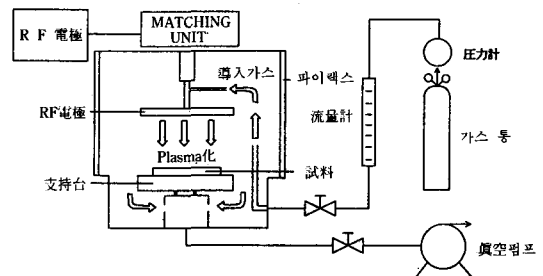


그림 2. 低溫 plasma 處理裝置의 概略圖.

表 1. Plasma 處理時間과 接觸角

시료명	사용가스	처리시간(sec)	접촉각(θ)	시료명	사용가스	처리시간(sec)	접촉각(θ)
폴리에스테르	—	바탕시험	68.3	나일론	酸素	10	48.2
	窒素	10	38.3			30	44.8
		30	40.6			60	43.8
		60	44.3			180	41.1
		180	43.3			폴리에틸렌	—
		180	40.9	窒素	10	91.1	
	酸素	10	42.2		30	78.0	
		30	44.0		60	70.5	
		60	43.9		180	62.6	
		180	40.9		窒素	10	74.2
나일론		—	바탕시험	50.2		30	62.8
	窒素	10	41.4	60		65.6	
		30	42.8	180		61.7	
		60	42.6				
		180	40.7				

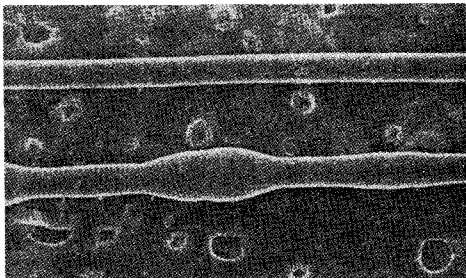


사진 1. 미처리 필라멘트사와 라텍스 固化 형상.

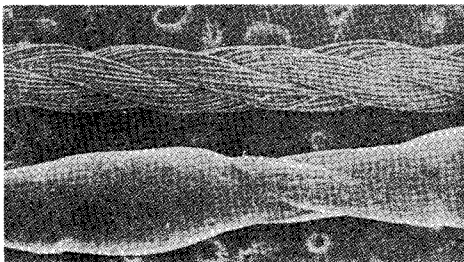


사진 2. 미처리 끈 필라멘트사와 라텍스 固化 형상.

두께를 조정한다. 이렇게 elastomer로 피복된 網絲의 表面 및 斷面(SEM 관찰)은 사진 1~6과 같다. 사진

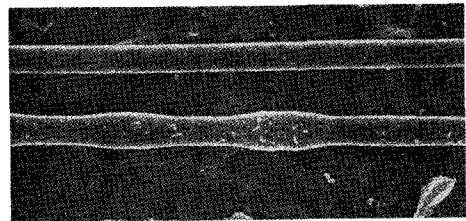


사진 3. Plasma처리 필라멘트사와 라텍스 固化 형상.

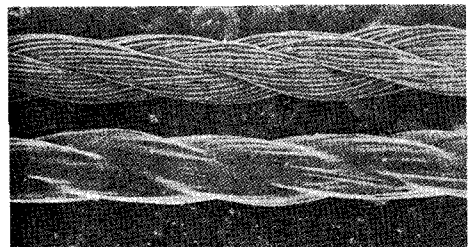


사진 4. Plasma처리 끈 필라멘트사와 라텍스 固化 형상.

1~4는 plasma 處理糸와 未處理糸의 表面 웨팅의 차이, 즉 처리糸의 표면이 라텍스의 表面張力으로 인한 덩어리가 생기지 않고 비교적 균등하게 피복됨을

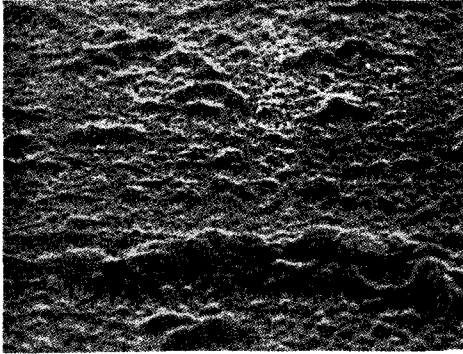


사진 5. 低溫 plasma처리 표면.



사진 6. 끈 필라멘트사와 라텍스 固化複合體斷面.

알 수 있다. 斷面은 사진 6에서 라텍스가 실의 내부까지 침투되어 있어 실 전체가 膜으로 피복되었음을 알 수 있다. (사진의 시료는 膜두께가 최대 0.4mm의 것임)

(2) 剝離強度

Plasma처리된 polyester film에 SBR 라텍스를 반복 塗布·乾燥시킨 시험편에서 plasma 처리시간과 박리 강도와와의 관계는 그림 3과 같다.

위에서 plasma처리시간이 길면 박리강도는 증가되지만 처리시의 電力이 낮으면 미처리시료보다 강도가 낮다. 따라서 처리전력과 시간을 크게 하면 미처리시료보다 강도가 크게 된다. 또 film의 表面에 스티렌을 plasma重合시키면 미처리시료나 O<sub>2</sub> plasma 처리시료의 박리강도 보다 월등한 큰 강도를 나타내어

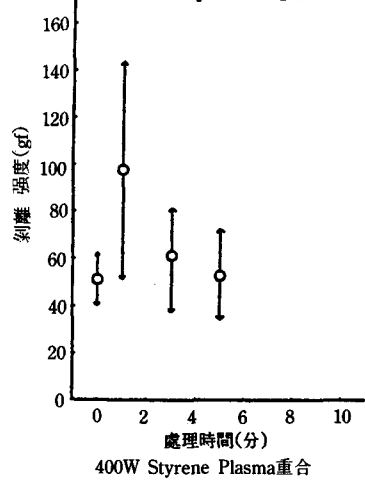
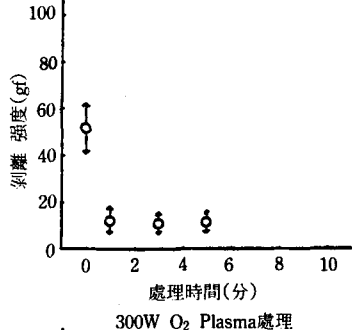
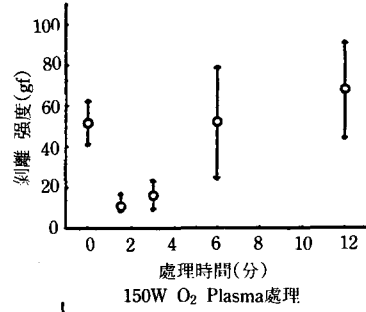
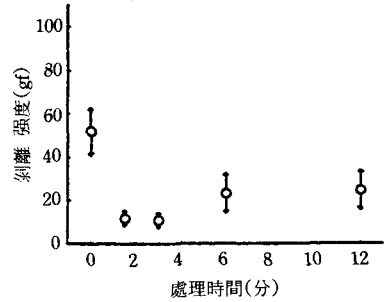


그림 3. Plasma처리와 박리강도.

plasma etching처리와는 다른 경향을 나타낸다. 스티렌 plasma 重合의 확인은 IR로 확인되며 처리시간이 길수록 重合은 더욱 진행된다.

(3) 複合體의 密度

海中에서 網의 形態安定性和 波長에 의한 흔들림을 알기 위한 方法으로 끈PE系와 SBR 라텍스의 반복적 피복과 그 밀도를 平衡式 壓力 比較法으로 측정함으로써 표 2의 원료 및 복합체의 밀도에서 처럼 라텍스에의 침지시간을 길게하면 밀도, 즉 elastomer의 부착량을 증가시킬 수 있다. 이것은 海中에서 形態安定性和 養殖時의 魚體의 損傷防止에도 효과적이다.

2.1.4 防汚性 評價

海中 침지방법으로 스테인레스製 防汚劑를 혼합한 elastomer를 피복시킨 網糸를 팽팽하게 上下로 고정시키고 海中 4m 아래로 메어달아서 附着生物의 固體數와 육안으로 판정하였다.(계속 침지평가가 중인것도 있다고 함) 또 고무板으로 만들어 침지후의 表面을 多光源分光測定計로 堆積物에 의한 色差變化로 防汚性效果를 판단하는 방법도 있다.

防汚性 評價에서 附着生物의 個數, 즉 外紅類, 造巢, 割穀類 등의 數를 평가기준으로 한 내용은 표 3과 같다. 특히 外紅類의 부착은 養殖網에는 큰 문제가 되므로 防汚性效果 판단에 아주 좋은 것이다. 결과적으로 천연성분의 것으로는 이소티안산알릴 등이 다소 효과가 인정되고 化合物로서는 黃化合物이 보다 효과적이다. 그러나 장기간 海中 침지된 시료에는 부착량에 큰 차이가 인정되지 않는다. 黃化合物에 있어서는 부착에 의한 密生度는 다른 시료에 비교하면 적다. 또 고무板에의 堆積附着量은 色差測

表 2. 密度값

측정시료	밀도(g/cm <sup>3</sup> )
PE	0.951
SBR	0.983
NR	0.912
SBR+PE 복합체(1회)	0.958
SBR+PE 복합체(2회)	0.961

表 3. 附着生物과 個體數

防汚劑名	침지기간	침지평가결과
黃化合物	1990. 1. 22 ~2. 13	外紅類 2
		造巢 1
		새우 4
		적은것
Eucalyptus oil A		外紅類 2
		造巢 1
		새우 -
		5
B A		外紅類 2
		造巢 2
		새우 4
		5
黃化合物	1990. 1. 13 ~2. 21	外紅類 1
		造巢 11
		割穀類 6
		적은것
Eucalyptus oil A		外紅類 13
		造巢 10
		割穀類 6
		1
B		外紅類 27
		造巢 12
		割穀類 1
黃化合物	1990. 1. 13 ~2. 21	外紅類 7
		造巢 1
		割穀類 5
Eucalyptus oil C		外紅類 13
		造巢 1
		割穀類 0
B		外紅類 11
		造巢 13
		割穀類 4
탄닌酸		外紅類 19
		造巢 3
		割穀類 4
이소티안산알릴		外紅類 10
		造巢 1
		割穀類 3
키토산		外紅類 14
		造巢 8
		割穀類 2
P E 原糸	1990. 1. 22 ~2. 21	外紅類 21
		造巢 2
		割穀類 4
S B R		外紅類 12
		造巢 4
		割穀類 12



劑, 산화방지제, 가황촉진제 등)로 효과적이면서도 가황에 지장이 없는 경우도 있다. 또한 blooming이 강한 防汚性附汚劑로 효과적인 파라핀, 수용성 젤라틴, CMC, 산화방지제인 아민系 및 페놀系化合物, 가황촉진제인 tetramethyl thiuram disulfide(TT)등도 있다. 또 表 7 및 8의 배합비로 2本물(254φ×406 m/m)에서 혼합하고 rheometer值 T90으로 熱press 加黃(2×100×270mm sheet)하였다.

2.2.2 防汚性 評價

加黃된 직사각형(또는 14×270mm)고무板을 海水 導入 pool(2.5×6m, 길이 1.5m, 해수 약 1ton/hr.)

의 水面下 30~30cm에 침지시켜 一定기간마다 육안 判定하고 최종적으로 무게를 측정하여 부착량을 구하는 방법과 또 一部는 대황(Ecklonia cara, 바닷말의 일종, 그림 4) 胞子를 種付시켜 별도의 濾過海水導入 pool에서 그 着生과 生長 정도를 관찰하는 방법과 防汚性이 良好한 것을 별도로 海洋(三重県の 5個灣에서)에서 직접 침지하는 방법으로서 평가한 것이며 附着物의 實體顯微鏡 및 透過型顯微鏡관찰의 병행은 물론 이다.

表 7 및 8의 배합비로 제조된 시료의 해수침지평가 (무게 측정법, 表 9)에서는

表 7. 配合表(1)

배합제	시료 No.											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
NR, RSS# 1	100		100	100	100	100	100	100	100			
아세톤 추출한 NR		100										
SBR 1502										100		
CR											100	
EPDM												100
NR 아세톤 추출물			16									
Paraffin								10				
CMC				80								
Gelatine					80							
酸化防止劑, BHT							4					
〃, 810NA							4					
스테아르 산	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	5	3
MgO											4	
加黃促進劑, D	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5				
〃, DM	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		1.5		
〃, CZ												2
〃, TT									4	0.2		1
〃, TRA												1
〃, 22											0.5	
黃	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		0.5

註: D: diphenyl guanidine  
 DY: dibenzothiazyl disulfide  
 CZ: N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide  
 TRA: di-pentamethylene thiuram tetrasulfide  
 22: 2-mercaptoimidazoline

表 8. 配合表(2)

시료 No. 배합제	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
EPDM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100				
C-NBR												100	100	100	100
스테아르산	1														
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5				
Gelatine										80	80			80	80
酸化防止劑, 8IONA		4						2	8		4		4		4
〃, G1			4												
〃, DNPD				4											
防汚劑, ZINEB					4										
加黃促進劑, PZ							4								
〃, Cu-MDC						4									
〃, TS												0.5	0.5	0.5	0.5
〃, CZ	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
〃, TT	1	1	1	1	1	1		1	1	1	1				
〃, TRA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1				
加黃劑, S	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	1.5	1.5	1.5
補強劑, VN3	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20				
Diethylene glycohol	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2				
Paraffin oil	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2				
DOP												5	5	5	5

註 : TS : Tetramethyl thiuram monosulfide

UN3 : 含水珪酸

DOP : Di-octyl Phthalate



그림 4. 대황(成體는 1~2m).

① 침지 1주일때는 시료 No. 1~3, 7, 8, 13 및 14가 비교적 부착량이 많았고

② elastomer중에는 NR>CR>SBR>EPDM의 순으로 부착량이 적고

③ NR에 대한 각종 첨가제의 첨가효과는 No. 6이 가장 적고 No. 4, 5 및 9는 양호하다.

④ 부착물은 珪藻類가 주이며

⑤ 침지 4週때는 어느것에나 다소의 부착이 관찰되지만 10, 11>9>12>6의 順으로 적다. 이 중에서 No. 9는 農藥으로도 이용되는 것이므로 주의하여야 한다.

또 이상의 결과에 따라 elastomer는 EPDM, C-



表 9. 防汚性 시험시료(表 7의 融合表)의 海水導入 pool 침지 결과

시	료	7日째 부착상태	4週째부착 상태	(mg/cm <sup>2</sup> )
No. 1.	NR 순고무 배합	++++	+++++	40
No. 2.	NR 아세톤 추출	++++	+++++	42
No. 3.	NR 아세톤 추출물 첨가	++++	+++++	55
No. 4.	NR CMC 배합	++	+++++	31
No. 5.	NR 젤라틴 배합	++	+++++	34
No. 6.	NR 酸防, 810NA 배합	+	++++	11
No. 7.	NR /, BHT /	++++	+++++	48
No. 8.	NR 파라핀 배합	++++	+++++	50
No. 9.	NR TT 加黃	+++	+++++	18
No. 10.	SBR	+++	+++++	32
No. 11.	CR	+++	+++++	43
No. 12.	EPDM	++-	+++++	15
No. 13.	NR RSS#1·生고무	++++	+++++	29
No. 14.	Teflon 樹脂 Sheet	++++	+++++	35

침지시간 : 1989年 10月~11月

NBR(고강도폼)로하고 각종 防汚劑로 고무용 산화방지제 등 각종 첨가제의 영향을 검토한 결과는 해수 침지 10일째는 No. 24(젤라틴 배합)와 C-NBR계에서는 부착량이 많고, 첨가제로는 PZ>810NA>Cu-MDC>ZINEB의 순으로 부착량이 적다. 40일째는 No. 23(810NA 8부 배합)이 가장 적고 Cu-MDC>ZINEB>810NA의 순이다(表 10).

또 海洋貝類나 海藻類의 공체를 種付시키는 方法도 있으나 種付時期가 적당하지 못해 대황胞子를 表 7로 가황시킨 고무板에 種付시켜 濾過海水導入槽中에 靜値(7.5個月間(10月~翌年5月))시켜 生長상태를 관찰한 결과에서는 表 11에서 처럼 No. 8 및 13에는 많고 No. 14에는 同等하나 나머지는 극히 적다. 그 중에서도 No. 5, 6, 및 9는 전혀 生長이 없어 대황에 대한 防汚效果는 높다. 여기서 No. 4 및 5는 수용성이라 種付 후 胞子가 첨가물과 함께 脫落된 것으로 추정하고 있다. 참고로 대황은 다시마科의 해양식물로서 低潮線부근에서 漸深帶(5~10m)에 이르기까지 岩 위에 生育하며 높이 1~2m로 자라고 大群落을 이루는 藻類이다.

또 이상에서 防汚性이 양호하다고 판단된 것을 實際

바다에 침지한 결과는 表 12와 같다. 부착물은 번식성이 강한 外紅類가 주었다.(兵庫縣海에서는 珪藻類가 主였음)

### 2.3 防汚性을 부여한 高強度·高彈性 Elastomer 複合體

#### 2.3.1 사용재료 및 表面處理

섬유는 高強度의 aramid 섬유(고무용 Kevlar-19短纖維, 12μφ×5mm) 및 범용섬유인 polyester를 절단한 단섬유(20μφ×4mm)를, elastomer는 防汚性 시험 결과 양호한 EPDM, NR, C-NBR을 선정하여 통상 사용하는 시판 고무 배합약품을 사용하였으며 섬유의 表面處理는 polyester 단섬유를 plasma 처리장치(그림 2의 SAMUKOLNDA NATIONAL 短纖維製 PD刑)로 N<sub>2</sub> plasma처리하였으며 처리조건은 N<sub>2</sub> 流量 40ml/min, RF出力 30W, 壓力 66.7Pa, 전극의 간격 30mm, 처리 시간은 1~12分으로 한 것이다.

#### 2.3.2 複合體의 製造

섬유와 고무의 複合化는 높은 剪斷力이 필요하므로 맨버리믹서(1.11)와 高剪斷 맨버리믹서(0.51)에서 냉각시키면서 2.5分間 混練을 반복·間歇的으로 하여

表 10. 防汚性 시험시료(表 8의 融合表)의 海水導入 pool 침지 결과

시료(14mm폭)	첨가제 등	10일째의 부착상태	40일째의 부착상태
No. 15	EPDM	++	+++++++
No. 16	EPDM, 酸化防止劑, 810NA, 4	++	++++
No. 17	〃, 〃, G1	+++	+++++++
No. 18	〃, 〃, DNPD	++	+++++++
No. 19	〃, 防汚性 ZINEB	+	+++++
No. 20	〃, 加黃促進劑, Cu-MDC	+	+++++
No. 21	〃, 〃, PZ	++	+++++
No. 22	〃, 酸化防止劑, 810NA, 2	++	+++++++
No. 23	〃, 〃, 810NA, 8	++	++++
No. 24	〃, 젤라틴	++++	+++++++
No. 25	〃, 젤라틴 80+810NA	++	+++++
No. 26	C-NBR	++++	+++++++
No. 27	〃, 810NA	++++	+++++++
No. 28	〃, 젤라틴 80	++++	+++++++
No. 29	〃, 젤라틴 80+810NA	++++	上 同
No. 1	NR,	++++	+++++++
No. 5	〃, 젤라틴	++++	上 同
No. 6	〃, 810NA	++	++++

침지시간 : 1989. 12月~1990. 2月

表 11. 種付시킨 대황孢子的 着生·生長 結果

防汚性 시험 시료 (대황孢이를 種付한 것)	着生·生長 個體數(個)
No. 1-1 NR, 순고무 배합	1
No. 2-1 NR, 아세톤 추출	1
No. 3-1 NR, 아세톤 추출물 첨가	3
No. 4-1 NR, CMC 배합	1
No. 5-1 NR, 젤라틴 배합	0
No. 6-1 NR, 酸化防止劑, 810NA 배합	0
No. 7-1 NR, 〃, BHT 배합	1
No. 8-1 NR, 파라핀 배합	20
No. 9-1 NR, TT가황	0
No. 10-1 NR, SBR	3
No. 11-1 NR, CR	1
No. 12-1 NR, EPDM	1
No. 13-1 NR, RSS#1, 생고무	>20
No. 14-1 Teflon sheet	9

濾過海水導入 침지기간 : 7.5個月(1989. 10~1990. 5月)

表 12. 三重縣(5個所灣)에서 浸漬시험 결과(水面 下 2m)

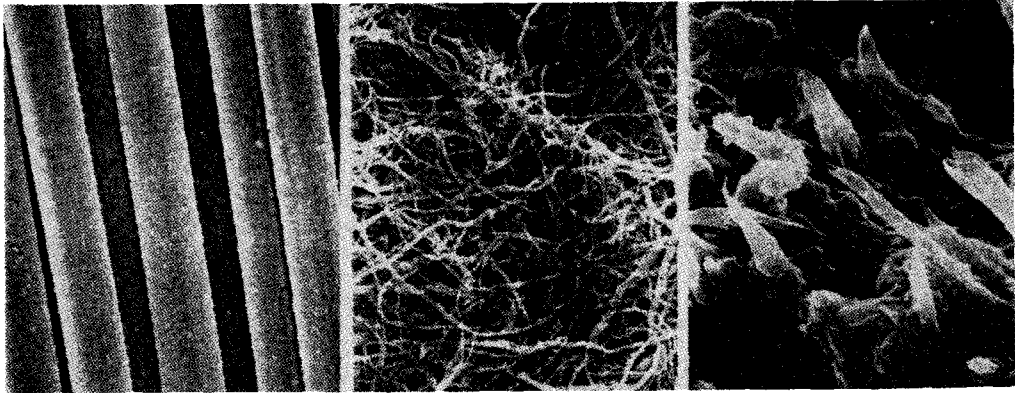
시료	外紅類 (個)	荊穀類 (個)	甲穀類 (構虫段)	Slime
No. 15	3	-	-	表面의 약 $\frac{1}{2}$
No. 16	1	-	-	〃 약 $\frac{1}{4}$
No. 17	6	-	-	〃 약 $\frac{1}{4}$
No. 18	1	-	-	〃 약 $\frac{1}{4}$
No. 19	-	-	-	〃 약 $\frac{1}{4}$
No. 20	-	-	-	
No. 21	1	-	-	〃 약 $\frac{1}{4}$
No. 1	1	-	-	
No. 6	-	-	-	〃 약 $\frac{1}{4}$
No. 26	8	1	-	〃 약 $\frac{2}{3}$

침지기간 : 1989年 1月~2月로 20일째의 자료임.

배합물의 온도가上昇하므로서 gel化되는 것을 막았다. 가황제는 맨 나중에 롤에서 첨가하고 熱press에서  $T_{90}$ 으로 2m/m두께의 판상으로 가황하였다.

고무의 탄성을 활용한 高強度·高彈性 elastomer 複合體 製造는 수년전부터 aramid短纖維強化NBR

複合體가 研究된바 高剪短下에서 NBR와 aramid단섬유를 混練하면 aramid섬유가 fibril化(解纖) (사진 7)되고 低伸張에서 高強度·高彈性率의 elastomer複合體가 된다(그림 5). 그러나 NBR은 防汚性이 良好하지 못하다.



(a) 混練前 aramid 纖維 10μ (b) 混練에 의한 fibril化 1μ (c) 引張破斷面의 擴大寫眞

사진 7. 고무(NBR)에 aramid 단섬유를 혼합할 때의 狀態變化.

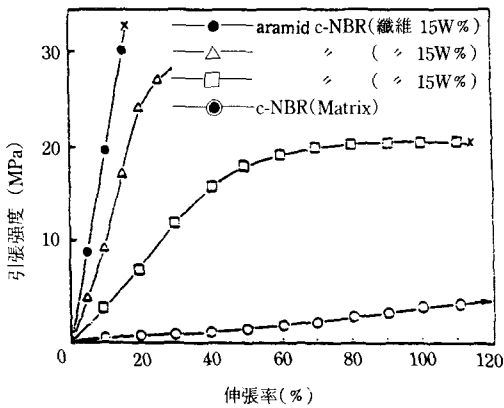


그림 5. Aramid短纖維 強化 複合體의 S-S곡선.

(1) NR/aramid短纖維의 複合化

NR와 aramid단섬유 8vol. %를 高剪短下에서 混練할 때 混練時間과 引張強度와는 그림 6과 같다. NR (SP 8.2)은 C-NBR(SP 9.6)에 비하면 無極性인고로 분자응집력이 적고 高剪斷下에서도 aramid섬유에 剪斷力을 加하기 어렵기 때문에 섬유 분산이나 fibril

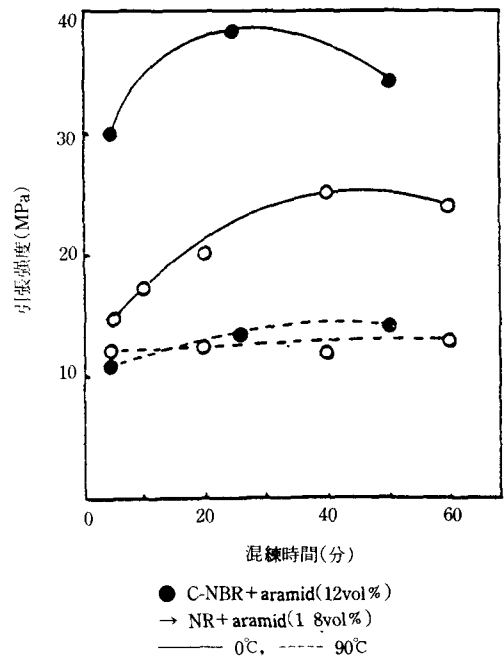


그림 6. Elastomer-aramid단섬유의 혼합시간과 引張特性.

화에 장시간이 요구되며 최고의 인장강도를 얻는데는 40分 정도의 혼련이 요구된다.

이와같은 混練課程은 섬유의 분산이나 fibril化만이 아니고 동시에 matrix인 고무의 혼련 및 분해에 의한 저분자량화와 일부의 가교, 섬유와 고무분자와의 결합등이 복합적으로 일어나므로 아주 복잡하다.

NR과 aramid섬유복합체의 혼련에 의한 fibril化의 진행과정을 가황체의 인장파단면(사진 8)을 보면 혼련시간에 따라 fibril化가 진행되며 가는것은 수  $\mu$ 이

하의 것도 있다.

또 그림 7의 S-S곡선에서와 같이 NR에 aramid섬유를 배합하므로서 低伸張 영역에서 高彈性率로 強度 250MPa까지의 섬유강화 elastomer 복합체를 제조할 수 있는 것이다.

(2) EPDM/aramid 단섬유의 복합화

防汚성이 가장 良好한 EPDM은 SP값이 NR과 거의 비슷하지만 混練舉動은 전혀 다르고 粉末化가 용이하며 剪斷을 加하기 어려운 elastomer이다. 그러나

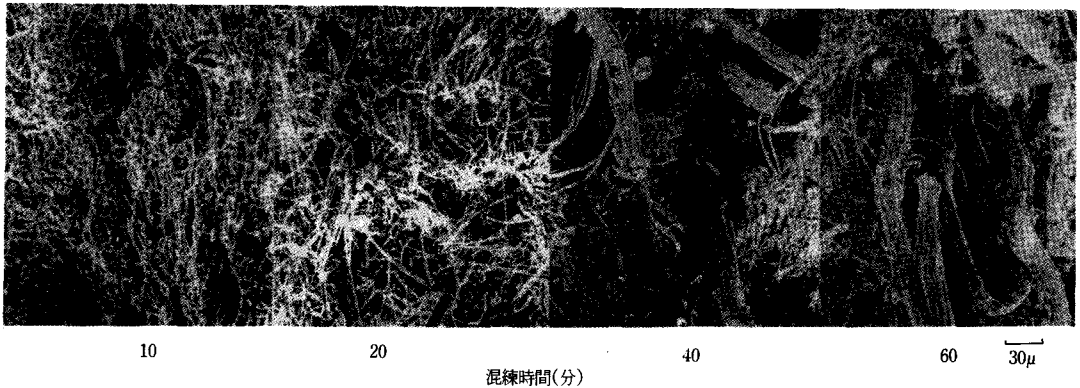


사진 8. Aramid 단섬유를 NR에 배합할 때 혼련시간의 영향(가황체 인장파단면의 SEM사진).

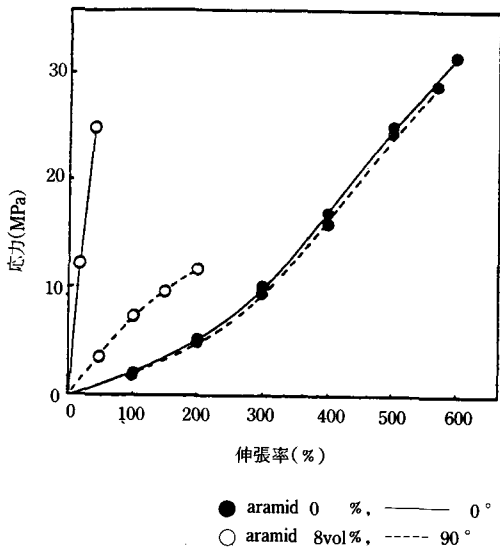


그림 7. NR/aramid 단섬유 복합체의 S-S곡선 (40分 혼련물).

적당한 혼련 조건을 설정하여 40分정도 혼련하면 인장강도 14MPa정도의 EPDM/aramid 단섬유 복합체를 제조할 수 있다(그림 8)

(3) C-NBR/Polyester 纖維의 複合化

Polyester 섬유는 aramid 섬유와는 달리 fibril 구조가 아니므로 高剪斷下에서 混練하여도 fibril化되지 않으므로 表面未處理 상태로는 補強效果가 없다. 따라서 plasma처리를 하거나 表面을 親水化하여 極性 polymer와의 親和性을 부여하여야 한다.

Polyester단섬유를 질소 plasma 처리(사진 9)하여 極성이 높은 C-NBR에 첨가한 複合體의 引張極性(그림 9)은 未處理에 比해 處理하므로서 보강효과가 인정된다. 그러나 polymer와 섬유와의 相互作用을 引張破斷面의 SEM사진(사진 10)에서 알 수 있듯이 界面의 接着力이 부족하여 aramid섬유보다 못한것으

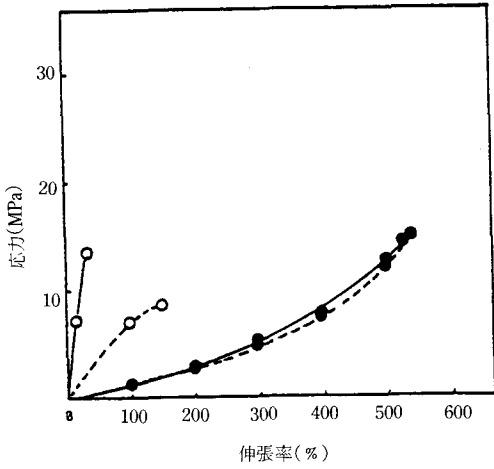


그림 8. EPDM/aramid 단섬유 복합체의 S-S곡선 (40分 混練物).

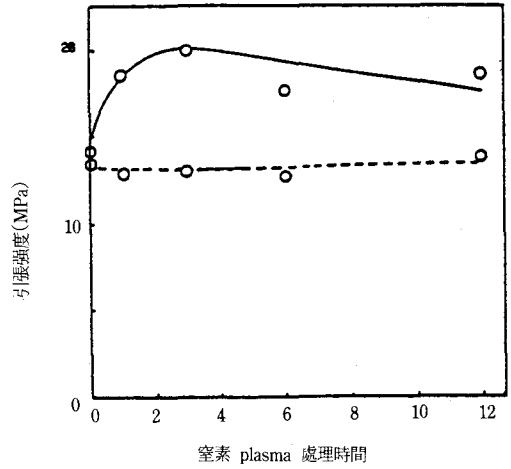
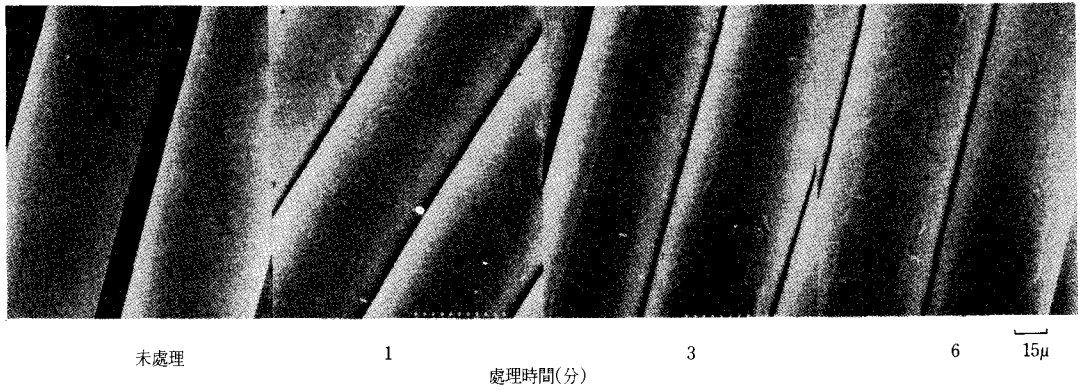
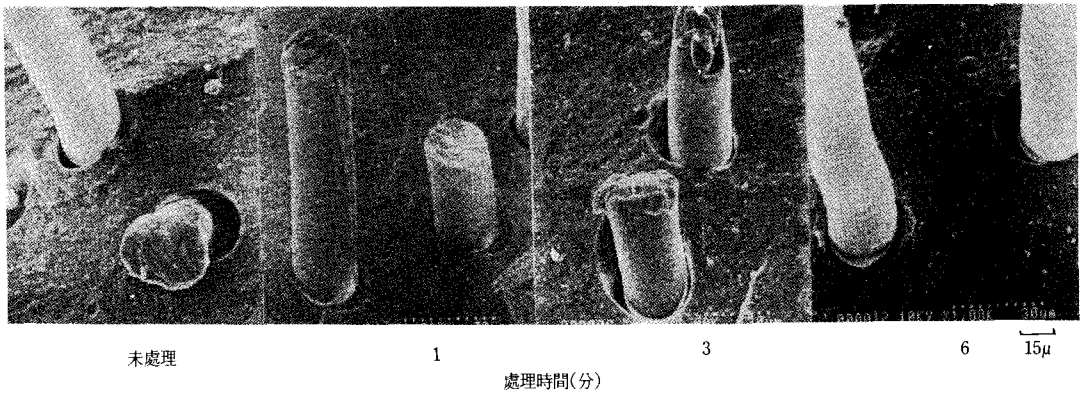


그림 9. Polyester 短纖維의 plasma 處理時間과 C-NBR 融合物의 引張強度.



(處理條件: 出力 30W, N<sub>2</sub> 流量 40ml/min, 壓力 66, 7Pa, 電極間距離 30mm)

사진 9. Polyester 纖維의 plasma 처리 表面의 SEM像.



(處理條件: 出力 30W, N<sub>2</sub> 流量 40ml/min, 壓力 66, 7Pa, 電極間距離 30mm)

사진 10. Plasma 處理된 polyester 短纖維와 C-NBR 複合體의 引張破斷面의 SEM像.

로 추정된다.

### 3. 맺 음

防汚性 라텍스 被覆 纖維複合體 開發에서는

① Polyester등의 film에 plasma처리로 接觸角이 적어져서 웨팅이 改善되므로 elastomer와의 接着성이 커진다.

② 酸素 plasma 處理時의 最適條件은 200W 前後가 좋다. 또 styrene의 plasma 重合에서는 150W 處理時에도 접착강도가 커서 측정할 수 없지만 酸素 plasma 處理보다 큰 효과가 인정된다.

③ NR 라텍스보다 SBR 라텍스에 防汚劑를 배합하는 편이 作業도 간단하고 열처리 건조도 不必要하므로 熱不安定한 防汚劑도 사용할 수 있어 그 사용 범위가 확대 가능하다. 또 複合時 粘度의 經時變化도 적고 網糸에 被覆時 防汚劑효과도 인정된다.

④ 冬節(1~3月)과 附着生物이 많은 夏節(7~8月)에 있어서의 침지시험을 거듭해도 같은 生物附着狀況으로 防汚性효과가 인정된다.

防汚性 elastomer 開發에서는

⑤ 고무로는 EPDM(NR도 비교적 良好함)이 좋고 防汚劑로서는 酸化防止劑 810NA와 加黃促進劑 Cu-MDC, PZ 등이 좋다.

⑥ 그러나 防汚性評價에서 침지시간이 짧고 冬節이었으므로 좀더 장기적 평가가 요구된다.

防汚性を 부여한 高强度·高彈性 elastomer 複合體 開發에서는

⑦ 고무로는 EPDM, NR, C-NBR가 좋고 纖維로서는 aramid 纖維, polyester纖維 어느것이나 적절한 處理로서 低伸張領域에서 高彈性和 補強효과가 인정된다.

⑧ 따라서 防汚性 高强度·高彈性 elastomer 複合體로는 ⑥의 防汚劑를 ⑧의 複合體에 融合하므로써 複合體製造가 가능하다

이상으로 海洋牧場, 海洋施設用 資材開發에 도움되기를 바라면서 海洋産業用 防汚性 elastomer複合體의 기초·응용 연구개발 방향과 내용 및 결과를 요구하여 평가하였다. 日本에서 研修中